

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Бабинцев Илья Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ
И РЕЛАКСАЦИИ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ
МИЦЕЛЛ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ БЕККЕРА-ДЁРИНГА

Специальность 01.04.02 — теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель —
доктор физико-математических
наук, профессор Аджемян Л.Ц.

Санкт-Петербург

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1 Кинетическое уравнение мицеллообразования и термодинамические модели агрегативного равновесия	8
1.1 Сферические агрегаты	12
1.2 Цилиндрические агрегаты	14
1.3 Сосуществующие устойчивые сферические и цилиндрические агрегаты	17
1.4 Линеаризованное уравнение Беккера-Дёринга	21
2 Формирование и релаксация сферических мицелл	24
2.1 Мицеллярная релаксация при малых отклонениях от равновесия	24
2.2 Мицеллярная релаксация и мицеллообразование, описываемые нелинейными дискретными уравнениями	33
2.2.1 Мицеллярная релаксация	33
2.2.2 Мицеллообразование	39
3 Формирование и релаксация цилиндрических мицелл	42
3.1 Релаксация при малых отклонениях от финального равновесия	42
3.2 Мицеллообразование и релаксация при больших отклонениях от равновесия	53
3.2.1 Релаксация при большом начальном избытке ПАВ в агрегатах	53
3.2.2 Мицеллообразование и релаксация при большом начальном избытке мономеров ПАВ	61
4 Агрегация и релаксация в растворах сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл	68
4.1 Характерные времена и характерные моды релаксации	69
4.2 Зависимость от полной концентрации ПАВ и сравнение с предсказаниями аналитической теории	72
4.2.1 Аналитическая кинетическая теория	73

4.2.2	Медленная релаксация	73
4.2.3	Быстрая релаксация	76
4.2.4	Переход между временами и модами быстрой релаксации	84
4.3	Мицеллообразование и релаксация при сильных начальных отклонениях от равновесия	85
4.3.1	Мицеллообразование при нулевой начальной концентрации агрегатов с $n > 1$	86
4.3.2	Релаксация при большом начальном избытке мономеров	89
4.3.3	Релаксация при большом начальном избытке ПАВ в агрегатах	97
	Заключение	104
	Литература	105

Введение

Способность молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) собираться в устойчивые агрегаты – мицеллы при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), известна уже довольно давно. Мицеллярные системы вызывают большой интерес как с точки зрения огромного числа различных физико-химических и технологических приложений, так и из-за своеобразия самого механизма мицеллообразования. В частности, этот интерес связан с полиморфизмом мицелл – способностью молекул ПАВ образовывать агрегаты разной формы: сферической, цилиндрической, нитевидной. Одним из свойств мицеллярных систем, вытекающим непосредственно из строения молекул ПАВ, является солюбилизация, т.е. внедрение мало- или практически нерастворимых в данном растворителе веществ в мицеллы, что приводит к резкому увеличению эффективной растворимости этих веществ в мицеллярных растворах. Например, бензол, гептан, керосин, минеральные масла "псевдорастворяются" в водных растворах ПАВ при концентрации выше ККМ. Применение свойства солюбилизации - это эмульсионная полимеризация, изготовление пищевых продуктов, получение фармацевтических препаратов и т.д.

Следует сказать несколько слов о биологическом значении мицеллообразования. Биологические мембраны - сложные бислои с гидрофобным ядром и гидрофильным окружением, формирующиеся в мицеллярных системах при высоких концентрациях ПАВ. Биологическая активность и специфичность многих биохимических процессов требует соответствующей структурной организации. Агрегация обеспечивает один из уровней организации молекул, причем эта агрегация обратима.

Существует мицеллярный катализ, т.е. проведение синтеза в мицеллах в растворах ПАВ выше ККМ. Правильный выбор ПАВ может обеспечить увеличение скорости реакции от пяти- до тысячекратной по сравнению с реакциями без мицелл.

Одно из основных применений ПАВ - использование их в качестве моющих средств, называемых детергентами. Моющее действие - это способность растворов моющих веществ удалять прилипшие к поверхности частицы загрязнений и переводить их за счет солюбилизации во взвешенное состояние [1]. Обычные загрязнения - это масляные продукты с частицами пыли,

копоти и т.д.

Таким образом, теоретическое описание процесса релаксации мицеллярных систем является важной задачей с точки зрения теории и практических применений.

Изучение мицеллообразования отметило в 2013 году столетний юбилей с момента открытия сферических мицелл МакБайном в 1913 году [2]. Основы кинетической теории мицеллообразования и релаксации в мицеллярных растворах были заложены в работах Анианссона и Валля [3, 4] Алмгрена и др. [5], Кальвайта [6] и Тойбнера [7]. Современный обзор теоретических и экспериментальных работ по теме релаксации мицеллярных растворов представлен в книге Заны [8]. В работах [9–18] кинетическая теория мицеллообразования была значительно расширена, систематизирована и представлена в терминах теории нуклеации на основе континуального уравнения Беккера-Дёринга. Также разработкой кинетической теории мицеллообразования и релаксации с точки зрения аналитического подхода и численного моделирования занимались Гринин и Гребенков [19], Мохан и Копелевич [20], Хаджииванова и Диамант [21–23], Старов и др. [24] и Гриффитс и др. [25].

Со времен работ Аниансона общий подход к релаксации в мицеллярных системах предполагает существование процессов двух временных масштабов, представляющих собой стадии быстрой и медленной релаксации. На стадии быстрой релаксации происходит обмен веществом между мицеллами посредством мономеров, без изменения полного числа мицелл. На этой стадии изменяются концентрация мономеров и размеры мицелл. В конце стадии быстрой релаксации в системе устанавливается квазиравновесное распределение, определенное по-разному в разных областях пространства чисел агрегации: одно в предмицеллярной области, другое в мицеллярной. На стадии медленной релаксации происходит изменение концентрации мономеров, благодаря полному распаду некоторых мицелл или образованию новых, а также перераспределение вещества между мицеллами. В конце стадии медленной релаксации устанавливается общее равновесное распределение.

Образование мицелл происходит как за счет молекулярного механизма – присоединения и испускания отдельных мономеров агрегатами, так и за счет слияния и распада агрегатов [26, 27]. В настоящее время нет экспериментальных свидетельств, показывающих, что механизм со слиянием и распадом агрегатов [28–32] важен, по крайней мере, при не очень больших концентрациях ПАВ. Молекулярному механизму было посвящено значительное число работ, однако, существуют некоторые принципиальные вопросы, которые нужно прояснить. Самые главные вопросы: как меняются на разных временных масштабах концентрации агрегатов с различными числами агрегации и какова их зависимость от брутто-концентрации ПАВ. В

работах [3–14, 17, 18, 21–23] рассматривались только заключительные стадии быстрой и медленной релаксации, на которых отклонения от равновесного распределения малы. Эти стадии описываются линеаризованным кинетическим уравнением Беккера-Дёринга для функции распределения агрегатов по числу агрегации. При сильных отклонениях от равновесия линеаризация не применима. Задача описания сильных отклонений на стадиях быстрой и медленной релаксаций была аналитически решена в работах [15] и [16], соответственно. Эта проблема также рассматривалась в работах [19] и [24]. Однако результаты, полученные в работах [15] и [16], еще не проверялись экспериментально или численно.

Сферические мицеллы представляют собой только один тип молекулярных агрегатов в растворах ПАВ, их равновесное распределение по числам агрегации настолько узко, что широко используется аппроксимация моно-размерных мицелл [33]. Другой тип молекулярной упаковки в агрегатах ПАВ при более высоких числах агрегации приводит к формированию цилиндрических мицелл, равновесное распределение по числам агрегации которых является широким и характеризуется длинным экспоненциальным хвостом [8, 33–36]. Благодаря полидисперсности цилиндрических агрегатов в общем кинетическом поведении мицеллярных систем появляются новые особенности, которые требуют глубокого анализа.

Аналитическая кинетическая теория мицеллообразования в растворах ПАВ с цилиндрическими мицеллами через пошаговый молекулярный механизм с присоединением-испусканием отдельных молекул ПАВ была ранее рассмотрена в [14, 16, 37–44]. При некоторых упрощениях этот анализ показал существование иерархической системы специфических времен быстрой и медленной релаксаций для систем с цилиндрическими мицеллами и дал формулы для этих времен. Однако, результаты аналитической теории до сих пор не имеют экспериментального подтверждения или проверки с помощью прямых вычислений на основе более общего численного подхода. Также до сих пор неясно кинетическое поведение при условиях, близких к предмицеллярным состояниям, когда аналитическая теория неприменима.

В последнее десятилетие теоретическое кинетическое описание в рамках уравнений Беккера-Дёринга было расширено на растворы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами [14, 16, 39, 41, 44, 45]. Было показано, что полидисперсность цилиндрических агрегатов и переходы между сферическими и цилиндрическими агрегатами вносят новые особенности в кинетическое поведение мицеллярных систем на малых и больших временных масштабах. Однако, результаты аналитической теории ограничены областью концентраций, которые существенно превышают критическую концентрацию мицеллообразования, при которой появляются цилиндрические мицеллы.

Целью данной работы является теоретическое исследование процессов

релаксации и мицеллообразования в мицеллярных растворах неионных ПАВ на основе численного решения кинетических дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга. В рамках данного подхода ставились задачи рассмотреть и определить сравнительные характеристики трех видов систем при концентрациях, близких и превышающих критическую концентрацию мицеллообразования: мицеллярной системы только со сферическими мицеллами, мицеллярной системы только с цилиндрическими мицеллами, и мицеллярной системы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Более конкретно эти задачи могут быть сформулированы следующим образом:

1. Провести анализ линеаризованных дискретных уравнений Беккера-Дёринга и определить полный спектр всех характерных времен и соответствующих мод мицеллярной релаксации в зависимости от полной концентрации ПАВ.
2. Выполнить численное решение дискретных уравнений Беккера-Дёринга для случая произвольных сильных начальных отклонений от равновесного состояния, включая мицеллообразование из начального состояния молекулярного раствора .
3. Провести сравнение полученных результатов с предсказаниями аналитических теорий, которые дают в ограниченных случаях решения непрерывного кинетического уравнения Беккера-Дёринга [14, 16, 39, 41, 43, 44], и определить области применимости аналитических теорий.

Результаты работы были доложены на следующих международных конференциях:

1. The 8th Liquid Matter Conference (Wien, Austria, 2011),
2. Dubna International Advanced School of Theoretical Physics, XVIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications, (Dubna, Russia, 2012),
3. IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Россия, Москва, 2013),
4. II Всероссийский симпозиум по ПАВ (Россия, Москва, 2013)
5. 27th Conference of the European Colloid and Interface Society (Sofia, Bulgaria, 2013)
6. International Soft Matter Conference 2013 (Rome, Italy, 2013),

7. Dubna International Advanced School of Theoretical Physics, XVIIIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications, (Dubna, Russia, 2014)
8. 27th Conference of the European Colloid and Interface Society (Limassol, Cyprus, 2014)

Содержание диссертации структурировано следующим образом. В главе 1 сформулирован подход к проблеме описания кинетики мицеллярных систем на основе кинетических уравнений Беккера-Дёринга и термодинамических моделей мицеллярных равновесий.

В главе 2 рассматривается мицеллярная система, в которой присутствуют только сферические мицеллы. Представлены результаты численного расчета и проведено их сравнение с результатами аналитического расчета. Рассмотрены большие и малые отклонения от равновесия.

В главе 3 рассматривается мицеллярная система, в которой присутствуют только цилиндрические мицеллы. Представлены результаты численного расчета и проведено их сравнение с результатами аналитического расчета. Рассмотрены большие и малые отклонения от равновесия.

В главе 4 описывается мицеллярная система, в которой присутствуют сосуществующие сферические и цилиндрические мицеллы. Представлены результаты численного расчета и проведено их сравнение с результатами аналитического расчета. Рассмотрены большие и малые отклонения от равновесия.

В Заключении сформулированы выводы, выносимые на защиту.

Глава 1

Кинетическое уравнение мицеллообразования и термодинамические модели агрегативного равновесия

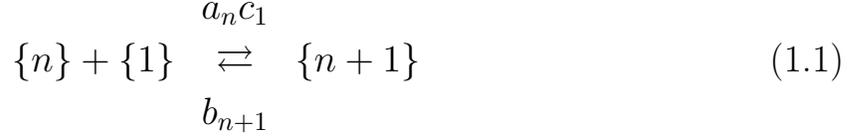
Особенностью молекулы ПАВ является наличие у нее гидрофильной и гидрофобной частей. При растворении в полярном растворителе при концентрациях ниже ККМ ПАВ в растворе находится в виде отдельных молекул. С увеличением концентрации молекулы ПАВ собираются в устойчивые сферические агрегаты. Как уже выше отмечалось, это состояние дает выигрыш в свободной энергии. С дальнейшим увеличением концентрации сферические мицеллы, принимая все новые и новые мономеры, приобретают форму эллипсоида, а затем форму цилиндра. Концентрацию, при которой появляются сферические мицеллы называют первой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ_1), а концентрацию, при которой появляются цилиндрические мицеллы – второй критической концентрацией мицеллообразования (ККМ_2). Объектом исследования диссертации являются как мицеллярные системы только со сферическими или только с цилиндрическими мицеллами, так и мицеллярные системы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами.

Предметом исследования являются процессы мицеллообразования и релаксации мицеллярных систем. Особый интерес представляет кинетика релаксационных процессов при сильных отклонениях от равновесия, то есть таких отклонениях, при которых линеаризация уравнения Беккера-Дёринга не дает удовлетворительных результатов.

Как уже выше отмечалось, в зависимости от концентрации и от геометрических параметров молекул ПАВ молекулярные агрегаты могут иметь разную форму. В этой работе будут рассматриваться агрегаты сферической

и цилиндрической формы.

В процессе релаксации мицеллярных растворов происходит присоединение и испускание молекулярными агрегатами отдельных молекул ПАВ. Соответствующие этим процессам переходы между агрегатами можно записать следующим образом:



Агрегаты ПАВ в дальнейшем будем называть n -мерами ПАВ, а отдельные молекулы – мономерами ПАВ. Обозначение $\{n\}$ соответствует агрегату с числом молекул n . Это число ниже будем называть числом агрегации. $a_n c_1$ – это число мономеров, присоединяемых конкретным агрегатом с числом агрегации n за единицу времени в единице объема раствора с концентрацией мономеров c_1 . Величина a_n имеет смысл вероятности или частоты встречи какого-то конкретного мономера и какого-то конкретного агрегата с числом агрегации n в единице объема за единицу времени. Величина b_{n+1} – вероятность или частота испускания мономера каким-то конкретным агрегатом с числом агрегации $n+1$ за единицу времени в единице объема. Величины a_n и b_n будем называть коэффициентами присоединения и испускания, соответственно. Они зависят от температуры и характеристик самого ПАВ и растворителя, но не зависят от концентраций мономеров или агрегатов.

Введем функцию c_n распределения агрегатов по числам агрегации. Распределение c_n задается набором концентраций n -меров и будет зависеть от времени t и числа агрегации n . С учетом сказанного изменение концентраций агрегатов во времени подчиняется следующему уравнению материального баланса:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -(J_n - J_{n-1}), \quad n = 2, 3, \dots, \quad (1.2)$$

где J_n – поток агрегатов по оси чисел агрегации из $\{n\}$ в $\{n+1\}$. С учетом (1.1) поток J_n может быть записан как:

$$J_n \equiv a_n c_1(t) c_n(t) - b_{n+1} c_{n+1}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3)$$

Отдельно рассмотрим случай для $n = 1$. Первое слагаемое в (1.3) имеет смысл полного числа актов слияния мономеров и агрегатов размера $\{n\}$ в единице объема за единицу времени. Произведение $c_1 c_n$ имеет смысл числа всевозможных сочетаний пар мономер-агрегат. В случае же соединения мономер-мономер число всевозможных сочетаний представляет собой выражение $c_1(c_1 - 1)/2$. При условии высокой концентрации ПАВ в растворе, то есть при $c_1 \gg 1$, пренебрегаем единицей во втором множителе. Получаем,

что

$$J_1 \equiv a_1 \frac{c_1^2(t)}{2} - b_2 c_2. \quad (1.4)$$

Уравнения (1.2) с учетом определения потоков (1.3)-(1.4) называют дискретными кинетическими уравнениями Беккера-Дёринга. Эти уравнения являются основой кинетического описания мицеллообразования и релаксации в мицеллярных растворах.

Уравнения (1.2), вообще говоря, представляют собой бесконечную систему уравнений. Для численного решения нам необходимо оборвать систему на некотором значении N . Пусть $\{N\}$ – это агрегат, который не может захватывать мономеры, т. е. агрегат максимального размера, тогда поток $J_N=0$, а уравнение (1.2) при $n = N$ примет вид

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = J_{N-1}. \quad (1.5)$$

Для замыкания системы (1.2), (1.5) необходимо еще одно уравнение, которое получается из закона сохранения ПАВ. Пусть C – полное количество ПАВ в единице объема системы (брутто-концентрация ПАВ). Тогда закон сохранения ПАВ можно представить в виде

$$C = c_1 + \sum_{n=2}^N n c_n. \quad (1.6)$$

Дифференцируя уравнение (1.6) по времени t и, подставляя в правую часть выражения (1.2) и (1.5), получим отдельное уравнение для концентрации мономеров ПАВ в виде

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -J_1 - \sum_{k=1}^{N-1} J_k. \quad (1.7)$$

При наступлении агрегативного равновесия все потоки при разных числах агрегации зануляются $J_n = 0$, $n = 1, 2, \dots$. Принимая во внимание, что скорости испускания мономеров b_n не зависят от концентраций c_n , и учитывая определение потоков (1.3), можно выразить скорости испускания мономеров b_n через коэффициенты a_n и равновесную функцию распределения \tilde{c}_n (равновесные величины будем обозначать символом " \sim ") следующим образом:

$$b_n = a_{n-1} \tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1} / \tilde{c}_n. \quad (1.8)$$

Таким образом, с учетом (1.8), при известном равновесном распределении агрегатов уравнения (1.2), (1.5) и (1.7) образуют замкнутую систему нелинейных уравнений Беккера-Дёринга:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N-1} a_i \left(c_1 c_i - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_i}{\tilde{c}_{i+1}} c_{i+1} \right), \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -a_2 \left(c_1 c_2 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2}{\tilde{c}_3} c_3 \right) + \frac{1}{2} a_1 \left(c_1^2 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} c_2 \right), \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n}{\partial t} = & -a_n \left(c_1 c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1} \right) + \\ & + a_{n-1} \left(c_1 c_{n-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} c_n \right), \quad n = 3, \dots, N-1, \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = a_{N-1} \left(c_1 c_{N-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} c_N \right). \quad (1.12)$$

Равновесная концентрация агрегатов \tilde{c}_n может быть выражена через равновесную концентрацию мономеров \tilde{c}_1 и безразмерную работу образования агрегатов W_n ("работу агрегации"), выраженную в энергетических единицах $k_B T$, где k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура раствора, в виде распределения Больцмана

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 \exp(-W_n). \quad (1.13)$$

Работа образования W_n зависит от концентрации мономеров и числа агрегации n . Удобно ввести работу образования \bar{W}_n , которая не зависит от концентрации мономеров c_1 в приближении идеального раствора, соотношением

$$W_n = \bar{W}_n - (n-1) \ln c_1. \quad (1.14)$$

Здесь предполагается, что концентрация мономеров измеряется в относительных единицах, и работы W_n и \bar{W}_n просто совпадают при $c_1 = 1$. С помощью (1.14) в равновесии соотношение (1.13) может быть записано в виде:

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1^n \exp(-\bar{W}_n). \quad (1.15)$$

В данной работе будут рассматриваться концентрации ПАВ равные и выше ККМ. Как уже отмечалось ранее, выделяют две критические концентрации ККМ₁ и ККМ₂. Первая соответствует образованию заметного количества сферических агрегатов, вторая - цилиндрических. Для определения критических концентраций введем степень мицеллизации следующим образом:

$$\alpha_j = \frac{\sum_{n \in M_j} n c_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n c_n}, \quad (1.16)$$

где M_0 , M_1 , M_2 – области докритических, сферических и цилиндрических агрегатов, соответственно, в пространстве чисел агрегации. Более точное определение этих областей будет дано ниже. Степень мицеллизации (1.16) показывает, какая доля ПАВ содержится в агрегатах определенного вида: сферических или цилиндрических. Будем считать, что критическая концентрация мицеллообразования – это такая концентрация ПАВ, при которой в равновесии степень мицеллизации равна 0.1. Другими словами, 10% ПАВ содержится в мицеллах. Соответственно при ККМ₁ степень мицеллизации сферических мицелл $\alpha_1 = 0.1$, а при ККМ₂ степень мицеллизации цилиндрических мицелл $\alpha_2 = 0.1$.

1.1 Сферические агрегаты

Рассмотрим раствор ПАВ в присутствии только сферических мицелл. Чтобы полностью сформулировать задачу, нам осталось определить работу образования \overline{W}_n , и коэффициенты присоединения a_n .

Для работы образования \overline{W}_n будем использовать капельную модель молекулярных агрегатов ПАВ [17, 33, 46]

$$\overline{W}_n = w_1(n-1)^{\frac{4}{3}} + \overline{w}_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.17)$$

Слагаемые $w_1(n-1)^{\frac{4}{3}}$, $\overline{w}_2(n-1)$, $w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}$ связаны, соответственно, с вкладом электрического отталкивания в двойном электрическом слое на поверхности агрегата, с гидрофобным эффектом погружения углеводородного хвоста внутрь агрегата и с поверхностным натяжением агрегата. Параметры w_1 , \overline{w}_2 , w_3 можно связать с тремя основными параметрами работы мицеллообразования \overline{W}_n , а именно: положением \overline{n}_s минимума, минимальным значением работы $\overline{W}_s \equiv \overline{W}_n|_{n=\overline{n}_s}$ и максимальным значением работы $\overline{W}_c \equiv \overline{W}_n|_{n=\overline{n}_c}$ при $n = \overline{n}_c$ (\overline{n}_c – критическое значения числа агрегации при $\tilde{c}_1 = 1$). Мы взяли следующие характерные значения этих параметров: $\overline{n}_s = 60$, $\overline{W}_s = 10$ и $\overline{W}_c = 20$, которые дают:

$$w_1 = 1.0112, \quad \overline{w}_2 = -8.2126, \quad w_3 = 17.305. \quad (1.18)$$

Заметим, что ККМ₁ достигается для указанных значениях параметров работы при $\tilde{c}_1 = 1.01$.

График работы \overline{W}_n как функции числа агрегации с соответствующими параметрами 1.18 представлен на рис. 1.1. Максимальное число агрегации $N = 120$ выбрано так, чтобы доля ПАВ в отброшенных мицеллах с $n > N$ была очень мала по сравнению с общим количеством ПАВ.

Для коэффициентов присоединения a_n будут рассмотрены два выражения. Как уже отмечалось, эти коэффициенты имеют смысл вероятности или

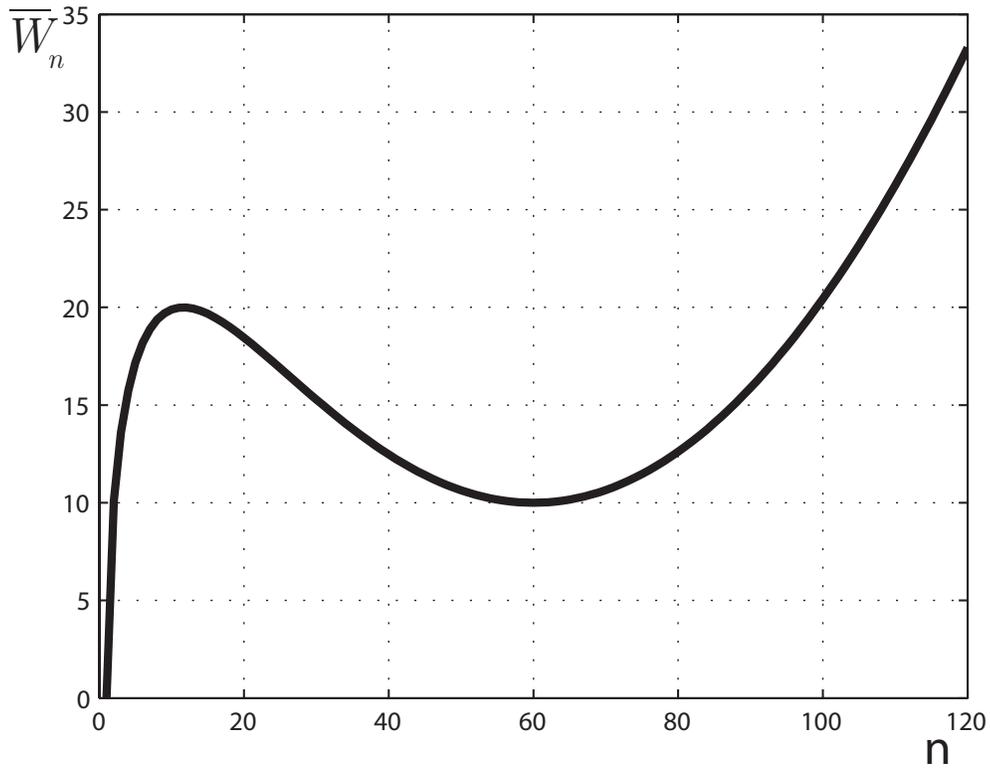


Рис. 1.1: Работа образования мицеллы, выраженная в единицах $k_B T$ как функция числа агрегации n .

частоты встречи или столкновения конкретного агрегата и конкретного мономера в растворе. В самом простом случае мы полагаем все коэффициенты постоянными и равными единице

$$a_n = 1. \quad (1.19)$$

На самом же деле, частота встречи мономера и агрегата будет зависеть от температуры раствора, вязкости растворителя и размеров самого агрегата и мономера. Будем считать, что и агрегат, и мономер имеют форму шара, причем объем шара пропорционален числу агрегации, то есть объем агрегата в n раз больше объема мономера. В такой модели более реалистичными будут коэффициенты, полученные из решения задачи о диффузионном блуждании двух сфер в растворе, [25, 47, 48]:

$$a_n = 4\pi(R_1 + R_n)(D_1 + D_n), \quad (1.20)$$

где R_n и D_n это радиус и коэффициент диффузии агрегата $\{n\}$ в растворе, соответственно. Для коэффициентов диффузии воспользуемся формулой Стокса-Эйнштейна:

$$D_n = \frac{k_B T}{6\pi R_n \eta}, \quad (1.21)$$

где η – коэффициент динамической вязкости среды. Капельная модель сферической мицеллы [17, 33, 46] предполагает

$$R_n = \left(\frac{3v_l}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}, \quad (1.22)$$

где v_l – объем, приходящийся на одну молекулу ПАВ в мицелле. Подставляя (1.22) и (1.21) в (1.20), получим

$$a_n = \frac{2k_B T (1 + n^{\frac{1}{3}})^2}{3\eta n^{\frac{1}{3}}}. \quad (1.23)$$

Применяя растяжение времени $t^* = \frac{2k_B T}{3\eta} t$, можно добиться, чтобы коэффициенты были безразмерными:

$$a_n = \frac{\left(1 + n^{\frac{1}{3}}\right)^2}{n^{\frac{1}{3}}}. \quad (1.24)$$

После растяжения "звездочки" опустим. Заметим, что при $n \gg 1$ коэффициенты $a_n \sim n^{\frac{1}{3}}$.

1.2 Цилиндрические агрегаты

В случае мицеллярной системы с цилиндрическими мицеллами будем использовать следующую модель для работы агрегации \overline{W}_n :

$$\overline{W}_n = \begin{cases} w_1(n-1)^{\frac{4}{3}} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}} & , 1 \leq n \leq n_0 \\ \frac{n-n_0}{\bar{n}_*-n_0} + \overline{W}_0 & , n > n_0 \end{cases} \quad (1.25)$$

Как видно из уравнения (1.25), работа \overline{W}_n для агрегатов с числами агрегации $n \leq n_0$ соответствует упрощенной капельной модели для сферических агрегатов [46, 49, 50], в то время как работа при $n > n_0$ соответствует линейной [41] модели для цилиндрических агрегатов. Параметры w_i ($i = 1, 2, 3$) и \bar{n}_* выбраны таким образом, чтобы обеспечить непрерывность функции \overline{W}_n и ее производной при числе агрегации $n = n_0$.

Графики двух работ агрегации \overline{W}_n как функции числа агрегации n , соответствующие уравнению (1.25) изображены на рис. 1.2. Для работы агрегации 1 мы ограничили предельно возможное число агрегации $N = 3000$ и использовали следующие параметры модели работы агрегации:

$$\begin{aligned} w_1 &= 0.11617, & w_2 &= -1.6205, & w_3 &= 5.8655, \\ \overline{W}_0 &= 10.0126, & n_0 &= 302.779, & \bar{n}_* &= 1002.779. \end{aligned} \quad (1.26)$$

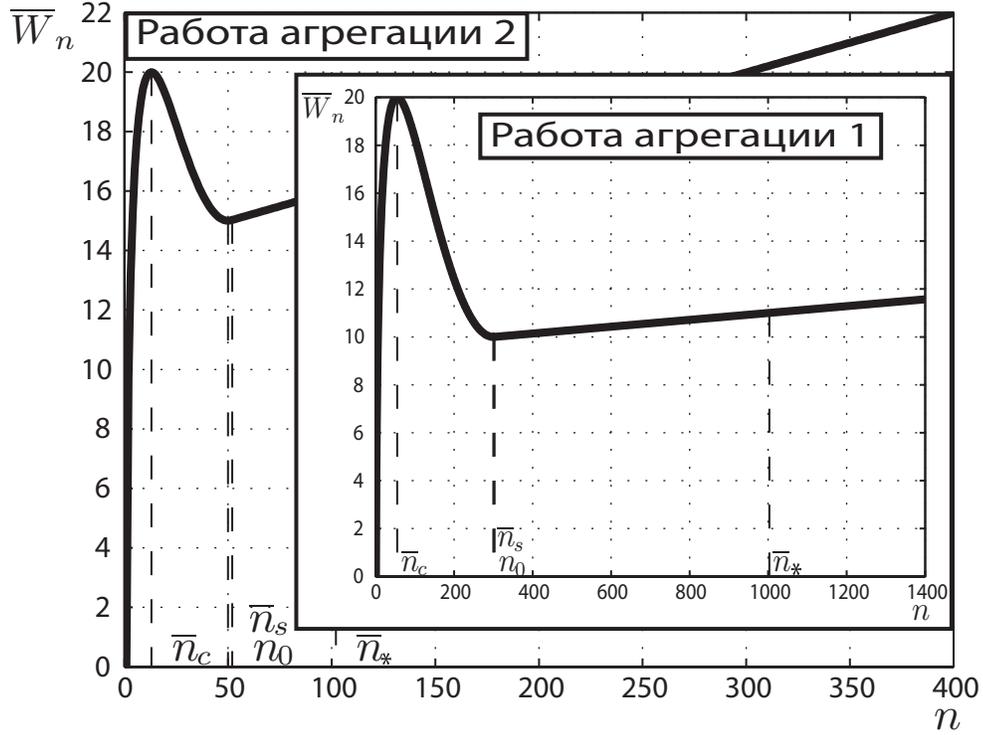


Рис. 1.2: Работа агрегации \bar{W}_n как функция числа агрегации n .

Эти значения обеспечивают, чтобы положения максимума и минимума работы \bar{W}_n в первом случае были равны $\bar{n}_c = 55$ и $\bar{n}_s = 300$, а значения максимума и минимума были равны $\bar{W}_c = 20$ и $\bar{W}_s = 10$. Для работы агрегации 2 на рис. 1.2, мы ограничились предельно возможным числом агрегации $N = 5500$ и использовали следующие значения параметров модели работы агрегации:

$$\begin{aligned} w_1 &= 0.98947, & w_2 &= -7.8538, & w_3 &= 16.61, \\ \bar{W}_0 &= 15.014, & n_0 &= 51.6226, & \bar{n}_* &= 101.6226. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Эти значения обеспечивают, чтобы положения максимума и минимума работы агрегации \bar{W}_n во втором случае были равны $\bar{n}_c = 15$ и $\bar{n}_s = 50$, а значения максимума и минимума работы были равны $\bar{W}_c = 20$ и $\bar{W}_s = 15$. Заметим, что значения $\bar{n}_c, \bar{n}_s, n_0, \bar{n}_*$ не зависят от концентрации мономеров в растворе, в то время как положения n_c, n_s максимума и минимума работы агрегации W_n и текущее среднее число агрегации $n_* \equiv \sum_{n=n_0}^N n c_n / \sum_{n=n_0}^N c_n$ цилиндрических мицелл зависят от текущего значения c_1 .

Две работы агрегации на рис. 1.2 отличаются в предсказании ККМ₂. Зависимость равновесной степени мицеллообразования α_2^{eq} от равновесной концентрации мономеров c_1 , вычисленная с помощью уравнений (1.15),(1.16) для двух работ агрегации (1.25) с параметрами (1.26) и (1.27), показана на рис. 1.3 кривыми "работа 1" и "работа 2". Как следует из рис. 1.3, в первом и во втором случае ККМ₂ достигаются при равновесной

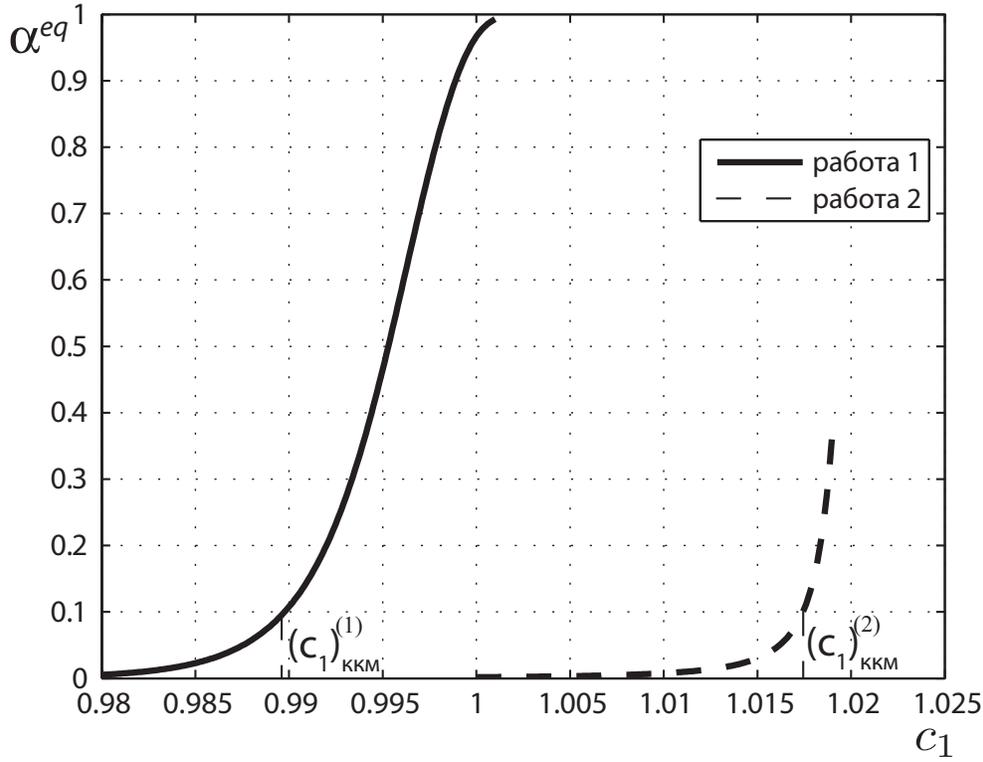


Рис. 1.3: Равновесная степень мицеллизации α^{eq} как функция равновесной концентрации мономеров c_1 для работы агрегации 1 и 2.

концентрации мономеров $(\tilde{c}_1)_{KKM_2}^{(1)} = 0.9896$ и $(\tilde{c}_1)_{KKM_2}^{(2)} = 1.0175$, соответственно. Эти различия будут важны при сравнении с аналитическими результатами.

Говоря, что в системе присутствуют только цилиндрические агрегаты, мы имеем в виду, что только цилиндрические агрегаты в рассматриваемом случае являются устойчивыми. Конечно же в системе присутствуют и малые сферические агрегаты, но они являются неустойчивыми, и их концентрация, а соответственно количество ПАВ, содержащегося в них, мало по сравнению с концентрацией цилиндрических агрегатов и количеством ПАВ, содержащимся в них.

Осталось определить коэффициенты присоединения a_n . Согласно модели работы \overline{W}_n в уравнении (1.25), модель коэффициентов a_n присоединения агрегат-мономер должна соответствовать модели коэффициентов для сферических агрегатов при числах агрегации $n \leq n_0$ и для цилиндрических агрегатов при $n > n_0$. Согласно Смолуховскому [48], можно предположить, что присоединение мономеров к агрегату при $n \leq n_0$ происходит со стационарной скоростью, контролируемой диффузией, тогда a_n при $n \leq n_0$ определяется формулой (1.24). При $n > n_0$ коэффициент диффузии для цилиндрических мицелл падает, другими словами падает их подвижность, и для вычисления a_n достаточно найти стационарный поток мономеров на

неподвижное цилиндрическое тело в полярных координатах. Этот поток будет пропорционален длине тела, которая пропорциональна числу агрегации, так как радиус этого тела фиксирован для цилиндрических мицелл [33]. Таким образом мы имеем $a_n \sim n$ при $n > n_0$. С учетом обоих предположений, мы будем использовать следующую непрерывную модель для коэффициентов присоединения a_n при произвольном n :

$$a_n = \frac{n^{\frac{1}{3}}(n + n_0)^{\frac{2}{3}}}{n_0} \quad (1.28)$$

Здесь мы объединили предельные случаи при $n \leq n_0$ и $n > n_0$ и включили специфический множитель в качестве масштаба величины a_n .

1.3 Сосуществующие устойчивые сферические и цилиндрические агрегаты

Для того, чтобы в равновесной системе сосуществовали сферические и цилиндрические мицеллы в окрестности и выше ККМ₂, работа агрегации W_n должна иметь два максимума в точках $n_c^{(1)}$ и $n_c^{(2)}$, два минимума в точках $n_s^{(1)}$ и $n_s^{(2)}$ и, медленно растущий, линейный хвост при больших n [16, 39, 41, 43, 44, 51, 52]. Очевидно, что $n_c^{(1)}$, $n_s^{(1)}$, $n_c^{(2)}$, $n_s^{(2)}$ зависят от концентрации мономеров ПАВ. Предполагая, что концентрация $c_1 = 1$ соответствует полной концентрации близкой к ККМ₂, мы можем предложить следующую модель работы агрегации \bar{W}_n :

$$\bar{W}_n = \begin{cases} w_1(n-1)^{4/3} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{2/3} & , 1 \leq n < \bar{n}_s^{(1)} \\ v_1(n - \bar{n}_s^{(1)})^4 + v_2(n - \bar{n}_s^{(1)})^3 + \\ + v_3(n - \bar{n}_s^{(1)})^2 + \bar{W}_s^{(1)} & , \bar{n}_s^{(1)} \leq n < \bar{n}_0 \\ \bar{k}(n - \bar{n}_0) + \bar{W}_0 & , n \geq \bar{n}_0 \end{cases} \quad (1.29)$$

где значения $\bar{n}_s^{(1)}$, $\bar{n}_s^{(2)}$ имеют тот же смысл, что и $n_s^{(1)}$ и $n_s^{(2)}$, но не зависят от концентрации c_1 , $\bar{W}_s^{(1)}$ – это значение первого минимума работы \bar{W}_n , $\bar{W}_0 \equiv \bar{W}_n |_{n=\bar{n}_0}$, \bar{n}_0 – это число агрегации, с которого начинается линейный рост работы агрегации. В уравнении (1.29) предполагается, что работа \bar{W}_n для агрегатов с числами агрегации $n \leq \bar{n}_s^{(1)}$ соответствует упрощенной капельной модели для сферических агрегатов [17, 33, 34, 49, 50, 53, 54] с максимумом при $\bar{n}_c^{(1)}$ и минимумом при $\bar{n}_s^{(1)}$, в то же время работа при $n > \bar{n}_0$ соответствует линейной модели [16, 29, 39, 41, 44, 45, 55] для цилиндрических агрегатов. В переходном (от сферических к цилиндрическим агрегатам) диапазоне чисел агрегации $\bar{n}_s^{(1)} \leq n \leq \bar{n}_0$ мы использовали полиномиальную интерполяцию с максимумом в $\bar{n}_c^{(2)}$ и двумя минимумами в $\bar{n}_s^{(1)}$

и $\bar{n}_s^{(2)}$. В качестве параметров работы \bar{W}_n мы взяли несколько характерных точек: положения $\bar{n}_s^{(1)}$ и $\bar{n}_s^{(2)}$ двух минимумов работы, значения $\bar{W}_s^{(1)}$, $\bar{W}_s^{(2)}$ этих минимумов, значения $\bar{W}_c^{(1)}$ и $\bar{W}_c^{(2)}$ ($\bar{W}_c^{(1)} > \bar{W}_c^{(2)}$) максимумов работы (но не положения этих максимумов). Эти шесть условий, определяют шесть параметров w_i и v_i ($i=1,2,3$), тогда как дополнительные два условия непрерывности функции \bar{W}_n и ее производной по числу агрегации n при $n = \bar{n}_0$ при фиксированном \bar{k} определяют \bar{n}_0 и \bar{W}_0 . Заметим, что выбор точки минимума $\bar{n}_s^{(1)}$ в качестве точки сшивания капельной и переходной моделей агрегатов удобен для нахождения параметров работы, но имеет существенный недостаток, так как не обеспечивает равенство вторых производных модельных функций для \bar{W}_n в минимуме и делает несимметричной потенциальную яму даже для малых отклонений от точки минимума. Однако, мы будем минимизировать эту асимметрию путем выбора наиболее подходящих значений параметров.

Чтобы расширить диапазон чисел агрегации и полных концентраций ПАВ для сравнения с результатами аналитической теории, мы будем рассматривать два набора параметров, определяющих две работы \bar{W}_n (работа 1 и работа 2). Для работы 1 выберем следующий набор параметров:

$$\begin{aligned} \bar{W}_c^{(1)} &= 15, & \bar{n}_s^{(1)} &= 100, & \bar{W}_s^{(1)} &= 5 \\ \bar{W}_c^{(2)} &= 14, & \bar{n}_s^{(2)} &= 300, & \bar{W}_s^{(2)} &= 9, & \bar{k} &= 0.01. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Тогда, параметры работы (1.29) равны

$$\begin{aligned} \bar{n}_c^{(1)} &= 16, & \bar{n}_c^{(2)} &= 211, & w_1 &= 0.4317, & w_2 &= -4.0955, \\ w_3 &= 9.9403, & v_1 &= 6.8358 \cdot 10^{-8}, & v_2 &= -2.8343 \cdot 10^{-5}, & & (1.31) \\ v_3 &= 3.0343 \cdot 10^{-3} & \bar{n}_0 &= 301 & \bar{W}_0 &= 9.0025. \end{aligned}$$

Для работы 2 возьмем следующий набор параметров:

$$\begin{aligned} \bar{W}_c^{(1)} &= 20, & \bar{n}_s^{(1)} &= 21, & \bar{W}_s^{(1)} &= 7 \\ \bar{W}_c^{(2)} &= 15, & \bar{n}_s^{(2)} &= 50, & \bar{W}_s^{(2)} &= 12, & \bar{k} &= 0.02. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Этот набор дает

$$\begin{aligned} \bar{n}_c^{(1)} &= 4, & \bar{n}_c^{(2)} &= 28, & w_1 &= 4.8007, & w_2 &= -26.762, \\ w_3 &= 38.222, & v_1 &= 1.1676 \cdot 10^{-4}, & v_2 &= -7.182 \cdot 10^{-3}, & & (1.33) \\ v_3 &= 0.11603 & \bar{n}_0 &= 50 & \bar{W}_0 &= 12. \end{aligned}$$

Детальное поведение работы 1 и работы 2 как функции числа агрегации n показано на рис. 1.4. Асимметрия каждой работы в окрестности минимума $n = \bar{n}_s^{(1)}$ мала. Заметим, что работа 1 и работа 2 определены на разных

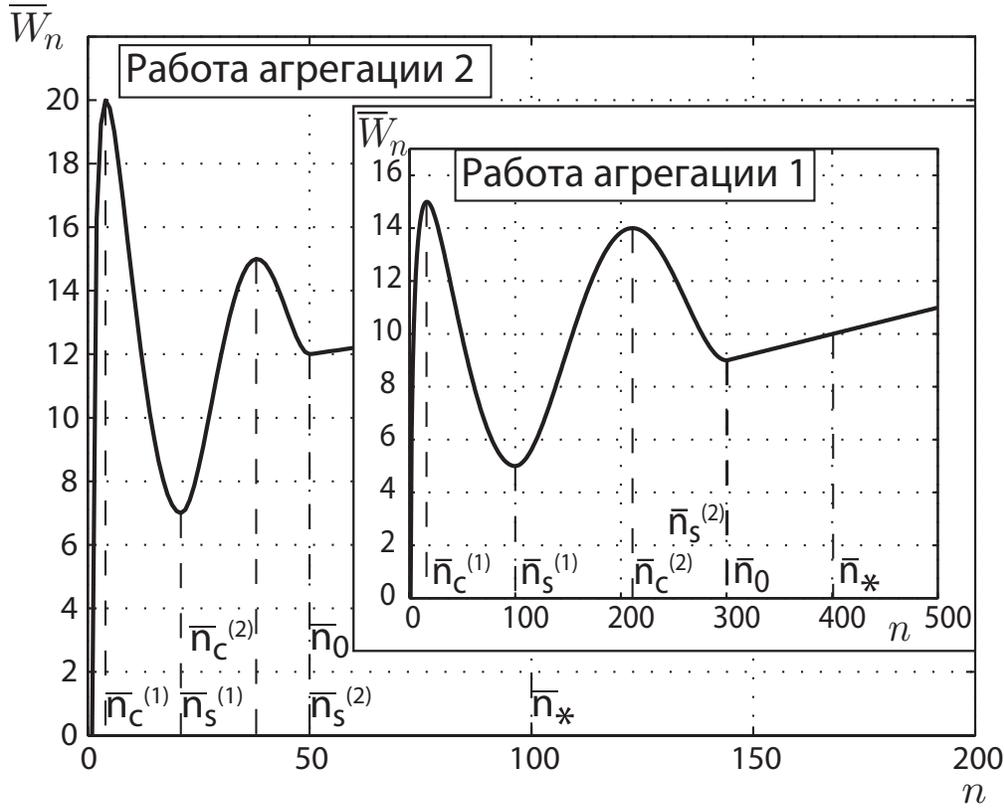


Рис. 1.4: Работа мицеллообразования \bar{W}_n как функция числа агрегации n .

интервалах чисел агрегации. Максимальное значение N числа агрегации для работы 1 равно $N^{(W_1)} = 3500$, а для работы 2 равно $N^{(W_2)} = 5000$.

Существенное различие между работой 1 и работой 2 заключается в том, что они отличаются в предсказании первой и второй критической концентрации (ККМ₁ и ККМ₂). Зависимости равновесных степеней мицеллизации α_1 и α_2 для сферических и цилиндрических мицелл от концентрации мономеров c_1 , вычисленные с помощью уравнения (1.16) для двух работ агрегации, показаны на рис. 1.5. Как следует из рис. 1.5, ККМ₁ и ККМ₂ достигаются при концентрациях мономеров $(c_1)_{\text{ККМ}_1}^{(1)} = 0.94385$, $(c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(1)} = 0.9977$ и $(c_1)_{\text{ККМ}_1}^{(2)} = 0.9965$, $(c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(2)} = 1.0091$ соответственно. Мы можем сделать заключение, что в случае работы 1 вклад сферических мицелл в полную степень мицеллизации при ККМ₂ в восемь раз больше, чем соответствующий вклад цилиндрических мицелл, в то время как в случае работы 2 оба вклада почти равны.

Уточним теперь использованное в определении степени мицеллизации (1.16) разбиение по областям. Будем считать, что докритическим агрегатам соответствует область $M_0 = [2, n_c^{(1)}]$, сферическим – область $M_1 = (n_c^{(1)}, n_c^{(2)})$ и цилиндрическим – область $M_2 = (n_c^{(2)}, N]$.

Важными кинетическими характеристиками процесса агрегации в мицеллярной системе являются коэффициенты присоединения мономер-

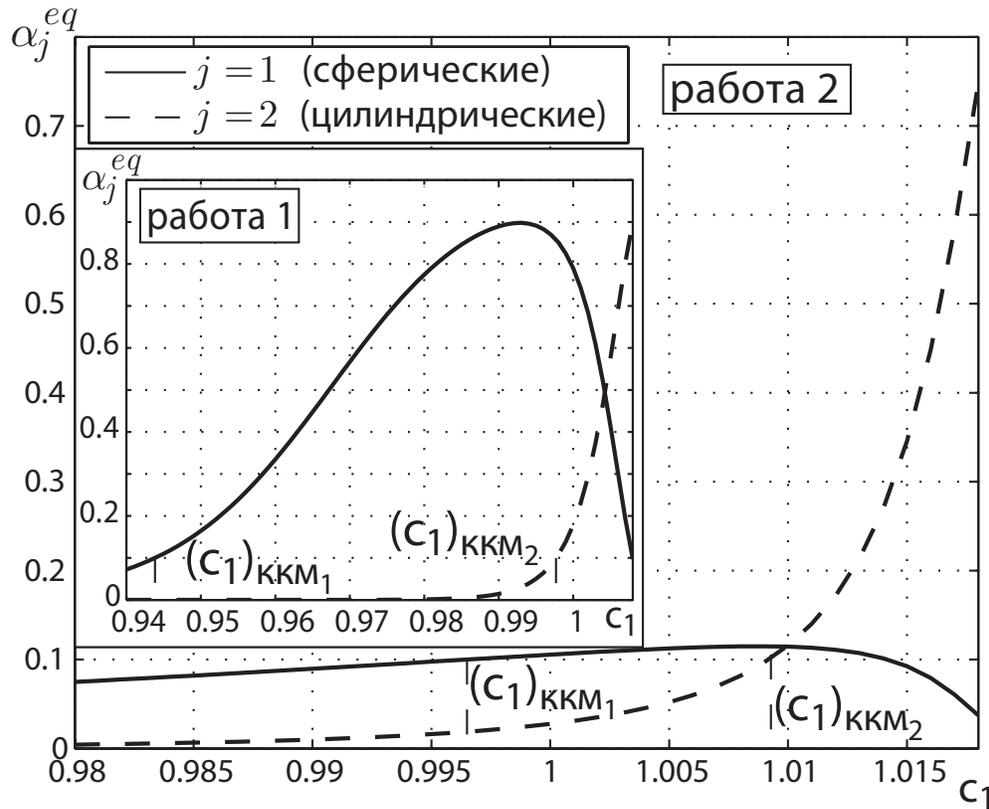


Рис. 1.5: Равновесная степень мицеллизации α_j^{eq} для сферических и цилиндрических мицелл как функция концентрации мономеров c_1 для работы 1 и работы 2.

агрегат a_n , определенные в зависимости от числа агрегации n . Модель для коэффициентов присоединения агрегат-мономер a_n должна соответствовать модели для работы агрегации \bar{W}_n в уравнении (1.29) и быть отличной для сферических агрегатов с числами агрегации $1 \leq n \leq n_s^{(1)}$, для переходных агрегатов с числами агрегации $n_s^{(1)} \leq n \leq \bar{n}_0$, и для цилиндрических агрегатов при $n > \bar{n}_0$. Учитывая стохастическое движение молекулярных агрегатов в растворе, подчиняющееся броуновской диффузионной кинетике [20, 48], можно предположить, что присоединение мономеров к сферическим агрегатам происходит со стационарной скоростью, определяемой диффузией. При $n \geq \bar{n}_0$ коэффициент диффузии для цилиндрических мицелл становится малым, тогда для вычисления a_n достаточно найти стационарный поток мономеров на неподвижный цилиндр. Принимая во внимание сказанное выше, будем использовать непрерывную модель для коэффициентов присоединения a_n , предложенную в предыдущем пункте для цилиндрических мицелл (1.28). Ясно, что коэффициенты присоединения a_n должны иметь размерность обратного времени. Представление величин a_n уравнением (1.28) означает, что ниже мы будем рассматривать безразмерное время.

1.4 Линеаризованное уравнение Беккера-Дёринга

При сравнении численного решения уравнений Беккера-Дёринга с экспериментальными данными и аналитической теорией, изучение линеаризованного версии этого уравнения представляет собой самостоятельный интерес. Это уравнение хорошо описывает поведения мицеллярного раствора при малых отклонениях от равновесия, а также позволяет найти характерные времена и моды¹ экспоненциальной релаксации к промежуточному квазиравновесию и финальному равновесию [3–8, 17, 18]. Линеаризованная форма уравнений (1.9)-(1.12) получится, если представить концентрацию агрегатов в виде $c_n(t) = \tilde{c}_n + \delta c_n(t)$, где $\delta c_n(t) \ll \tilde{c}_n$, и пренебречь слагаемыми, нелинейными по отклонению $\delta c_n(t)$. В результате получим линеаризованные уравнения Беккера-Дёринга (1.34)-(1.37).

$$\frac{\partial \delta c_1}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N-1} a_i \left(\tilde{c}_i \delta c_1 + \tilde{c}_1 \delta c_i - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_i}{\tilde{c}_{i+1}} \delta c_{i+1} \right), \quad (1.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_2}{\partial t} = & -a_2 \left(\tilde{c}_2 \delta c_1 + \tilde{c}_1 \delta c_2 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2}{\tilde{c}_3} \delta c_3 \right) + \\ & + \frac{1}{2} a_1 \left(2\tilde{c}_1 \delta c_1 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} \delta c_2 \right), \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_n}{\partial t} = & -a_n \left(\tilde{c}_n \delta c_1 + \tilde{c}_1 \delta c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} \delta c_{n+1} \right) + \\ & + a_{n-1} \left(\tilde{c}_{n-1} \delta c_1 + \tilde{c}_1 \delta c_{n-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} \delta c_n \right), \quad n = 3, 4 \dots N-1, \end{aligned} \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial \delta c_N}{\partial t} = a_{N-1} \left(\tilde{c}_{N-1} \delta c_1 + \tilde{c}_1 \delta c_{N-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} \delta c_N \right). \quad (1.37)$$

Уравнения (1.34)-(1.37) тем лучше описывают поведение системы, чем строже выполнено неравенство $|\delta c_n(t)|/\tilde{c}_n \ll 1$. Вопрос области применимости линеаризованных уравнений рассматривался аналитически и численно в работах [3, 4, 15, 18]. Мы уточним эту область путем сравнения с результатами, полученными при численном решении нелинеаризованного уравнения.

Матрицу коэффициентов уравнений (1.34)-(1.37) полезно симметризовать, введя новую функцию:

$$\delta c_n(t) \equiv u_n(t) \sqrt{\tilde{c}_n}. \quad (1.38)$$

Подставляя (1.38) в (1.34)-(1.37) и переходя к новым функциям $u_n(t)$, полу-

¹Будем называть такие характерные времена и моды "дискретными".

чим систему (1.39)-(1.42)

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N-1} a_i \left(\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_i} u_i + \tilde{c}_i u_1 - \tilde{c}_i \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_{i+1}}} u_{i+1} \right), \quad (1.39)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_2}{\partial t} = & -a_2 \left(\tilde{c}_1 u_2 + \sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2} u_1 - \tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_2}{\tilde{c}_3}} u_3 \right) + \\ & + \frac{1}{2} a_1 \left(2\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_2}} u_1 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} u_2 \right), \quad (1.40) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_n}{\partial t} = & -a_n \left(\tilde{c}_1 u_n + \sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n} u_1 - \tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}}} u_{n+1} \right) + \\ & + a_{n-1} \left(\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n}} u_{n-1} + \tilde{c}_{n-1} \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_n}} u_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} u_n \right), \quad n = 3, 4 \dots N-1, \quad (1.41) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial u_N}{\partial t} = a_{N-1} \left(\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N}} u_{N-1} + \tilde{c}_{N-1} \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_N}} u_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} u_N \right). \quad (1.42)$$

Уравнения (1.39)-(1.42) можно переписать в виде уравнения на вектор $\mathbf{u}(u_1, u_2, \dots, u_N)$,

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \hat{\mathbf{A}} \mathbf{u}, \quad (1.43)$$

где $\hat{\mathbf{A}}$ – это симметричная матрица коэффициентов, которая имеет трехдиагональный вид с ненулевыми первой строкой и первым столбцом,

$$\hat{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & 0 & 0 & \bullet & \bullet & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \bullet & \bullet & 0 \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \bullet & \bullet \end{pmatrix}. \quad (1.44)$$

Жирными точками показаны ненулевые элементы, определенные как

$$A_{1,1} \equiv -a_1 \tilde{c}_1 - \sum_{n=1}^{N-1} a_n \tilde{c}_n, \quad (1.45)$$

$$A_{1,k} = A_{k,1} \equiv \left(a_{k-1} \frac{\tilde{c}_{k-1}}{\tilde{c}_k} - a_k \right) \sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_k}, \quad k = 2 \dots N, \quad (1.46)$$

$$A_{2,2} \equiv - \left(\frac{1}{2} a_1 \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_2} + a_2 \right) \tilde{c}_1, \quad (1.47)$$

$$A_{k,k} \equiv - \left(a_{k-1} \frac{\tilde{c}_{k-1}}{\tilde{c}_k} + a_k \right) \tilde{c}_1, \quad k = 3 \dots N, \quad (1.48)$$

$$A_{k,k+1} = A_{k+1,k} \equiv a_k \tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_k}{\tilde{c}_{k+1}}}, \quad k = 2 \dots N - 1. \quad (1.49)$$

Собственные значения симметричной матрицы вещественны, а собственные вектора образуют ортогональный базис для любого вектора $\mathbf{u}(t)$, соответствующего нормированной функции распределения, характеризующей состояние мицеллярной системы. Собственные векторы можно назвать модами мицеллярного состояния, а собственные значения матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ – обратными временами, соответствующими этим модам.

В диссертационной работе исследован полный спектр собственных значений матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга и соответствующие моды, описывающие процесс релаксации мицеллярных растворов неионных ПАВ со сферическими, с цилиндрическими и с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Выявлена зависимость данных характеристик системы от концентраций ПАВ при разных моделях работы агрегации и коэффициентов присоединения мономера агрегатом. Также выполнено численное решение нелинейных дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга с использованием метода Эйлера. Несмотря на невысокую точность данного метода, он был выбран в связи с большим объемом вычислений, поскольку обладает достаточно высокой скоростью. Точность решения контролировалась проверкой выполнения закона сохранения полного количества ПАВ на каждом шаге вычислений. Анализ погрешности численного счета показал, что точности этого метода достаточно для решения поставленных задач. Все программы были написаны в пакете прикладных программ Матлаб. Было проведено сравнение численного решения с решением, полученным из аналитических теорий.

Глава 2

Формирование и релаксация сферических мицелл

Материалы этой главы были опубликованы в [49]. Основные результаты докладывались на следующих конференциях:

- The eighth Liquid Matter Conference (Wien, Austria, 2011),
- Dubna International Advanced School of Theoretical Physics, XVIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications, (Dubna, Russia, 2012).

В этой главе мы рассмотрим мицеллярный раствор, в котором присутствуют только сферические мицеллы. Постановка задачи была представлена в предыдущей главе. Здесь же мы приведем результаты численных и аналитических расчетов, их сравнение и обсуждение. Так как в этой главе рассматриваются только сферические агрегаты, то под ККМ понимается ККМ₁.

2.1 Мицеллярная релаксация при малых отклонениях от равновесия

Были рассмотрены малые начальные отклонения от равновесия, то есть считалось, что выполнено условие $\delta c_n(0)/\tilde{c}_n \ll 1$ для любого числа агрегации n . Были вычислены собственные значения и собственные вектора матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ (1.44)-(1.49) при равновесной концентрации $\tilde{c}_1 = 1.01$ и для модели сферических агрегатов с постоянными коэффициентами a_n . Все собственные значения получились отрицательные и невырожденные. Обозначим их λ_k и упорядочим по возрастанию абсолютного значения с помощью

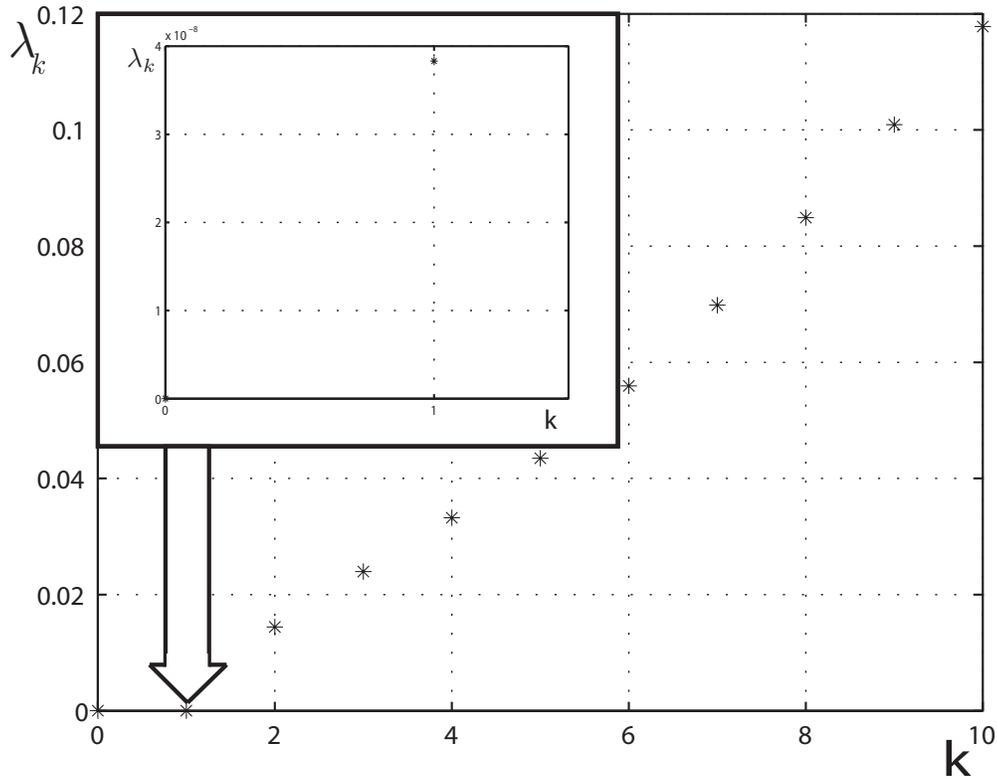


Рис. 2.1: Спектр матрицы линейризованного кинетического уравнения при $\tilde{c}_1 = 1.01$.

индекса $k = 0, 1, 2, \dots, N - 1$, как это показано на рис. 2.1. Далее, говоря собственное значение, будем подразумевать абсолютную величину собственного значения. Как видно из рис. 2.1, самое малое собственное значение при $k = 0$ равно нулю. Оно соответствует закону сохранения полного количества ПАВ в изолированной мицеллярной системе. Следующее собственное значение λ_1 очень мало, но не ноль. Очевидно, что это самое большое время среди времен релаксации, и оно соответствует обратному времени, которое принято [41, 44] называть временем медленной релаксации $t_s \equiv 1/\lambda_1$ к финальному равновесию.

Собственные значения при $k = 2, 3, \dots$ заметно больше λ_1 и соответствуют обратным временам $t_f^{(k)} \equiv 1/\lambda_k$ релаксации к промежуточному квазиравновесию сферических мицелл в потенциальной яме работы агрегации. Такое промежуточное равновесие устанавливается в конце быстрой релаксации [3, 16, 44, 45, 56]. Нетрудно заметить, что собственные значения λ_k при $k \geq 2$ расположены почти эквидистантно, рис. 2.1. Время $t_f^{(2)} \equiv 1/\lambda_2$ является самым большим среди других характерных времен быстрой релаксации, его обычно называют временем быстрой релаксации t_f . Другие времена $t_f^{(k)}$ при $k \geq 3$ характеризуют более быстрые процессы при быстрой релаксации.

Собственные вектора $\mathbf{u}^{(1)}, \mathbf{u}^{(2)}$ и $\mathbf{u}^{(3)}$ матрицы коэффициентов линейризованных кинетических уравнений (1.39)-(1.42) согласно (1.38) соответствуют

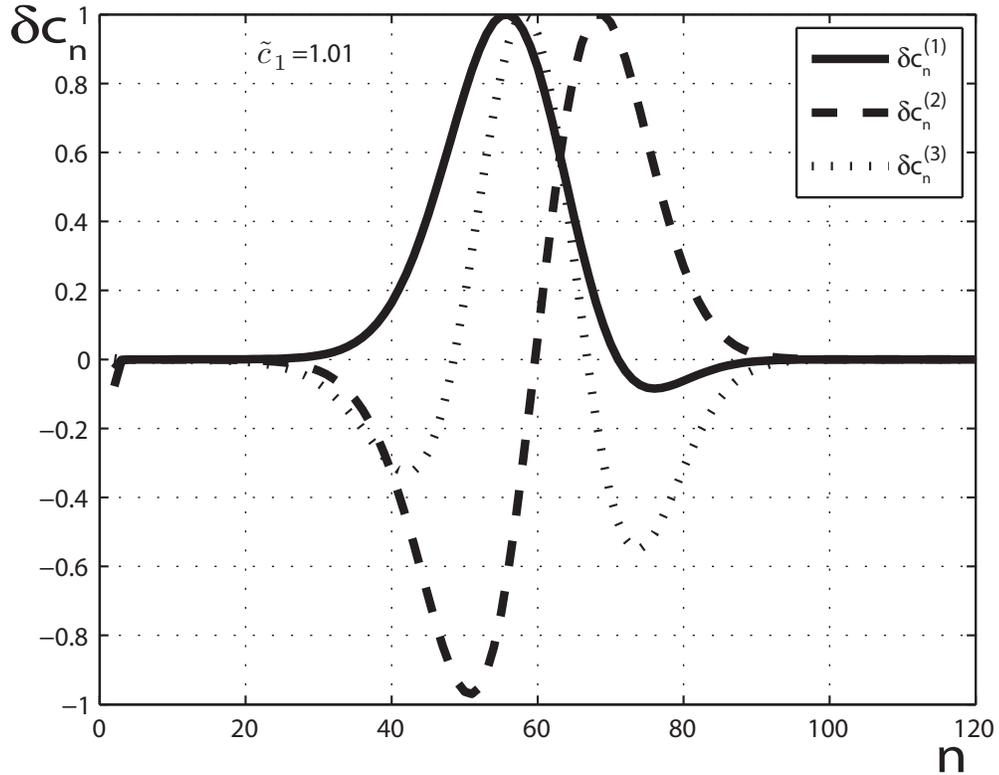


Рис. 2.2: Релаксационные моды, соответствующие собственным векторам матрицы $\hat{\mathbf{A}}$.

релаксационным модам $\delta c_n^{(1)}$, $\delta c_n^{(2)}$, $\delta c_n^{(3)}$. Эти моды представляют собой вклады в общее поведение отклонения $\delta c_n(t) = \sum_{k=1} E_k \exp(-\lambda_k t) \delta c_n^{(k)}$ функции распределения от своего равновесного значения. Коэффициенты E_k определяются начальным условием. Эти моды показаны на рис. 2.2. Нетрудно заметить, что с увеличением номера $k \geq 1$ увеличивается число минимумов и максимумов: при $k = 1$ имеется один максимум, при $k = 2$ – один максимум и один минимум, при $k = 3$ – один максимум и два минимума.

Рассмотрим теперь зависимость собственных значений и собственных векторов матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ от равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 и сравним эти зависимости с результатами, полученными при аналитическом решении дифференциального уравнения Беккера-Дёринга. Численные и аналитические зависимости времени релаксации, соответствующего самому маленькому, ненулевому, собственному значению λ_1 матрицы $\hat{\mathbf{A}}$, от равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 изображены на рис. 2.3 сплошной линией показаны характерные времена $t_s \equiv 1/\lambda_1$ медленной релаксации. Звездочками обозначено медленное время как функция концентрации \tilde{c}_1 , полученное в [14] с помощью аналитической формулы:

$$t_s = \frac{\tilde{C}_M}{\tilde{J}} \left(1 - \frac{\tilde{C}_M \tilde{n}_s^2}{\tilde{c}_1 + \tilde{C}_M [\tilde{n}_s^2 + (\Delta \tilde{n}_s)^2 / 2]} \right) \quad (2.1)$$

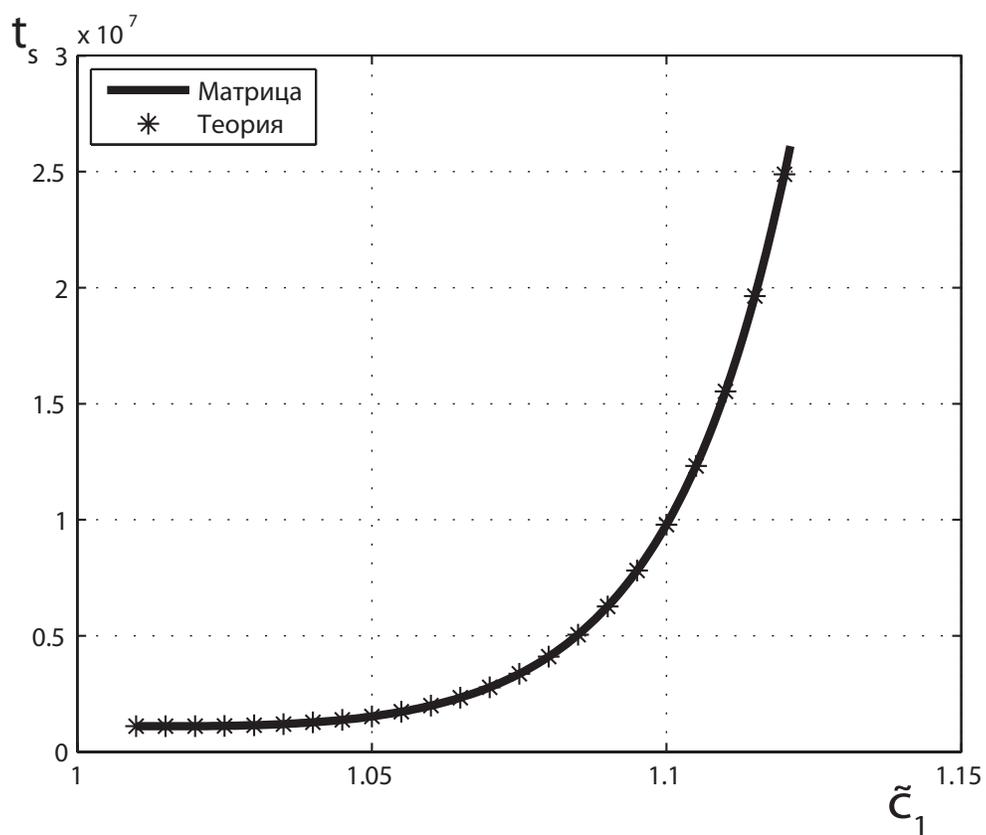


Рис. 2.3: Время t_s медленной релаксации как функция равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 .

(которая следует из уравнения (4.4) в [14]), где \tilde{C}_M – полная концентрация мицелл, \tilde{n}_s – число агрегации, соответствующее устойчивой мицелле (дно потенциальной ямы), $\Delta\tilde{n}_s$ – эффективная полуширина распределения агрегатов, \tilde{J} – равновесный поток агрегатов через потенциальный горб работы образования, \tilde{n}_c – критическое число агрегации, $\Delta\tilde{n}_c$ – эффективная полуширина потенциального горба работы агрегации при равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 . Эти величины определены в [14, 15] следующим образом:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_M &\equiv \tilde{c}_1 \pi^{1/2} \Delta\tilde{n}_s e^{-W_n|_{n=\tilde{n}_s}}, \quad W'_n|_{n=\tilde{n}_s} = 0, \quad (\Delta\tilde{n}_s)^2 \equiv \frac{2}{W''_n|_{n=\tilde{n}_s}} \\ \tilde{J} &\equiv \frac{a_n|_{n=\tilde{n}_c} \tilde{c}_1^2}{\pi^{1/2} \Delta\tilde{n}_c} e^{-W_n|_{n=\tilde{n}_c}}, \quad W'_n|_{n=\tilde{n}_c} = 0, \quad (\Delta\tilde{n}_c)^2 \equiv \frac{2}{|W''_n|_{n=\tilde{n}_c}}\end{aligned}\quad (2.2)$$

Нами использовались дискретные определения этих величин, дающие практически те же самые значения.

$$\tilde{C}_M = \sum_{n=\tilde{n}_c+\Delta\tilde{n}_c}^N \tilde{c}_n \quad (2.3)$$

$$\tilde{n}_s \simeq \tilde{n}_M = \frac{1}{\tilde{C}_M} \sum_{n=\tilde{n}_c+\Delta\tilde{n}_c}^N n \tilde{c}_n \quad (2.4)$$

$$(\Delta\tilde{n}_s)^2 = 2(\Delta\tilde{n}_M)^2 = \frac{2}{\tilde{C}_M} \sum_{n=\tilde{n}_c+\Delta\tilde{n}_c}^N (n - \tilde{n}_M)^2 \tilde{c}_n \quad (2.5)$$

$$\tilde{J} = \frac{\tilde{c}_1}{\sum_{n=2}^{\tilde{n}_s-\Delta\tilde{n}_s} \frac{1}{a_n \tilde{c}_n}} \quad (2.6)$$

Формула (2.1) согласуется с соответствующей формулой из работ Аниансона, Валля, Алмгрена, Холмакера, Кальвайта, Тойбнера и Заны для медленной релаксации [3–8].

Из рис. 2.3 видно, что результаты, полученных из решения дискретных уравнений Беккера-Дёринга и из аналитических вычислений, хорошо согласуются во всем диапазоне концентраций, близких и превышающих ККМ.

В случае быстрой релаксации аналитические выражения для собственных значений линеаризованного дифференциального уравнения Беккера-Дёринга и моды $\delta c_n^{(k)}$ получены в аналитической теории [3–5, 17, 18]. В ис-

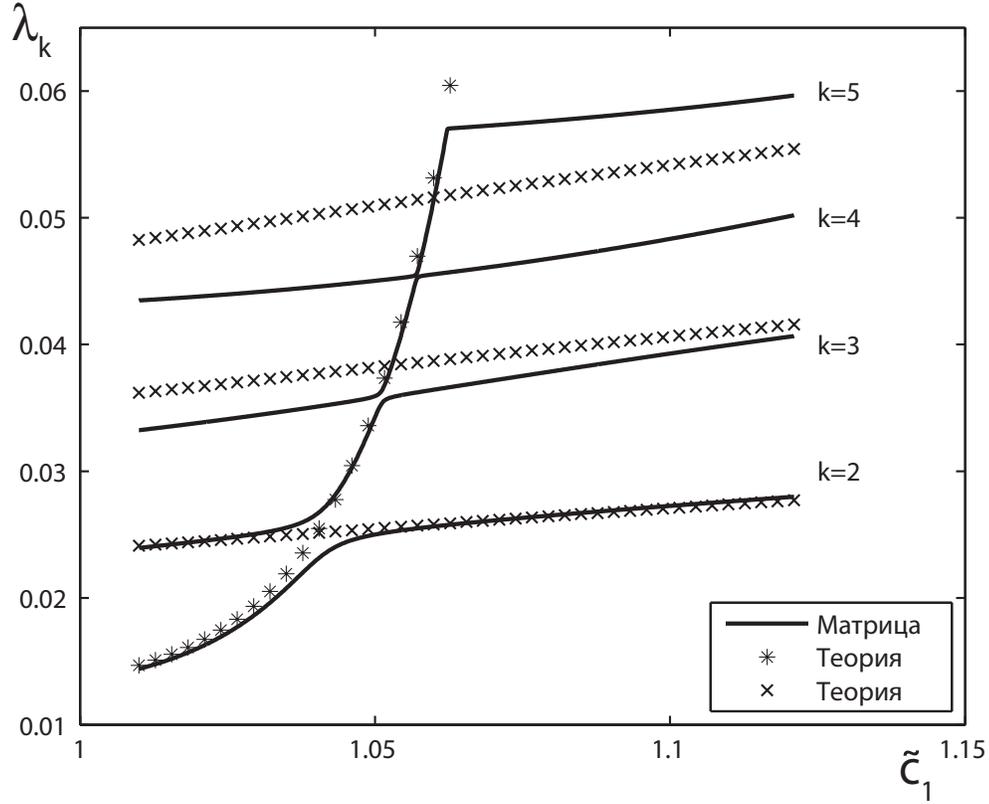


Рис. 2.4: Собственные значения λ_k (обратные времена быстрой релаксации) как функции равновесной концентрации мономеров для дискретных и аналитических вычислений.

пользуемых нами обозначениях они могут быть записаны в виде:

$$\lambda_2 = a_{\tilde{n}_s} \left[\tilde{C}_M + \frac{2\tilde{c}_1}{(\Delta\tilde{n}_s)^2} \right],$$

$$\lambda_k = a_{\tilde{n}_s} \frac{2(k-1)\tilde{c}_1}{(\Delta\tilde{n}_s)^2} \quad k = 3, 4, 5, \dots, \quad (2.7)$$

$$\delta c_n^{(k)} = e^{\left(\frac{n-\tilde{n}_s}{\Delta\tilde{n}_s}\right)^2} H_{k-1} \left(\frac{n-\tilde{n}_s}{\Delta\tilde{n}_s} \right), \quad k = 2, 3, 4, 5, \dots, \quad (2.8)$$

где $H_k(x)$ – полиномы Эрмита: $H_1(x) = 2x$, $H_2(x) = 4x^2 - 2$.

На рис. 2.4 сплошными линиями показаны зависимости собственных значений λ_k , $k = 2, 3, 4, 5$, матрицы $\hat{\mathbf{A}}$, вычисленные при (1.17), 1.18, (1.19), от концентрации мономеров \tilde{c}_1 . Аналитические собственные значения λ_k , вычисленные с использованием (1.17), 1.18, (1.19), (2.2), (2.7) обозначены символом * для $k = 2$ и символом \times для $k = 3, 4, 5$. Соотношение, вычисленных по матрице дискретных уравнений, и аналитических собственных значений требует специальных комментариев.

На рис. 2.4 видно, что с ростом концентрации мономеров \tilde{c}_1 кривая, обозначенная символами * последовательно пересекает кривые, обозначенные

символами \times для $k = 3, 4, 5 \dots$, начиная с концентрации $\tilde{c}_1 = 1.04$. Таким образом, аналитическая теория [3–5, 17, 18] быстрой релаксации предсказывает возможность вырождения собственных значений при некоторых концентрациях. После пересечения с кривой для аналитического λ_3 , аналитическое λ_2 перестает быть наименьшим собственным значением, что означает, что самое большое время быстрой релаксации становится связанным с аналитическим λ_3 . Однако, поведение собственных значений дискретной матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ (показано сплошными линиями) является несколько иным. На самом деле, вырождение собственных значений матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ отсутствует. Мы видим, что все собственные значения λ_k , $k = 2, 3, 4, 5$ ведут себя одинаково. Все они имеют точку перегиба, до которой их поведение похоже на поведение соответствующих λ_k аналитической теории. После точки перегиба собственное значение дискретной матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ как функция концентрации мономеров \tilde{c}_1 стремится перейти на кривую собственного значения λ_{k+1} аналитической теории. Такое поведение очевидно для $k = 2$, наглядно для $k = 3$, но становится менее выраженным с увеличением индекса k . При этом кривая аналитического λ_2 становится как бы огибающей переходов собственных значений дискретной матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ для $k \geq 2$.

Перейдем к сравнению релаксационных мод, полученных из численных расчетов и описанных соотношением (2.8) аналитической теории. Сплошными линиями на рис. 2.5(а), 2.5(б), 2.5(в) показана зависимость моды $\delta c_n^{(2)}$ (полученной из вычислений с дискретной матрицей $\hat{\mathbf{A}}$) от числа агрегации n при различных значениях концентрации \tilde{c}_1 от 1.01 до 1.12. Пунктирная и штрих-пунктирная линии на рис. 2.5(а), 2.5(б), 2.5(в) отображают поведение аналитических мод $\delta c_n^{(2)}$ и $\delta c_n^{(3)}$, соответствующих первому и второму полиному Эрмита. На рис. 2.5(а) видно, что поведение дискретной $\delta c_n^{(2)}$ при $\tilde{c}_1 = 1.01$ очень близко к поведению аналитической $\delta c_n^{(2)}$. С увеличением концентрации \tilde{c}_1 кривая дискретной $\delta c_n^{(2)}$ смещается в сторону аналитической кривой $\delta c_n^{(3)}$ на рис. 2.5(б) и рис. 2.5(в), и становится очень близкой к этой кривой, начиная с концентрации $\tilde{c}_1 = 1.05$. Рассмотрим эту трансформацию на языке времен релаксации. На рис. 2.5(г) изображена нижняя часть рис. 2.4 в терминах времен быстрой релаксации. Непрерывный переход дискретной моды $\delta c_n^{(2)}$ при концентрации $\tilde{c}_1 = 1.04$ соответствует непрерывному переходу дискретного времени быстрой релаксации с аналитического времени при $k = 2$ на аналитическое время при $k = 3$. Окончательно мы можем сказать, что аналитическая теория дает хорошее описание долгоживущей моды быстрой релаксации. Увеличение разногласий между аналитической и дискретной теорией в описании короткоживущих мод с увеличением номера k можно объяснить увеличением числа осцилляций этих мод внутри потенциальной ямы работы агрегации W_n (как показано на рис. 2.2), что требует более детального описания этих мод на интервале от n до $n + 1$,

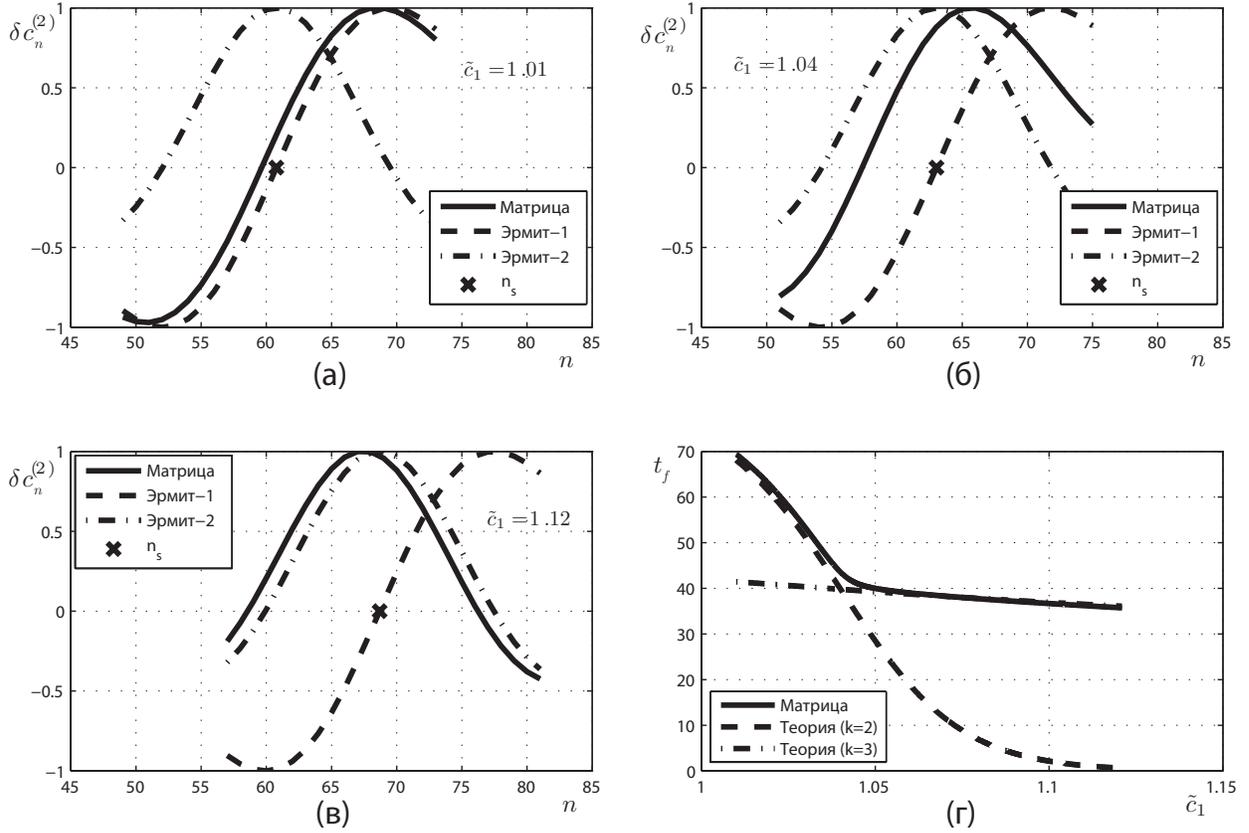


Рис. 2.5: Переход между аналитическими модами $\delta c_n^{(2)}$ и $\delta c_n^{(3)}$ и поведение характерных времен t_f быстрой релаксации с увеличением финальной равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 .

которые определяются кинетическим уравнением Беккера-Дёринга в континуальной форме.

Можно ожидать, что уменьшение высоты горба и увеличение уровня дна потенциальной ямы работы агрегации W_n должно испортить результаты аналитической теории, потому что в ней предъявлялись требования к прямому и обратному активационным барьерам работы образования, а именно: барьеры должны быть достаточно большими для того, чтобы обеспечить различие между стадиями быстрой и медленной релаксаций. Ниже изменим параметры работы W_n : $w_1 = 0.4048$, $\bar{w}_2 = -3.4907$ и $w_3 = 8.1143$, которые дают $\bar{W}_c = 12$, $\bar{W}_s = 10$, и $KKM = 1.002$. Эти значения использовались при вычислении собственных значений λ_k , $k = 2, 3, 4, 5$ матрицы \hat{A} с помощью (1.17), (1.19), и теоретических формул (2.7) при различных равновесных концентрациях мономеров \tilde{c}_1 выше и ниже KKM от $\tilde{c}_1 = 1.0014$ до $\tilde{c}_1 = 1.045$. Результаты представлены на рис. 2.6, где сплошная линия показывает значения, вычисленные для матрицы, символами * изображено поведение аналитических λ_2 и символами \times – аналитических $\lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$. Видно, что отличия результатов возросли и предсказания теории стали менее точными. Однако, характер поведения собственных значений дискретной

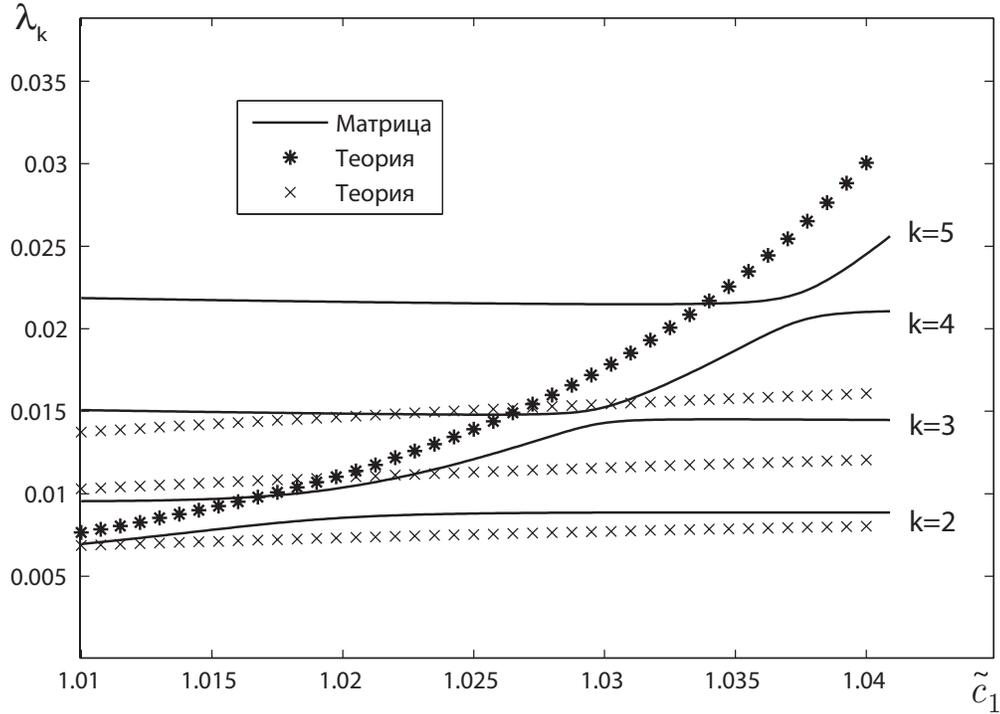


Рис. 2.6: Собственные значения λ_k (обратные характерные времена быстрой релаксации) как функции равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 для дискретных и аналитических вычислений, для модели работы агрегации с близкими по величине максимумом и минимумом.

матрицы $\hat{\mathbf{A}}$, в целом, остается таким же, как и при более высоких активационных барьерах.

Рассмотрим теперь, как зависят полученные результаты от модели скоростей присоединения мономеров к агрегатам. Для этого мы вычислили собственные значения матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при $\tilde{c}_1 = 1.01$, используя в (1.43), (1.44) диффузионную модель кинетических коэффициентов a_n , которые задаются выражениями (1.24). Получившиеся результаты оказались весьма близки к тем, что получились при постоянных коэффициентах a_n . Это хорошо видно на рис. 2.7(а), где сплошной и пунктирной линией показаны результаты дискретных вычислений времени медленной релаксации t_s с постоянными и диффузионными коэффициентами a_n (диффузионная кривая нормирована к кривой постоянных коэффициентов множителем 4.7534 при тех же значениях остальных параметров). Символами $*$ и \odot обозначены соответствующие результаты, полученные при использовании 2.1, (2.2) аналитической теории. Такая же ситуация наблюдается на рис. 2.7(б) для самого большого времени быстрой релаксации. Сплошной и пунктирной линией представлены результаты дискретных вычислений с постоянными и диффузионными коэффициентами a_n , там же символами $*$, \odot (при $k=2$) и символами \times и Δ (при $k=3$) обозначены соответствующие результаты, полученные с помощью соотношения (2.7) аналитической теории (здесь диффузионная кривая нор-

мирована к кривой постоянных коэффициентов с множителем 6.0798 при неизменных остальных параметрах).

Рис. 2.7 показывает не только хорошее согласие дискретных вычислений обоих времен релаксаций для разных моделей коэффициентов между собой, но и хорошее согласие с аналитической теорией. Слабую зависимость коэффициента нормировки характерных времен релаксации для разных моделей коэффициентов a_n от числа агрегации можно объяснить тем, что общее кинетическое поведение определяется поведением работы \overline{W}_n вблизи минимума и максимума [17, 18], где коэффициенты a_n слабо зависят от числа агрегации n . Очевидно, что абсолютные значения характерных времен релаксации, а также отношение времен быстрой и медленной релаксаций будут зависеть от модели коэффициентов.

2.2 Мицеллярная релаксация и мицеллообразование, описываемые нелинейными дискретными уравнениями

2.2.1 Мицеллярная релаксация

Рассмотрим теперь релаксацию мицеллярного раствора при концентрациях выше ККМ и при сильном начальном возмущении, требующем решения нелинейных дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга (1.9)-(1.12). Получающиеся результаты удобно интерпретировать в терминах нормированной функции распределения $A_n(t)$:

$$A_n(t) = \frac{c_n(t)}{c_1^n(t)e^{-\overline{W}_n}}. \quad (2.9)$$

Отклонение $A_n(t)$ от единицы означает неравновесное состояние мицеллярного раствора. Если на некотором интервале чисел агрегации n функция A_n перестает зависеть n , то это означает, что в системе установилось квазиравновесное состояние в этой области чисел агрегации. Определим начальное возмущение через нормированную функцию распределения A_n по числам агрегации n в виде

$$A_n(0) \equiv 1 + 16 \sin \left(\frac{\pi(n-1)}{N-1} \right), \quad (2.10)$$

так что $A_n(0) = 1$ при $n = 1$ и при n равном числу обрезания N .

Были численно решены нелинейные уравнения Беккера-Дёринга (1.9)-(1.12) с использованием модели постоянных кинетических коэффициентов

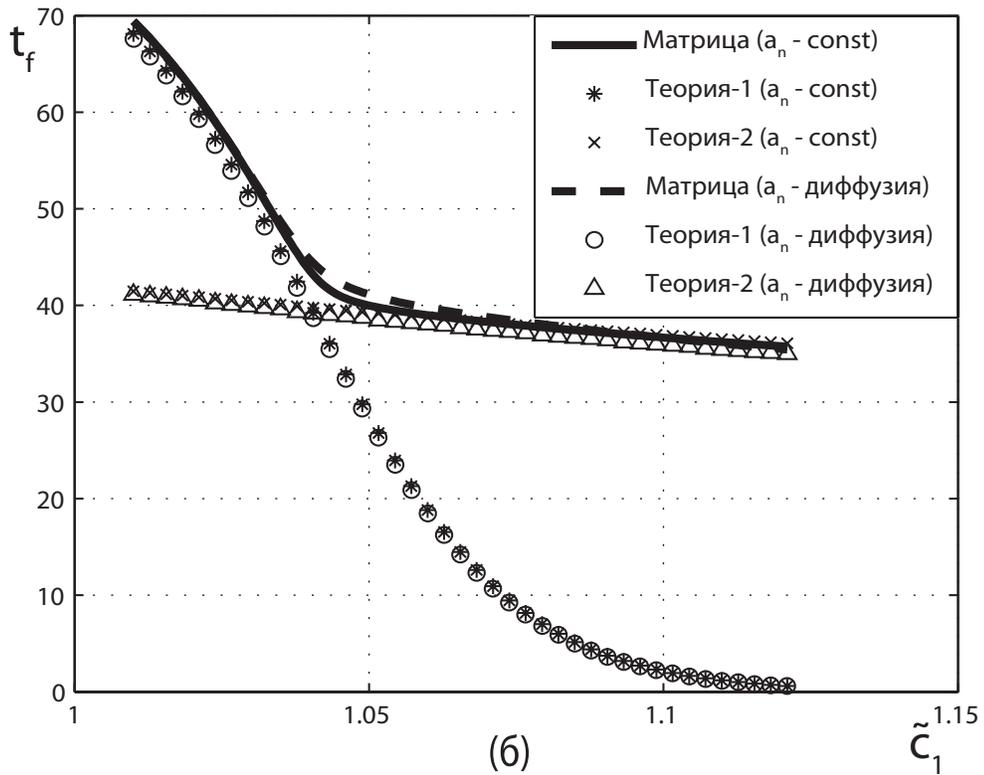
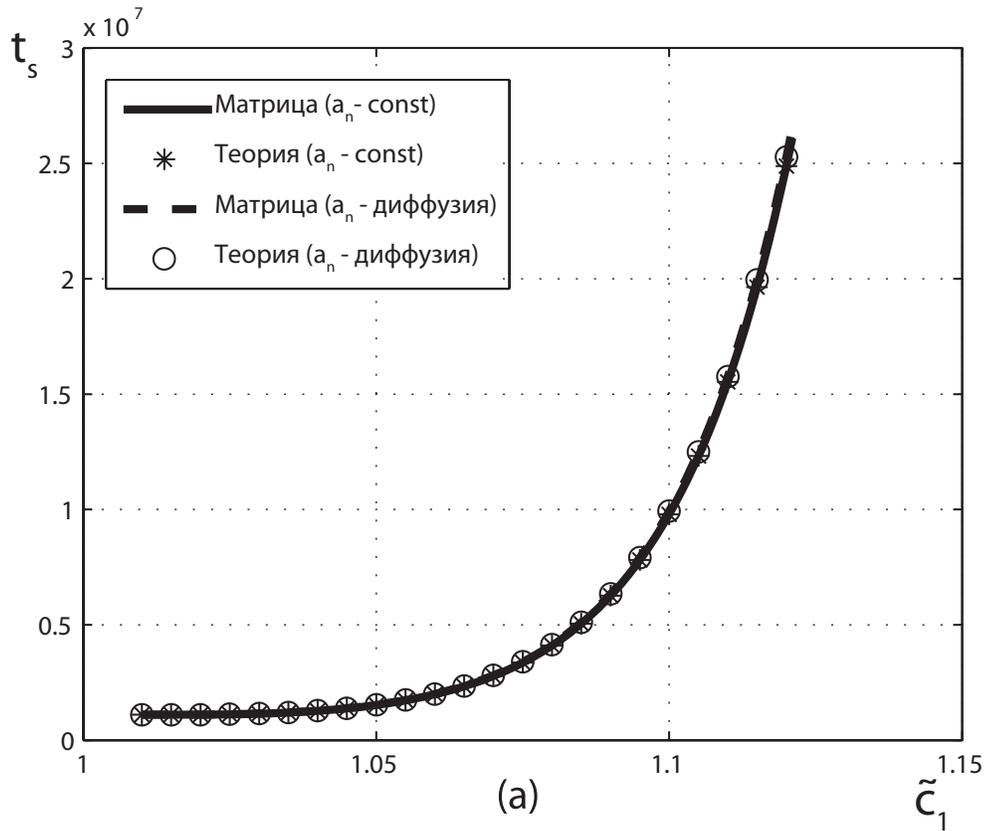


Рис. 2.7: (а) Время t_s медленной релаксации как функция равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 для постоянных и диффузионных (см. 1.24) коэффициентов a_n , полученное с помощью дискретных и аналитических вычислений. (б) Время t_f быстрой релаксации как функция равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 для постоянных и диффузионных коэффициентов a_n , полученное с помощью дискретных и аналитических вычислений.

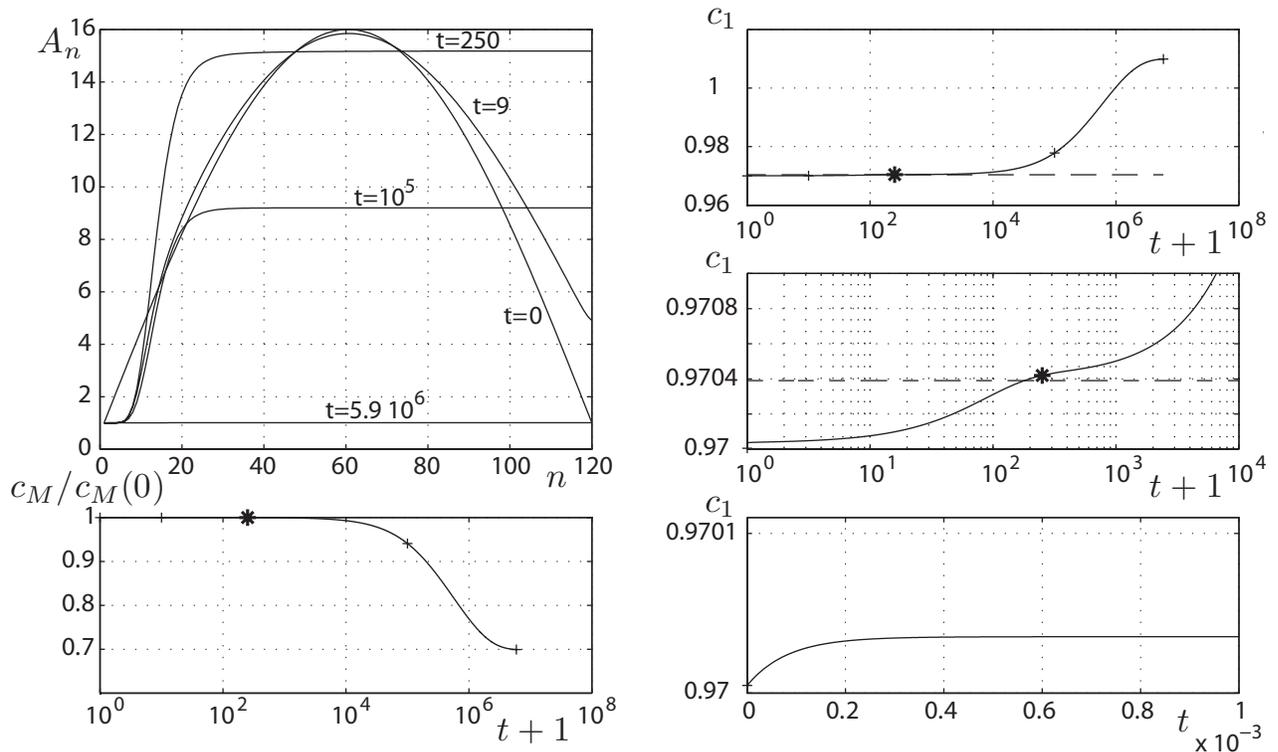


Рис. 2.8: Нормированная функция распределения A_n по числам агрегации, концентрация c_1 мономеров и относительная концентрация $c_M/c_M(0)$ мицелл как функции времени t на различных стадиях нелинейной релаксации (над сплошными линиями для A_n показаны соответствующие времена) для концентрации выше ККМ.

a_n , работы агрегации (1.17) с параметрами 1.18 и $\text{ККМ}_1 = 1.01$. На рис. 2.8 показана эволюция нормированной функции $A_n(t)$, концентрации мономеров $c_1(t)$ и относительной полной концентрации мицелл $C_M(t)/C_M(0)$ ($C_M(0)$ – это начальная концентрация мицелл при $t = 0$) на различных стадиях нелинейной релаксации. Приведены также дополнительные графики, проясняющие поведение концентрации мономеров на ранних стадиях релаксации.

Из рис. 2.8 следует, что в интервале времени $t = 0 \div 1$ происходит формирование плато нормированной функции распределения A_n в области левее горба работы агрегации, что свидетельствует о формировании квазиравновесного распределения в этой области (такое поведение также было обнаружено в [19]). Концентрация мономеров быстро меняется на интервале $t = 0 \div 0.2$, но затем это изменение замедляется, полная концентрация мицелл при этом не меняется. Следующая стадия, $t = 1 \div 250$ – стадия быстрой релаксации, на которой происходит обмен веществом между мицеллами путем испускания и поглощения отдельных мономеров, что приводит к формированию плато для A_n в области потенциальной ямы работы агрегации W_n , то есть в этой области формируется квазиравновесное распределение

$$\check{c}_n = A \check{c}_1^n e^{-\bar{W}_n}, \quad (2.11)$$

где множитель A определяется текущей концентрацией мицелл $C_M(t)$, которая начинает уменьшаться только в конце этой стадии (символ " $\check{}$ " обозначает квазиравновесные величины). Это уменьшение продолжается на последней стадии, $t = 250 \div 5.9 \times 10^6$ – стадии медленной релаксации, где наблюдается опускание плато нормированного распределения A_n до значения $A_n = 1$. Это соответствует установлению финального равновесного состояния мицеллярного раствора.

Мы можем сравнить общую релаксацию концентрации мономеров, полученную при решении нелинейных уравнений Беккера-Дёринга (1.9)-(1.12) с решением линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга (1.34)-(1.37) и аналитическими формулами. Это сравнение представлено на рис. 2.9 для двух временных масштабов. В качестве теоретических формул для релаксации на больших масштабах медленной релаксации, мы использовали выражения (1.5) и (1.6) из [15]:

$$t = \int_{\check{c}(0)}^{c_1(t)} dc_1 \frac{\pi^{1/2} \Delta n_c (c_M \partial n_s / \partial c_1 + 1) \exp(W_n|_{n=n_c})}{a_n|_{n=n_c} c_1^2 n_s [1 - (c_M/c_1) \exp(W_n|_{n=n_s}) / \pi^{1/2} \Delta n_s]}, \quad (2.12)$$

где $\check{c}_1(0)$ – квазиравновесная концентрация мономеров, установившаяся в конце стадии быстрой релаксации – показана на рис. 2.9 пунктирной линией. В качестве теоретической формулы для релаксации на меньших масштабах

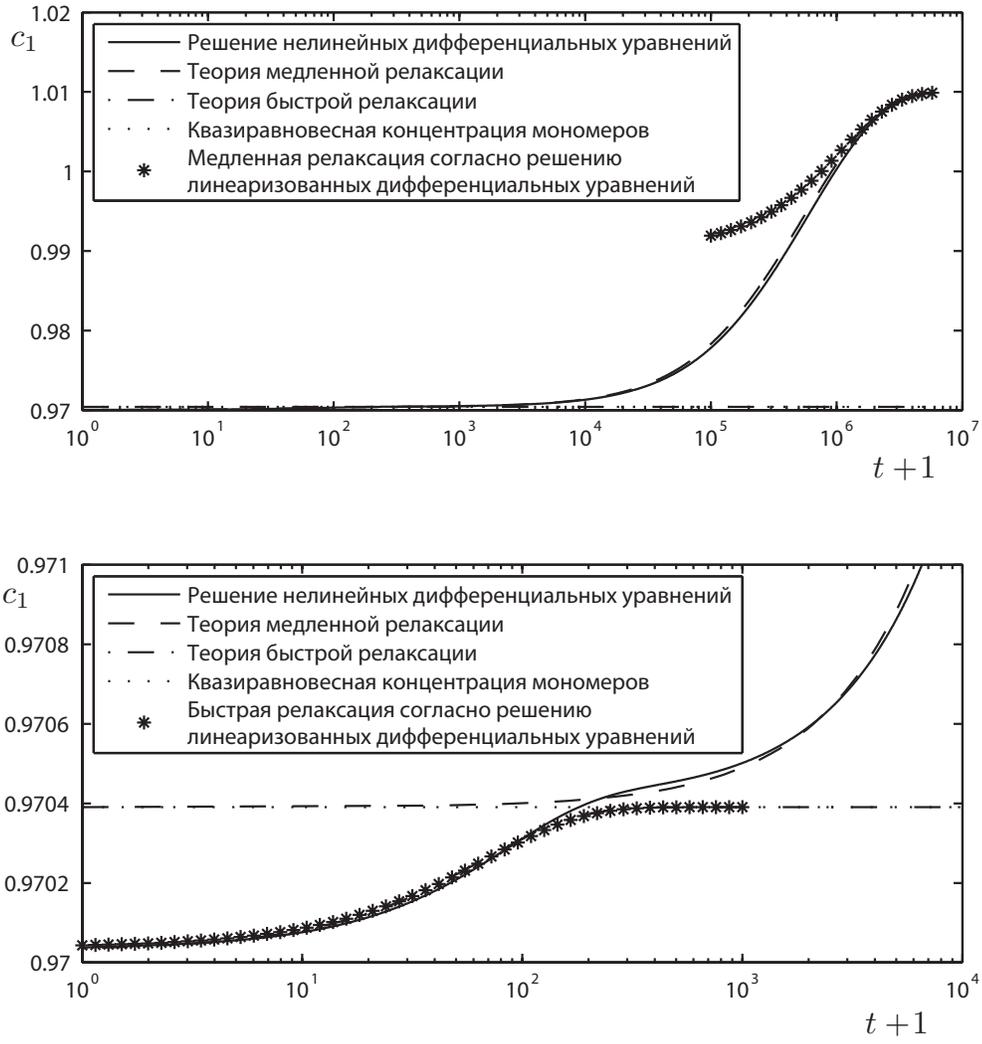


Рис. 2.9: Концентрация c_1 мономеров как функция времени t , полученная при решении линейризованного и нелинейризованного уравнения Беккера-Дёринга и с помощью аналитической теории.

быстрой релаксации мы использовали уравнения (6), (39) и (43) из [16],

$$c_1(t) = \check{c}_1 - (\check{c}_1 - c_1(0)) e^{-a\check{n}_s \left[\check{c}_M + \frac{2\check{c}_1}{(\Delta\check{n}_s)^2} \right] t}, \quad (2.13)$$

где $c_1(0)$ – это значение концентрации мономеров установившееся после релаксации олигомеров. На рис. 2.9 наблюдается хорошее согласие между результатами, полученными в численном решении нелинейных уравнений Беккера-Дёринга, и результатами, полученными с помощью аналитических формул (2.12), (2.13). Согласие с результатами, полученными при решении линейризованных уравнений Беккера-Дёринга для стадии быстрой релаксации является полным. Это можно было ожидать, так как выражение (2.13) имеет одинаковый вид для линейризованной и нелинейной теории [16]. В случае медленной релаксации линейризованные уравнения хорошо описывают только заключительную часть стадии медленной релаксации, где

$$|\delta c_n(t)|/\tilde{c}_n \leq 0.01.$$

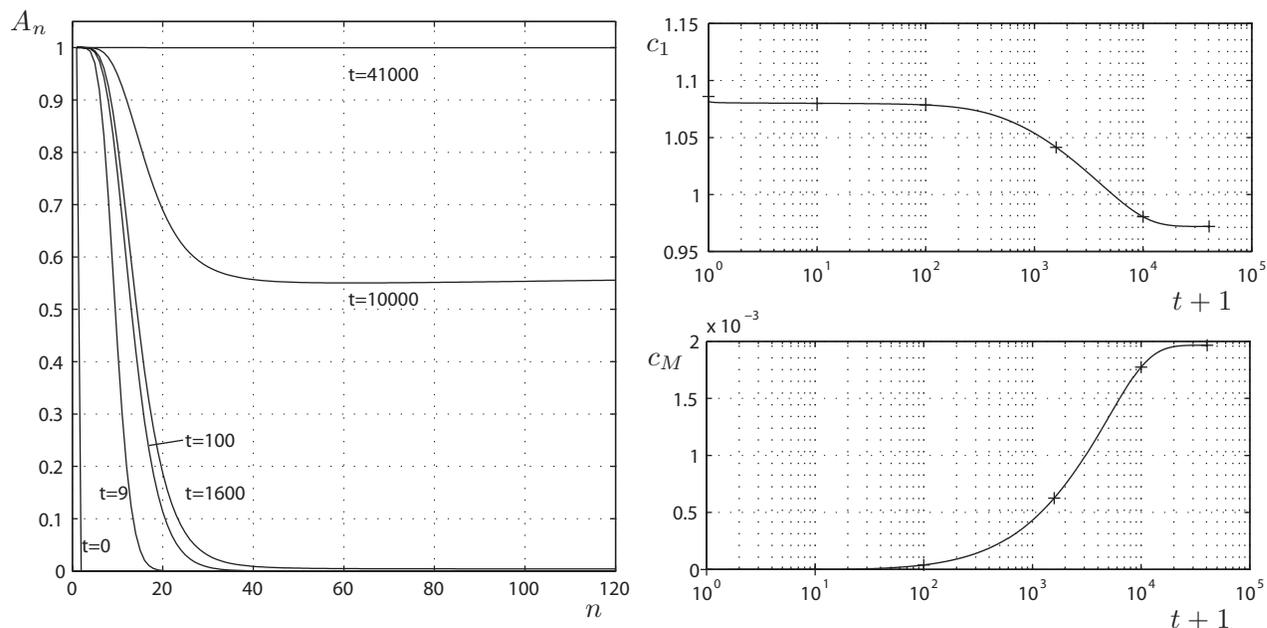


Рис. 2.10: Нормированная функция распределения A_n агрегатов по числу агрегации, концентрация c_1 мономеров и полная концентрация C_M мицелл как функции времени t на различных стадиях мицеллообразования (сплошными линиями для A_n показаны соответствующие времена) начиная с состояния молекулярного раствора при ККМ.

2.2.2 Мицеллообразование

Рассмотрим теперь нелинейные дискретные уравнения Беккера-Дёринга (1.9)-(1.12), которые описывают мицеллообразование из мономеров, когда вначале в растворе отсутствуют агрегаты. В рассматриваемом случае $A_n(0) = \delta_{1n}$ (см. (2.10)) при $t = 0$.

На рис. 2.10 изображены поведения нормированной функции $A_n(t)$, концентрации мономеров $c_1(t)$ и полной концентрации мицелл $C_M(t)$ на различных стадиях мицеллообразования в растворах ПАВ. При вычислениях мы использовали модель постоянных коэффициентов a_n и работу агрегации \bar{W}_n (1.17) с несколько отличающимися от 1.18 параметрами w_i : $w_1 = 0.59013$, $\bar{w}_2 = -4.8659$, $w_3 = 10.527$, которые дают более низкие прямой и обратный активационные барьеры мицеллообразования, что в свою очередь снижает значение ККМ. Выбор таких параметров w_i продиктован только уменьшением времени вычислений. На рис. 2.11 изображено поведение концентрации мономеров на самой ранней стадии мицеллообразования, которое не видно в масштабе рис. 2.10. Так как начальная и равновесная концентрации мономеров на рис. 2.10, и рис. 2.11 это $c_1(0) = 1.085$, и $\tilde{c}_1 = 0.972$, соответственно, то превышение начальной концентрации мономеров по отношению к равновесной составляет примерно 10%.

Существенным отличием мицеллярной релаксации от процесса мицеллообразования является то, что в последнем начальное нормированное распределение A_n уже имеет плато в области мицелл на уровне $A_n = 0$. Это

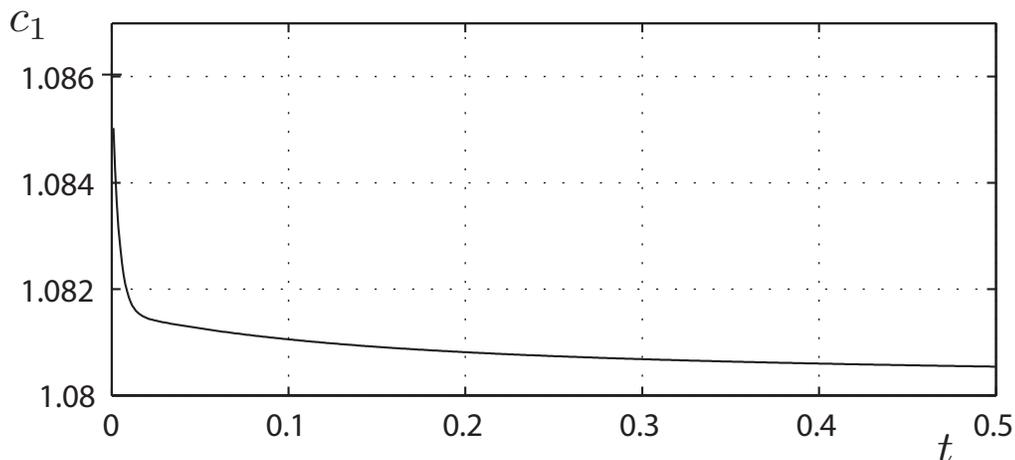


Рис. 2.11: Концентрация c_1 мономеров как функция времени на начальной стадии мицеллообразования, начиная с состояния молекулярного раствора при $ККМ$.

означает, что в этой области с самого начала процесса мицеллообразования сформировано квазиравновесное распределение (2.11) с множителем $A = 0$. Эта особенность является причиной отсутствия стадии быстрой релаксации в процессе мицеллообразования. Быстрая релаксация присутствует в данном случае только в качестве "инструмента" формирования квазиравновесных состояний в ходе медленной релаксации. Из рис. 2.11 следует, что в начале процесса мицеллообразования происходит резкое уменьшение концентрации мономеров на интервале времени $t = 0 \div 0.1$, что свидетельствует о начале формирования квазиравновесного состояния для агрегатов малых размеров – олигомеров, которое, как видно из рис. 2.10, вполне устанавливается к моменту времени $t = 9$ (наличие плато распределения A_n в области докритических агрегатов). На интервале $t = 1 \div 10$ формируется квазистационарный поток агрегатов через горб работы агрегации W_n . Следующая стадия, $t = 10 \div 10^3$, это стадия последующего накопления посредством этого потока агрегатов с размерами в области дна потенциальной ямы работы агрегации W_n . В результате, плато начинает подниматься от $A_n = 0$ до $A_n = 1$. Концентрация C_M начинает заметно меняться к концу этой стадии. Далее происходит медленное поднятие плато нормированной функции распределения A_n как целого до значения $A_n = 1$, что соответствует установлению финального равновесного состояния мицеллярного раствора.

В заключении этого раздела отметим следующее. Численное описание мицеллообразования и релаксации к равновесию в растворах ПАВ с неионными сферическими мицеллами на основе дискретной формы кинетических уравнений Беккера-Дёринга показывает следующее. Существует дискретный спектр характерных времен мицеллярной релаксации, которые соответствуют разным модам по числам агрегации, релаксирующими как целое.

Зависимость этих характерных времен от полной концентрации ПАВ не нарушает их иерархии и может быть расширена даже для предмицеллярных состояний ниже ККМ. Эти результаты не зависят от выбора модели для коэффициентов присоединения агрегат-мономер. Общее временное поведение концентрации мономеров ПАВ и концентраций агрегатов, исследованное с помощью нелинейных дискретных кинетических уравнений Беккера-Дёринга для мицеллообразования и релаксации при больших начальных отклонениях от финального равновесия, находятся в хорошем согласии с ранее полученными аналитическими результатами.

Глава 3

Формирование и релаксация цилиндрических мицелл

Материалы этой главы были опубликованы в [55]. Основные результаты докладывались на следующих конференциях:

- IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Россия, Москва, 2013),
- 27th Conference of the European Colloid and Interface Society (Sofia, Bulgaria, 2013).

В этой главе мы рассмотрим мицеллярный раствор, в котором присутствуют только цилиндрические мицеллы. Постановка задачи была представлена в главе 1. Здесь же мы приведем результаты численных и аналитических расчетов, их сравнение и обсуждение. Так как в этой главе рассматриваются только цилиндрические устойчивые агрегаты, то под ККМ понимается ККМ_2 .

3.1 Релаксация при малых отклонениях от финального равновесия

Вычислим собственные числа и собственные вектора матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при релаксации к финальному равновесию, используя (1.15), (1.25), (1.26) и (1.28). Все собственные значения матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ оказываются неположительными и невырожденными, и мы можем упорядочить их с помощью индекса k по возрастанию абсолютного значения λ_k , $k = 0, 1, 2, \dots, N - 1$. Результаты, полученные для работы агрегации 1, показаны на рис. 3.1. Здесь финальная

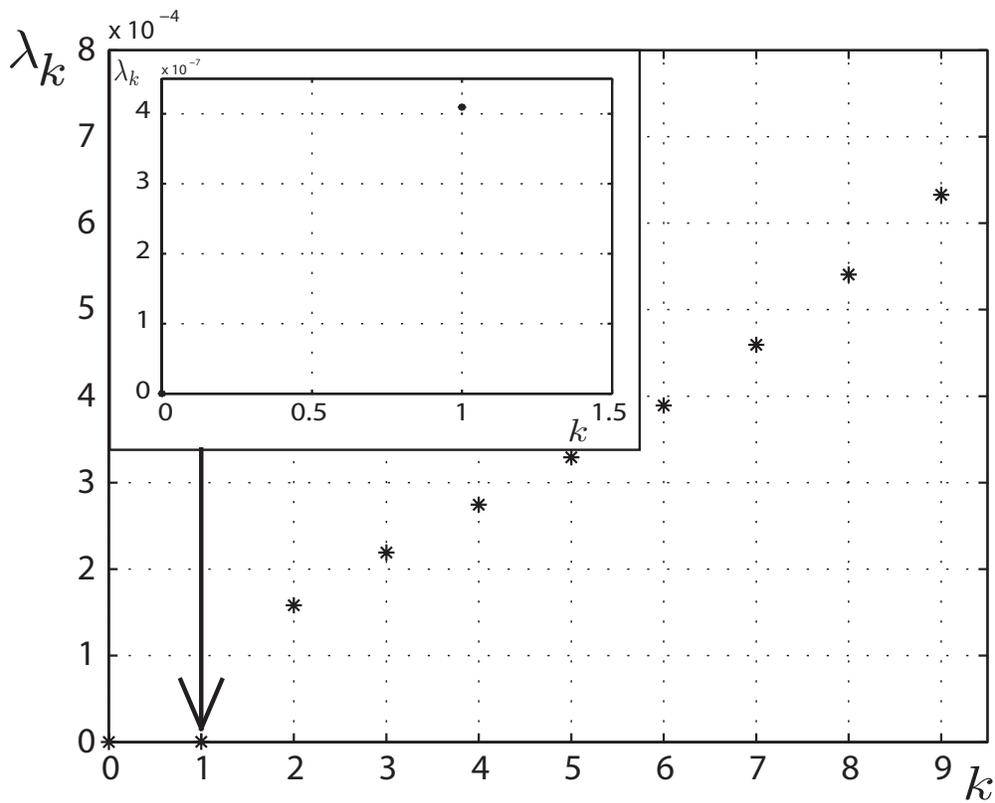


Рис. 3.1: Абсолютные значения матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при релаксации к равновесию (для работы агрегации 1 и $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}}^{(1)} = 0.9896$).

концентрация мономеров ПАВ принята равной $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}}^{(1)} = 0.9896$.

Как видно из рис. 3.1, наименьшее λ_k равно нулю и обозначено индексом $k = 0$. Оно соответствует закону сохранения полного количества ПАВ в изолированной мицеллярной системе. Следующее значение λ_1 очень мало, но не равно нулю и соответствует обратному времени медленной релаксации $t_s \equiv 1/\lambda_1$ к финальному равновесию. Значения λ_k с индексами $k = 2, 3, \dots$ соответствуют обратным временам $t_f^{(k)} \equiv 1/\lambda_k$ релаксации к промежуточному квазиравновесию цилиндрических мицелл при $n > n_0$ (справа от потенциального горба работы агрегации на рис. 1.2). Это промежуточное равновесие устанавливается намного быстрее, чем происходит медленная релаксация, и эту стадию релаксации можно назвать быстрой релаксацией.

Как видно, значения λ_k с $k \geq 3$ расположены на рис. 3.1 почти эквидистантно, как и для случая систем со сферическими мицеллами. Время $t_f^{(2)} \equiv 1/\lambda_2$ – самое большое среди других специфических времен быстрой релаксации, его можно назвать временем быстрой релаксации. Другие специфические времена $t_f^{(k)}$ при $k \geq 3$ характеризуют более быстрые процессы при быстрой релаксации.

Собственные вектора $\mathbf{u}^{(k)}$, $k = 0, 1, \dots, N - 1$, матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ соответствуют релаксационным модам $\delta c_n^{(k)}$, $k = 0, 1, \dots, N - 1$ неравновесного распределения агрегатов по числам агрегации. Эти моды вносят вклад в общее поведение отклонения $\delta c_n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} E_k \exp(-\lambda_k t) \delta c_n^{(k)}$ функции распределения $c_n(t)$ от равновесного распределения \tilde{c}_n . Коэффициенты E_k определяются начальными условиями. Эти моды при $k = 1, 2, 3$ при релаксации к финальному равновесию для работы агрегации 1 и концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}}^{(1)} = 0.9896$, нормированные на равновесное распределение \tilde{c}_n , показаны на рис. 3.2. Хорошо видно, что с увеличением номера моды k увеличивается число минимумов и максимумов моды: один максимум и минимум при $k = 1$, два максимума и один минимум при $k=2$, два максимума и два минимума при $k=3$. Такое поведение совпадает со случаем систем сферических мицелл. Существенным отличием является величина соотношения между временами медленной и быстрой релаксацией. Если для сферических мицелл эта величина порядка 10^4 , то для цилиндрических мицелл – порядка 10^2 . Это объясняется увеличением времени быстрой релаксации цилиндрических мицелл из-за широкого спектра их размеров.

Перейдем к изучению зависимости времен и мод релаксации от концентрации мономеров \tilde{c}_1 в финальном равновесии (то есть зависимости от брутто-концентрации раствора ПАВ) и сравним эти зависимости с предсказаниями аналитической теории для дифференциального уравнения Беккера-Дёринга (будем называть последние "аналитическими", а полученные с помощью матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ – "численными"). Аналитические и численные

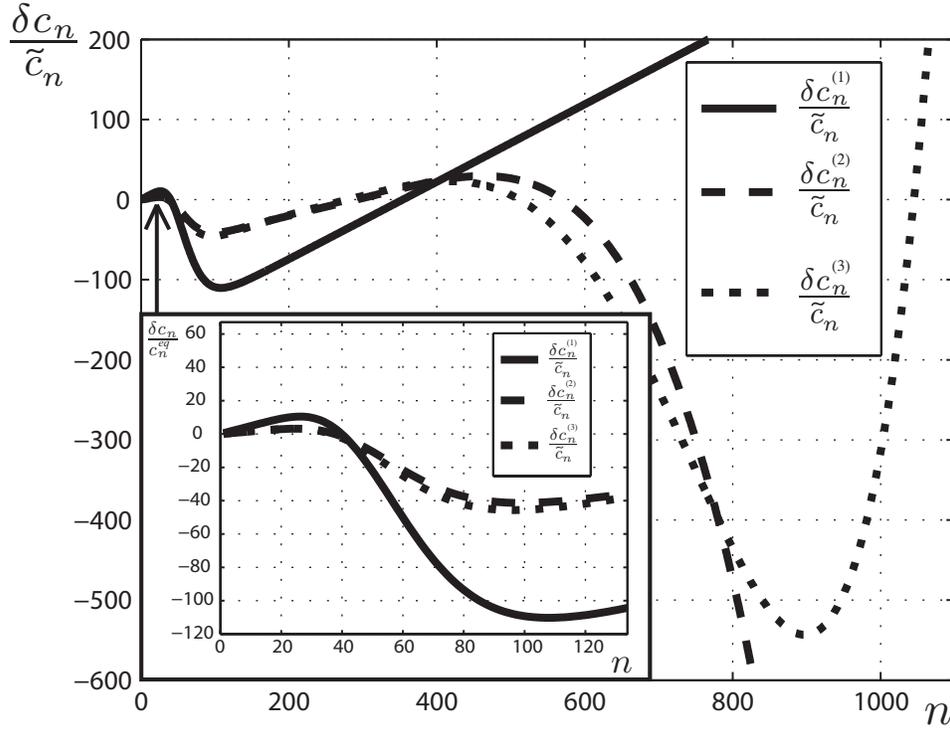


Рис. 3.2: Три нормированных релаксационных моды неравновесного распределения мицелл при релаксации к равновесию при $k = 1, 2, 3$ (для работы агрегации 1 и $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}}^{(1)} = 0.9896$).

зависимости времени t_s медленной релаксации от \tilde{c}_1 показаны на рис. 3.3. Сплошной линии соответствует характерное время $t_s \equiv 1/\lambda_1$, вычисленное при использовании уравнений (1.15), (1.25), (1.26) (для работы агрегации 1) и (1.28). Треугольники Δ относятся к зависимости, полученной после подстановки уравнений (1.15), (1.25), (1.26) и (1.28) в аналитическую формулу из [14, 44]

$$t_s = \frac{\tilde{C}_M}{\tilde{J}} \left(1 - \frac{\tilde{C}_M \tilde{n}_M^2}{\tilde{c}_1 + \tilde{C}_M [(\Delta \tilde{n}_M)^2 + \tilde{n}_M^2]} \right), \quad (3.1)$$

где

$$C_M \equiv \sum_{n=n_c+\Delta n_c}^N c_n \quad (3.1a)$$

– полная концентрация мицелл (включая сферические агрегаты с числами агрегации из интервала $(n_c + \Delta n_c, n_0)$),

$$\Delta n_c = (2/|W_n''|_{n=n_c})^{1/2} \quad (3.1b)$$

– полуширина потенциального горба работы агрегации в окрестности

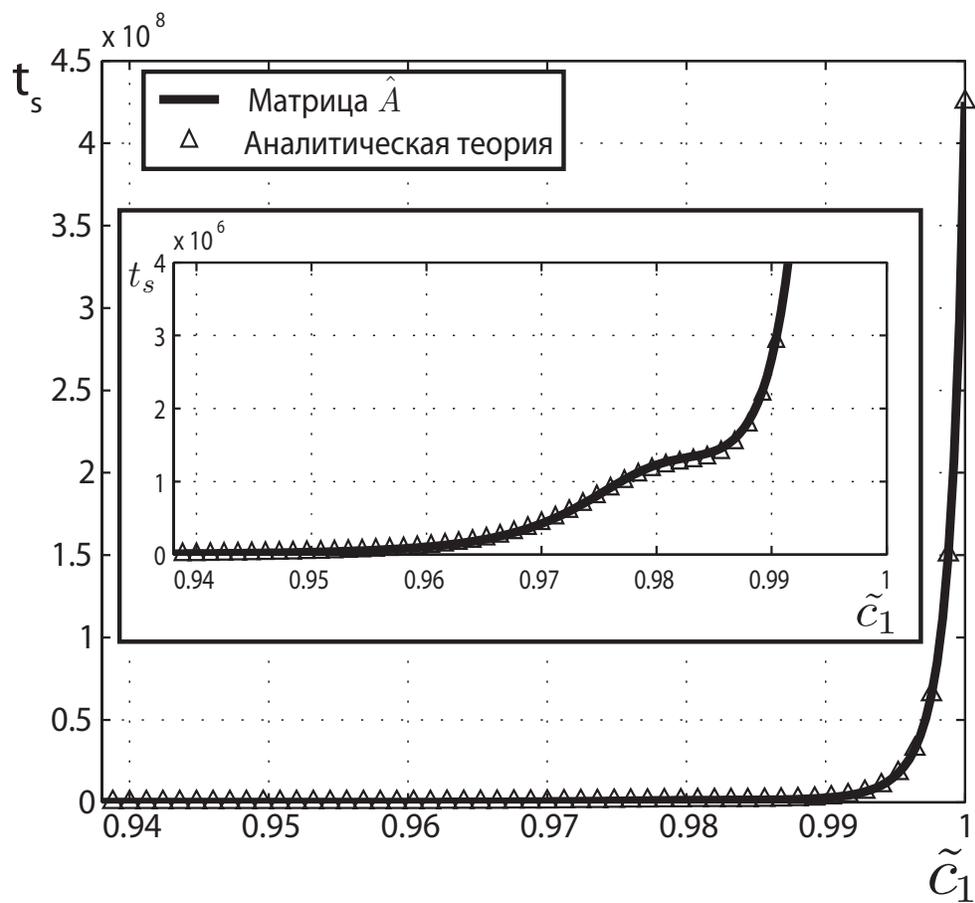


Рис. 3.3: Время t_s медленной релаксации как функция финальной равновесной концентрации мономеров (для работы агрегации 1).

$$n = n_c,$$

$$n_M \equiv \sum_{n=n_c+\Delta n_c}^N n c_n / C_M \quad (3.1c)$$

– среднее число агрегации мицелл,

$$(\Delta n_M)^2 \equiv \sum_{n=n_c+\Delta n_c}^N (n - n_M)^2 c_n / C_M \quad (3.1d)$$

– дисперсия чисел агрегации мицелл,

$$J = c_1 \left/ \sum_{n=2}^{n_s} (a_n c_n)^{-1} \right. \quad (3.1e)$$

– прямой стационарный поток агрегатов через потенциальный барьер работы агрегации, знаком тильда обозначаем значения величин в состоянии финального равновесия. Как видно из графиков, согласие численных и аналитических результатов в рассмотренном случае очень хорошее, даже для предмицеллярного состояния при $\tilde{c}_1 < (c_1)_{\text{ККМ}}^{(1)}$.

Зависимости собственных значений λ_k , $k = 2, 3, \dots, 6$ матрицы $\hat{\mathbf{A}}$, вычисленные с использованием (1.15), (1.25), (1.26) и (1.28) для работы агрегации 1, от равновесной концентрации мономеров показаны на рис. 3.4 сплошными линиями с соответствующими номерами k . Поведение аналитических собственных значений λ_k показано на рис. 3.4 символами * ($k = 2$) и × ($k = 3, 4, \dots$). Для вычисления аналитических λ_k мы использовали формулы из [44]

$$\lambda_2 = \frac{a_{\tilde{n}_M} [\tilde{c}_1 + \check{C}_M (\tilde{n}_* - n_0)^2]}{(\tilde{n}_* - n_0)^2}, \quad \lambda_k = \frac{(k-1) a_{\tilde{n}_*} \check{c}_1}{(\tilde{n}_* - n_0)^2}, \quad (k = 3, 4, \dots), \quad (3.2)$$

которые преобразуются в формулы (2.8) и (2.9) из [42] при условии $n_0 \ll \tilde{n}_M$. Здесь знак $\check{}$ обозначает величины, которые относятся к промежуточному квазиравновесному состоянию, достигаемому в конце стадии быстрой релаксации.

Как следует из поведения кривых для численных и аналитических значений λ_k , показанных на рис. 3.4, отношение численных и аналитических значений требует специальных комментариев. Прежде всего, при выводе аналитических формул в [42] предполагалось, что работа агрегации является линейной функцией размера мицеллы. Таким образом, область нелинейного поведения работы \bar{W}_n между числами агрегации n_c и n_0 исключалась из рассмотрения. Для выбранных параметров (1.26) работы агрегации (1.25) полное число мицелл в области между числами агрегации n_c и n_0 сравнимо с полным числом мицелл, когда брутто-концентрация ПАВ

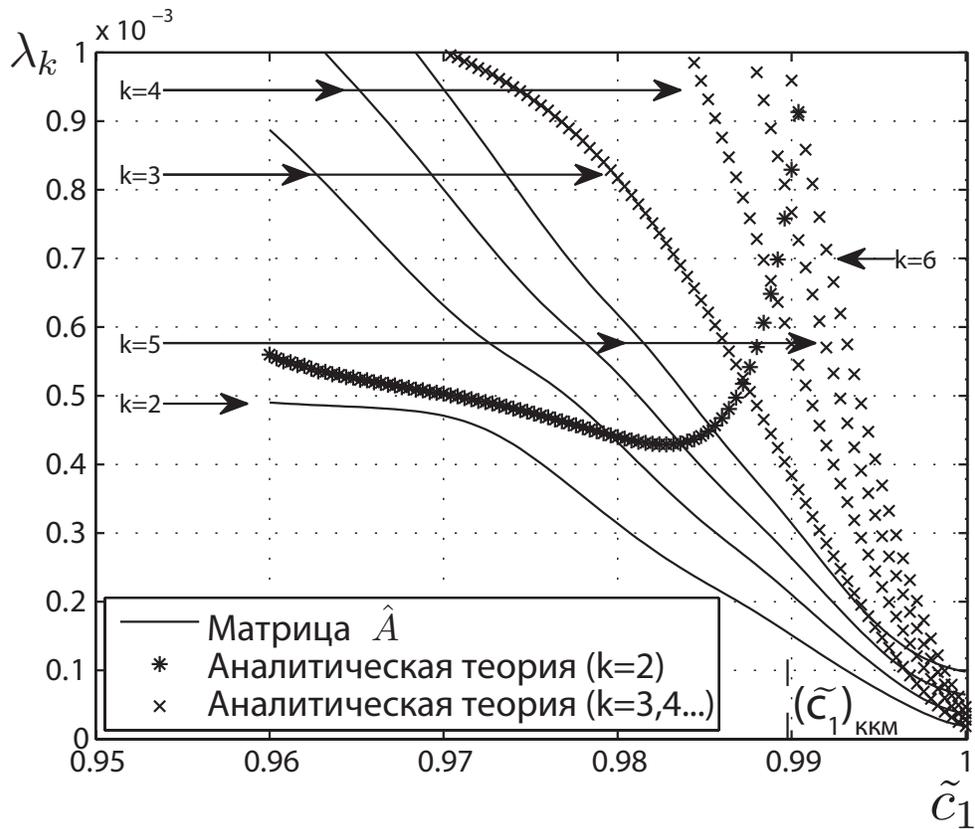


Рис. 3.4: Значения λ_k (обратные времена быстрой релаксации) как функции равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 для дискретных и аналитических вычислений (для работы агрегации 1 и $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{KKM}}^{(1)} = 0.9896$).

близка к ККМ. С увеличением брутто-концентрации ПАВ доля мицелл в области $[n_c, n_0]$ уменьшается, это объясняет улучшение согласия численных и аналитических результатов в этой области. Также следует сказать, что резкое увеличение различий численных и аналитических результатов при высокой концентрации \tilde{c}_1 в окрестности $\tilde{c}_1 = 1$ связано с трудностью вычисления собственных значений при таких концентрациях¹.

С ростом концентрации \tilde{c}_1 на рис. 3.4 кривые, обозначенные символами *, последовательно пересекают кривые, обозначенные символами × для каждого $k = 3, 4, 5 \dots$, начиная с $\tilde{c}_1 = 0.9873$ и выше. Это означает, что аналитическая теория [42, 44] быстрой релаксации цилиндрических мицелл предсказывает возможность вырождения собственных значений при некоторых брутто-концентрациях ПАВ. После пересечения с кривой аналитической λ_3 , аналитическое собственное значение λ_2 перестает быть самым малым собственным значением, и наибольшее время релаксации становится связанным с аналитическим собственным значением λ_3 . Однако, поведение собственных значений матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ (показанных сплошными линиями) отличается в случае работы 1. Мы можем увидеть, что вырождение собственных значений матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ отсутствует. Пересечений кривых для любых λ_k , $k = 2, 3, 4 \dots$ нет.

Сравним поведение кривых для численных и аналитических λ_k в случае работы агрегации 2. Используя уравнения (1.15), (1.25), (1.27) и (1.28), мы получили результаты, изображенные на рис. 3.5. Как мы можем увидеть, все собственные числа матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ имеют одну точку перегиба, до которой кривая похожа на кривую, соответствующую λ_k в аналитической теории. После точки перегиба собственные значения дискретной матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ как функции \tilde{c}_1 схожи с кривыми для собственных значений λ_{k+1} в аналитической теории. При этом, кривая для аналитического собственного значения λ_2 становится, по крайней мере приблизительно, огибающей для точек перехода между нижней и верхней частями для всех собственных значений λ_k дискретной матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при $k \geq 2$. Картина похожа на ситуацию с собственными значениями матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ в случае сферических мицелл [49], несмотря на то, что модели работы агрегации и коэффициентов захвата совершенно отличаются от моделей для сферических мицелл. Согласие между численными и аналитическими λ_k улучшается в случае работы агрегации 2. Как мы заметили в главе 1, это следствие выбора параметров работы 2. При ККМ соответствующая концентрация мономеров больше единицы ($(c_1)_{\text{ККМ}}^{(2)} = 1.0175$), и сильное неравенство $n_0 \ll \check{n}_M$ выполнено даже при $\tilde{c}_1 \simeq (c_1)_{\text{ККМ}}^{(2)}$. Напомним, точность вычислений падает для больших концен-

¹При таких концентрациях достижение необходимой точности расчетов требует увеличения числа обрезания N до значения $N > 5000$, а вместе с ним и размера матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга.

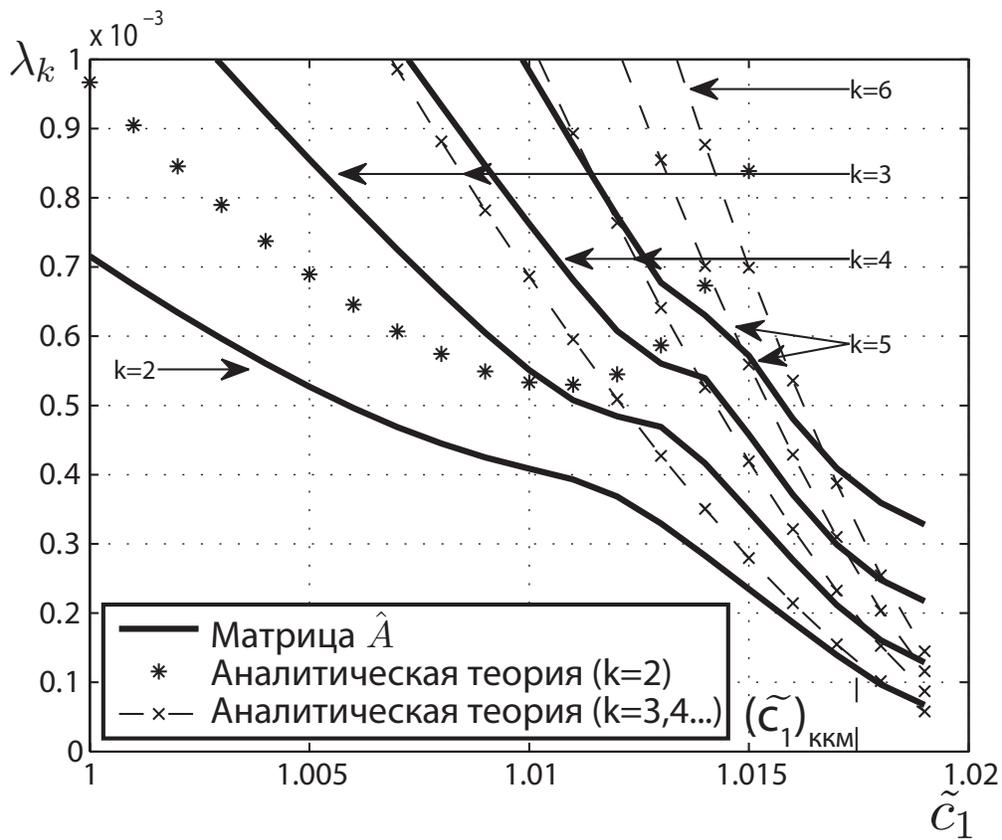


Рис. 3.5: Величины λ_k (обратные характерные времена быстрой релаксации) как функции финальной равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 для дискретных и аналитических вычислений (для работы агрегации 2 и $(c_1)_{\text{ККМ}}^{(2)} = 1.0175$).

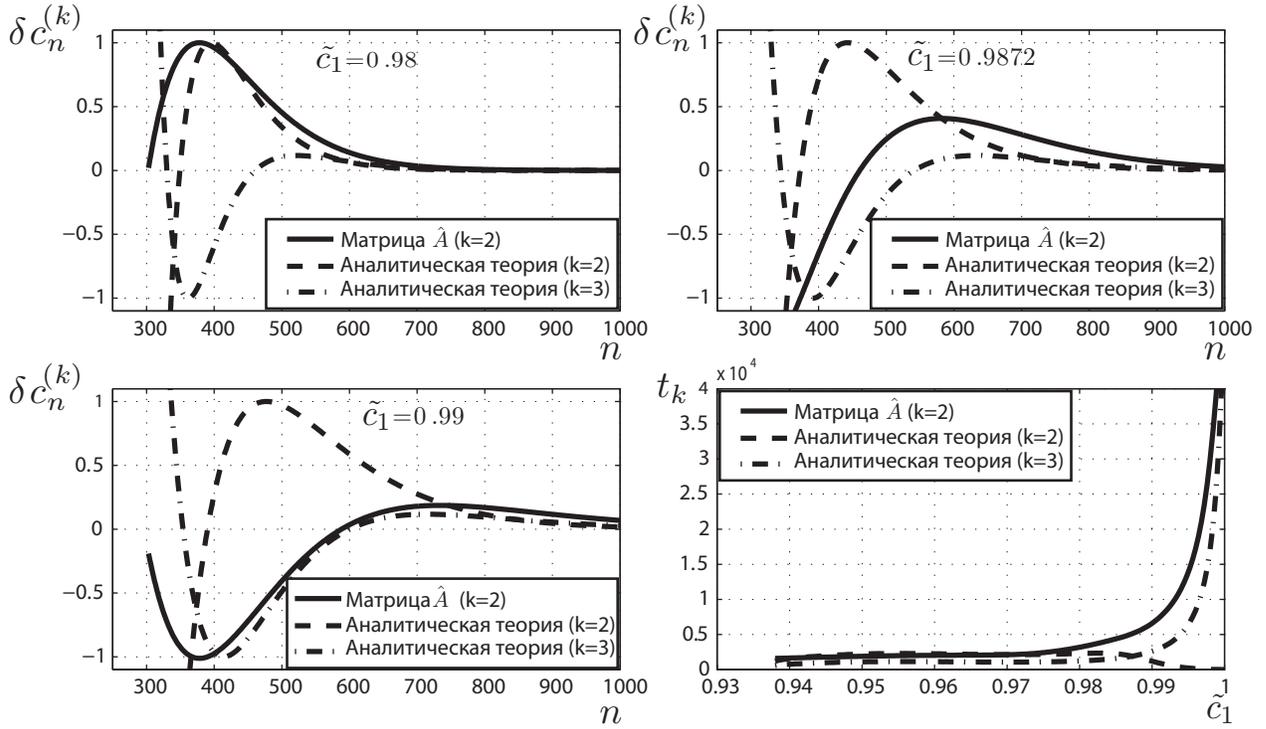


Рис. 3.6: Переход численной релаксационной моды $\delta c_n^{(2)}$ от аналитической моды $\delta c_n^{(2)}$ к $\delta c_n^{(3)}$ и поведение времени t_f быстрой релаксации с увеличением финальной равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 (для работы агрегации 1).

траций $\tilde{c}_1 > (c_1)_{\text{ККМ}}^{(2)}$.

Если присутствие точки перегиба численной кривой для величины λ_k показывает переключение между аналитическими λ_k и λ_{k+1} , то мы должны наблюдать переход численной релаксационной моды от аналитической моды для λ_k к моде для λ_{k+1} . Действительно, такой переход виден на рис. 3.6, на котором показан сдвиг первой численной моды быстрой релаксации для цилиндрических мицелл как функции числа агрегации с увеличением финальной равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 .

Аналитическая теория дает следующие выражения релаксационных мод на стадии быстрой релаксации цилиндрических мицелл [42, 44]

$$\delta c_n^{(k)} = e^{\frac{n-n_0}{\tilde{n}_M - n_0}} L_{k-1} \left(\frac{n - n_0}{\tilde{n}_M - n_0} \right), \quad k = 2, 3, \dots, \quad (3.3)$$

где $L_k(x)$ полиномы Лагерра: $L_0(x) = 1$, $L_1(x) = 1 - x$, $L_2(x) = 1 - 2x + (1/2)x^2, \dots$. На рис. 3.6 сплошные линии показывают сдвиг моды $\delta c_n^{(2)}$ (полученной с помощью матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при $k = 2$ с использованием уравнений (1.15), (1.25), (1.26) и (1.28) для работы агрегации 1) как функции числа агрегации n с увеличением равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 от значения 0.98 до 1.12, а также соответствующее поведение

численного времени $t_f \equiv 1/\lambda_2$ быстрой релаксации.

Так как λ_2 является самым малым по абсолютной величине среди собственных значений матрицы $\hat{\mathbf{A}}$, относящихся к быстрой релаксации, то время t_f характеризует длительность стадии быстрой релаксации. Пунктирные и штрих-пунктирные линии на рис. 3.6 обозначают поведение выражений для аналитических мод $\delta c_n^{(2)}$ и $\delta c_n^{(3)}$, соответственно, связанных с первым и вторым полиномами Лагерра (как следует из уравнения (3.3)), и соответствующее поведение аналитических времен t_2 и t_3 . Как мы видим на первом графике рис. 3.6, даже в случае работы 1 поведение численной моды $\delta c_n^{(2)}$ при $\tilde{c}_1 = 0.98$ близко к аналитической моде $\delta c_n^{(2)}$. При увеличении \tilde{c}_1 кривая численной моды $\delta c_n^{(2)}$ сдвигается в сторону кривой аналитической моды $\delta c_n^{(3)}$ на втором графике и становится очень близкой к этой кривой, начиная с $\tilde{c}_1 = 0.99$ на третьем графике. Этот непрерывный сдвиг численной моды $\delta c_n^{(2)}$ подтверждается на четвертом графике переходом времени t_f быстрой релаксации. Соответствующий переход в наших численных расчетах также оказывается непрерывным (сплошная кривая на четвертом графике). Окончательно, мы можем сказать, что аналитическая теория дает достаточно хорошее описание долгоживущих мод быстрой релаксации цилиндрических мицелл, при этом все же некоторые тонкие детали выявляются только численными расчетами на основе дискретных уравнений Беккера-Дёринга. Увеличивающееся расхождение между аналитической и дискретной теорией в описании короткоживущих мод быстрой релаксации с ростом их числа k может быть объяснено увеличением числа осцилляций этих мод внутри диапазона чисел агрегации цилиндрических мицелл (как видно из рис. 3.6), которые требуют более детального описания этих мод на интервале от n до $n + 1$, чем их описание дифференциальными кинетическими уравнениями. Также стоит заметить, что, как следует из четвертого графика на рис. 3.6, переключение с аналитического времени t_2 на t_3 происходит при брутто-концентрации ПАВ, меньшей чем ККМ (соответствующая концентрация $\tilde{c}_1 = 0.9873$ меньше, чем $(c_1)_{\text{ККМ}} = 0.9896$). Использование аналитической теории, которая обусловлена существованием достаточно высоких потенциальных барьеров для потоков агрегатов через потенциальный горб работы агрегации, несправедливо для концентраций ниже ККМ. Однако, как мы видели, общая картина релаксации при малых отклонениях от финального равновесного состояния сохраняется для численных $\delta c_n^{(2)}$ и t_f даже ниже ККМ.

3.2 Мицеллообразование и релаксация при больших отклонениях от равновесия

Рассмотрим ситуацию, при которой начальное отклонение от финального равновесного состояния в мицеллярной системе является большим, и вместо линеаризованных дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга (1.34)-(1.37) мы должны использовать нелинейные уравнения (1.9)-(1.12). Согласно уравнению (2.9) начальное распределение агрегатов ПАВ в растворе можно определить выражением

$$c_n(0) = A_n(0)c_1^n(0) \exp(-\bar{W}_n). \quad (3.4)$$

Ниже мы рассмотрим мицеллообразование и релаксацию в двух противоположных случаях. Первый соответствует начальному большому преобладанию ПАВ в агрегатах по сравнению с финальным равновесным состоянием и реализуется при $c_1(0) < \tilde{c}_1$. Второй относится к случаю начального дефицита ПАВ в агрегатах и реализуется при $c_1(0) > \tilde{c}_1$.

3.2.1 Релаксация при большом начальном избытке ПАВ в агрегатах

Рассмотрим ситуацию, в которой молекулы ПАВ изначально находятся в агрегатах в существенно большем количестве, чем в финальном равновесном состоянии. Удобно ввести множитель $A_n(0)$ таким образом, чтобы масштаб отклонения начального распределения от равновесного при разных числах агрегации n контролировался только одним параметром A , например,

$$A_n(0) = 1 + A \sin \left[\frac{\pi(n-1)}{N-1} \right], \quad (A > 0). \quad (3.5)$$

Ситуация большого начального избытка ПАВ в агрегатах может быть достигнута, если в уравнении (3.5) положить $A = 3000$. Прямые вычисления с помощью уравнений (1.9)-(1.12) с учетом выражений (1.15), (1.25), (1.26) и (1.28) позволяют найти концентрации c_n агрегатов как функции времени для каждого числа агрегации n . Сначала рассмотрим эволюции концентрации мономеров $\tilde{c}_1(t)$, полной концентрации $C_A(t) \equiv \sum_{n=2}^{n_c} c_n(t)$ малых предмицеллярных агрегатов и полного количества $B_A(t) \equiv \sum_{n=2}^{n_c} n c_n(t)$ ПАВ в этих агрегатах, полной концентрации мицелл $C_M(t) \equiv \sum_{n=n_c}^N c_n(t)$ и полного количества молекул $B_M(t) \equiv \sum_{n=n_c}^N n c_n(t)$ ПАВ в мицеллах. Поведение этих вели-

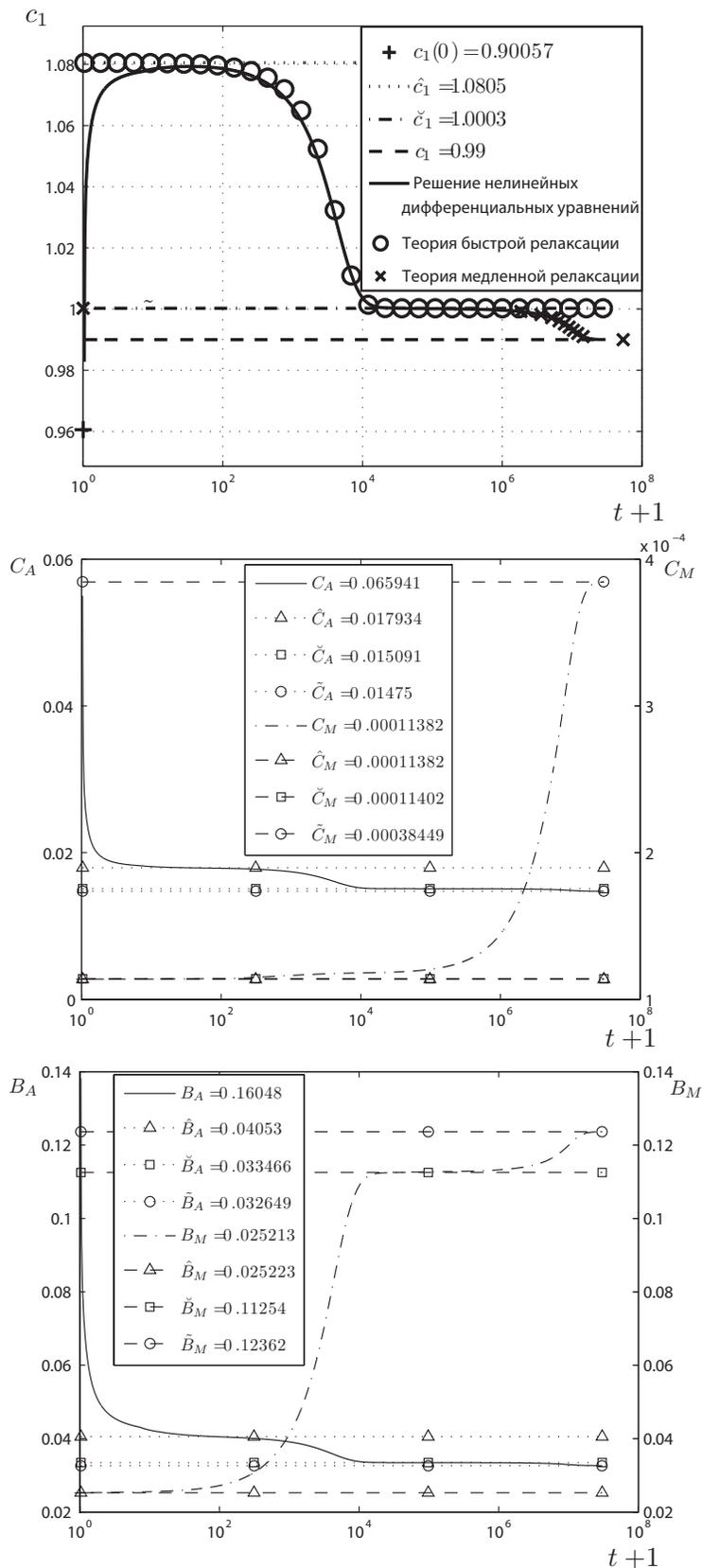


Рис. 3.7: Концентрация мономеров c_1 , полная концентрация докритических агрегатов C_A и полная концентрация мицелл C_M , полное количество B_A молекул ПАВ в докритических агрегатах и полное количество B_M молекул ПАВ в мицеллах как функции времени при начальном распределении агрегатов определяемом уравнениями (3.4), (3.5) при $A = 3000$.

чин показаны на рис. 3.7 в логарифмическом масштабе времени. Как видно, концентрация $c_1(t)$ демонстрирует немонотонное поведение в процессе релаксации, в то время как величины $C_A(t)$, $C_M(t)$ и $B_A(t)$, $B_M(t)$ меняются монотонно. Вначале концентрация $c_1(t)$ заметно растет, а затем падает до равновесного значения \tilde{c}_1 , соответствующего начальной полной концентрации ПАВ. При достижении определенных значений, обозначенных \hat{c}_1 и \check{c}_1 на рис. 3.7, концентрация мономеров "замерзает" на некоторое время. Такое поведение позволяет говорить о наличии характерных стадий процесса релаксации, которые можно упорядочить по возрастанию масштаба времени.

Первая стадия самая короткая ($t = 1 \div 500$), ее можно назвать стадией ультрабыстрой релаксации. Эта стадия характеризуется на рис. 3.7 увеличением концентрации мономеров до значения \hat{c}_1 (которое значительно больше, чем начальное значение концентрации мономеров) и уменьшением полной концентрации докритических агрегатов и полного количества молекул ПАВ в них до значений \hat{C}_A и \hat{B}_A . Как следует из уравнения (1.9), рост концентрации $c_1(t)$ на этой стадии обусловлен большой положительной суммой $\sum_{n=1}^{N-1} a_n \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1}(0)$ (испусканием мономеров из агрегатов), которая не зависит от $c_1(t)$. Из уравнений (3.4)-(3.5) при $A = 3000$ и кривых для $C_A(t)$ и $C_M(t)$ на рис. 3.7 следует, что самый значительный вклад в эту сумму на первой стадии вносят малые докритические агрегаты. Скорость $\partial c_1 / \partial t$ роста концентрации мономеров уменьшается с увеличением $c_1(t)$ ввиду отрицательного слагаемого в правой части уравнения (1.9). Кроме того, число агрегации $n_c(t)$ максимума работы агрегации уменьшается с ростом c_1 , и положительный вклад малых докритических агрегатов в $\partial c_1 / \partial t$ уменьшается. В результате, концентрация мономеров, а также величины $C_A(t)$ и $B_A(t)$ стабилизируются при $c_1 = \hat{c}_1$. На первой стадии величины $C_M(t)$ и $B_M(t)$ не меняются. Таким образом значение $c_1 = \hat{c}_1$ можно рассматривать как первое квазиравновесное значение концентрации мономеров, соответствующее агрегативному квазиравновесию между мономерами и докритическими агрегатами.

Следующая стадия ($t = 5 \cdot 10^2 \div 10^5$) определена относительно быстрым уменьшением концентрации мономеров от значения \hat{c}_1 до значения \check{c}_1 . Вместе с c_1 , величины $C_A(t)$ и $B_A(t)$ релаксируют до значений \check{C}_A и \check{B}_A . Полная концентрация $C_M(t)$ мицелл остается почти постоянной на этой стадии, в то время как полное количество $B_M(t)$ молекул ПАВ в мицеллах увеличивается в несколько раз. Таким образом, значение $c_1 = \check{c}_1$ можно рассматривать как второе квазиравновесное значение концентрации мономеров, соответствующее агрегативному квазиравновесию между мицеллами, а вторую стадию назвать стадией быстрой релаксации.

Последняя стадия ($t = 10^5 \div 3 \cdot 10^7$) характеризуется медленным уменьше-

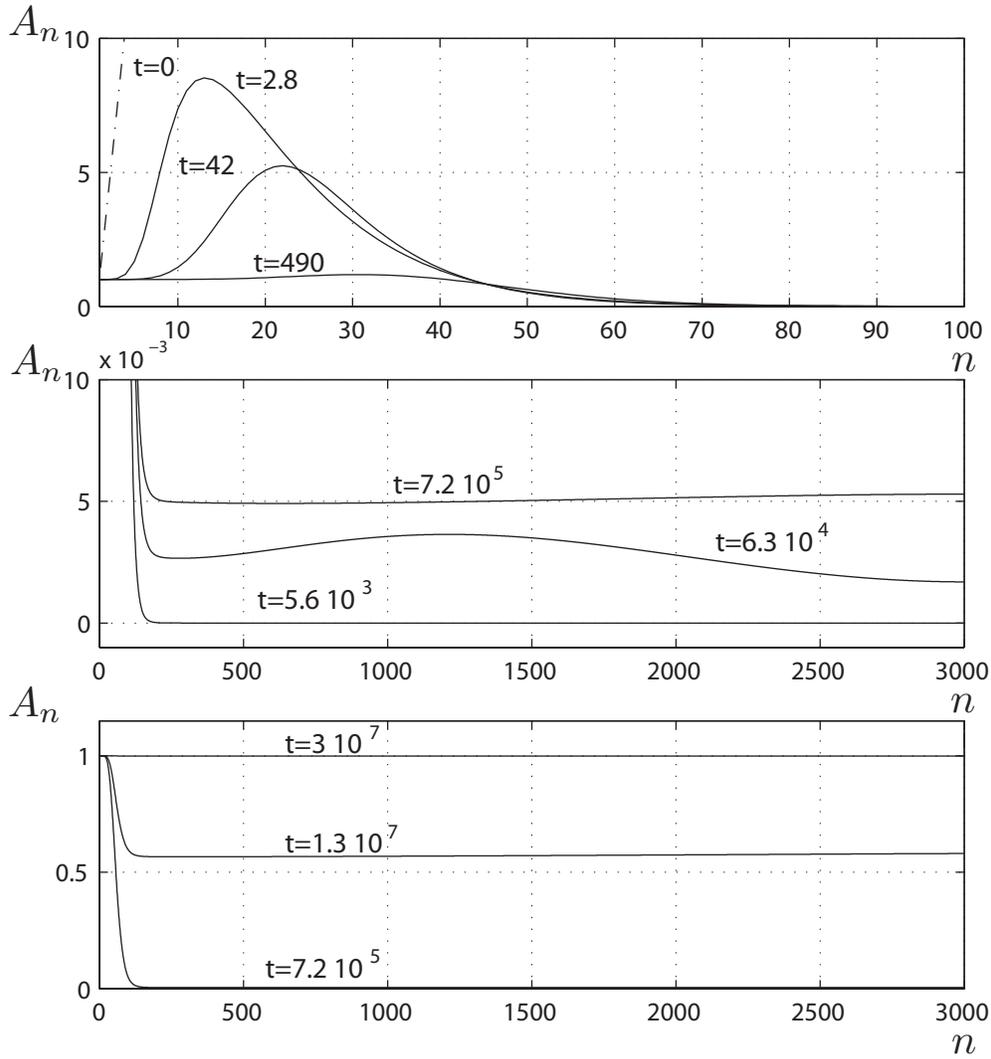


Рис. 3.8: Распределение $A_n(t)$ агрегатов по числам агрегации нормированное на квазиравновесное распределение при текущей концентрации мономеров $c_1(t)$ на разных стадиях релаксации при большом начальном избытке агрегатов.

нием концентрации мономеров до финального значения \tilde{c}_1 , когда мономеры, докритические агрегаты и мицеллы достигают полного агрегативного равновесия. Полная концентрация мицелл растет в несколько раз, но величины $B_M(t)$, а особенно $C_A(t)$ и $B_A(t)$ меняются незначительно. Эта стадия может быть рассмотрена как стадия медленной релаксации.

Установление квазиравновесного состояния в конце стадий ультрабыстрой и быстрой релаксаций и установление равновесия в конце стадии медленной релаксации хорошо видно на рис. 3.8. Как следует из уравнений (1.15) и (2.9), нормированное распределение $A_n(t)$ равно единице для всех чисел агрегации n в случае полного агрегативного равновесия в мицеллярных системах. В случае локального квазиравновесия, устанавливающегося в некотором диапазоне чисел агрегации, нормированное распре-

деление $A_n(t)$ не зависит от числа агрегации в этом диапазоне и может отличаться от единицы. Как видно на рис. 3.8, нормированное распределение $A_n(t)$ стремится в конце стадии ультрабыстрой релаксации ($t \simeq 500$) к плато $A_n(t) = 1$ для малых докритических агрегатов. Это означает, что мы наблюдаем локальное квазиравновесие между мономерами и докритическими агрегатами. К концу стадии быстрой релаксации ($t \simeq 10^5$), $A_n(t)$ стремится к независящему от n значению в диапазоне устойчивых мицелл. Тот факт, что это значение меньше единицы означает, что мы наблюдаем локальное равновесие только для мицелл, а не для мицелл и мономеров. На стадии медленной релаксации, плато функции $A_n(t)$ в диапазоне устойчивых мицелл растет как целое до тех пор, пока не достигнет уровня $A_n(t) = 1$ для всех n при финальном равновесии.

Заметим, что немонотонное поведение концентрации мономеров ПАВ, показанное на рис. 3.7, связано с нашим выбором начального распределения (3.4), для которого полная концентрация малых докритических агрегатов была более чем в $6 \cdot 10^2$ больше, чем полная концентрация мицелл. Уменьшение отношения $C_A(0)/C_M(0)$ позволяет наблюдать монотонную релаксацию концентрации мономеров. Такая ситуация отражена на рис. 3.9 для случая работы 1, если мы положим:

$$A_n(0) = 2 - \exp[-0.01(n - 1)] \quad (3.6)$$

вместо уравнения (3.5). Как видно из рис. 3.9, все стадии, прокомментированные на рис. 3.7, присутствуют и в этом случае. Вместо немонотонного поведения концентрации мономеров, немонотонное поведение демонстрирует полная концентрация докритических агрегатов.

Перейдем теперь к сравнению полученных результатов с предсказаниями аналитических теорий. В работе [16] было установлено, что концентрация мономеров $c_1(t)$ для систем цилиндрических мицелл на стадии быстрой релаксации при большом начальном отклонении от равновесия должна удовлетворять формуле:

$$c_1(t) = \check{c}_1 \left[1 - \frac{\check{n}_M \left(\frac{\check{C}_M}{\check{c}_1} + \frac{1}{\check{n}_M \Delta \check{n}_M} \right)}{D \exp \left[a_{\check{n}_M} \left(\frac{\check{C}_M}{\check{c}_1} + \frac{\check{c}_1}{\check{n}_M \Delta \check{n}_M} \right) t \right] - 1} \right], \quad (3.7)$$

где верхний знак " $\check{}$ " обозначает величины относящиеся к промежуточному квазиравновесному состоянию, которое достигается в конце стадии быстрой релаксации, постоянная интегрирования D определяется из начального значения $c_1(0)$ концентрации мономеров следующим образом

$$D \equiv 1 + \frac{\check{c}_1 \check{n}_M \left(\frac{\check{C}_M}{\check{c}_1} + \frac{1}{\check{n}_M \Delta \check{n}_M} \right)}{\check{c}_1 - c_1(0)}. \quad (3.8)$$

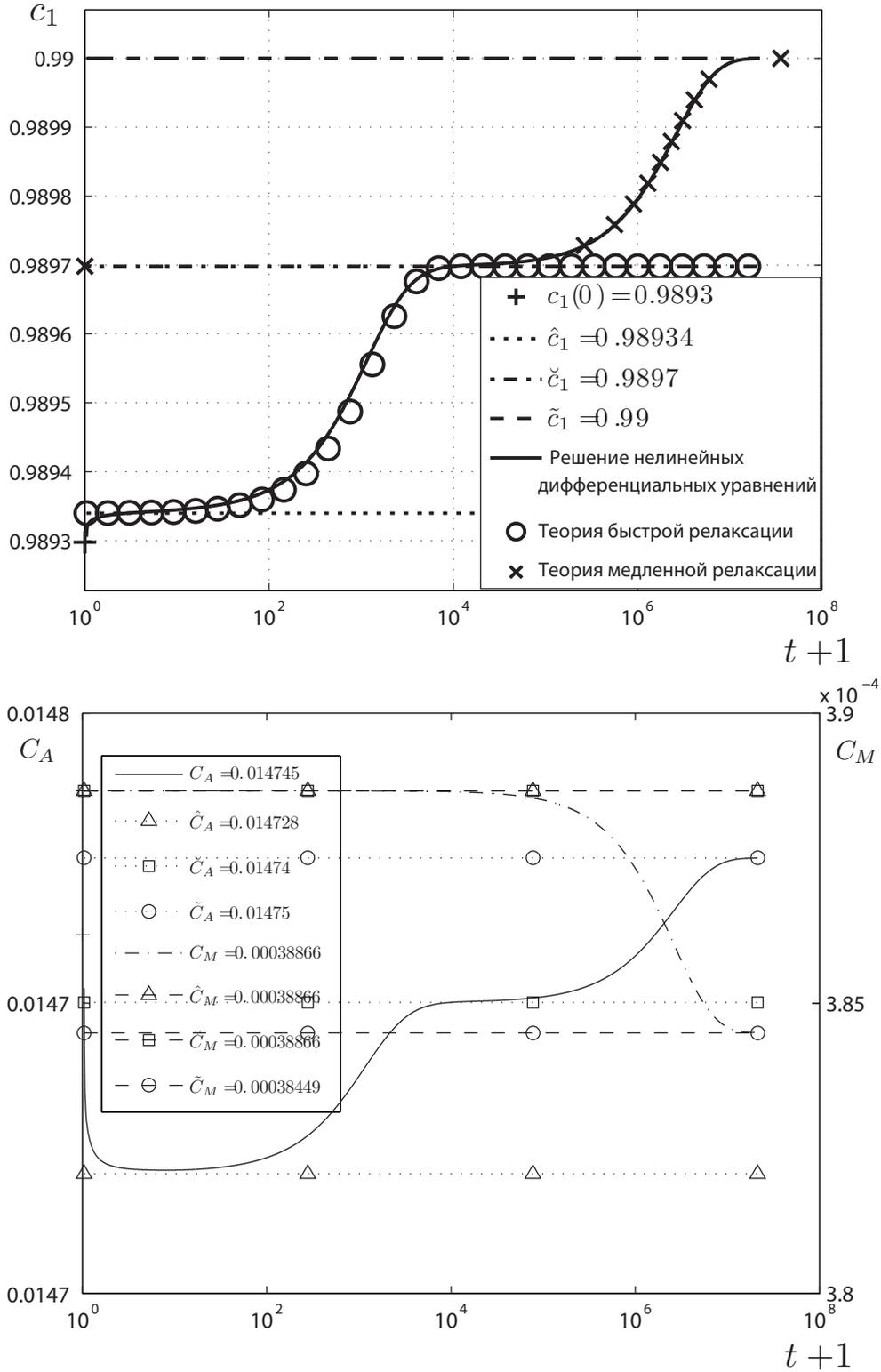


Рис. 3.9: Концентрация мономеров c_1 , полная концентрация докритических агрегатов C_A , полная концентрация C_M мицелл как функции времени при начальном распределении агрегатов, определенном уравнением (3.6).

Другие величины в уравнениях(3.7) и (3.8) определены в уравнениях(3.1a),(3.1c),(3.1d). Кружочки на рис. 3.7 и 3.9 соответствуют вычислениям с помощью уравнений (3.7) и (3.8) при $c_1(0) = \hat{c}_1$. Аналитическая кривая на рис. 3.7 и 3.9 хорошо описывает численное поведение концентрации мономеров на стадии быстрой релаксации.

Готовой формулы для описания поведения концентрации мономеров на стадии медленной релаксации при больших начальных отклонениях от финального равновесного состояния не существует, но она может быть получена в рамках подхода, развитого в [37–41, 44]. Движущей силой установления равновесия в мицеллярных системах является различие в прямом J' и обратном J'' потоках агрегатов по оси чисел агрегации через максимум работы агрегации W_n . Эти потоки описывают изменение полной концентрации C_M мицелл

$$\frac{dC_M}{dt} = J' - J''. \quad (3.9)$$

Согласно рис. 3.8, прокомментированному выше, распределение агрегатов на стадии медленной релаксации может быть переписано в виде:

$$c_n(t) = \begin{cases} c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n), & n = 2, \dots, n_c - \Delta n_c \\ A(t)c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n), & n = n_c + \Delta n_c, \dots, N \end{cases}, \quad (3.10)$$

где предэкспоненциальный множитель $A(t)$ связан с полной концентрацией мицелл C_M . Как следует из уравнений (3.1a) и (3.10)

$$A(t) = \frac{C_M(t)}{\sum_{n=n_c+\Delta n_c}^N c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)}. \quad (3.11)$$

Прямой J' и обратный J'' потоки агрегатов можно определить с помощью уравнений (3.1e),(3.10) и (3.11), так же как и в [37–41, 44] находим

$$J' = a_{n_c} c_1^{n_c+1} \frac{\exp(-\bar{W}_n)}{\pi^{1/2} \Delta n_c}, \quad (3.12)$$

$$J'' = a_{n_c} c_1^{n_c} C_M \frac{\exp(-\bar{W}_c)}{\pi^{1/2} \Delta n_c \sum_{n=n_c+\Delta n_c}^N c_1^{n-1} \exp(-\bar{W}_n)}. \quad (3.13)$$

Осознавая, что полная концентрация мицелл $C_M(t)$ и концентрация мономеров ПАВ $c_1(t)$ связаны уравнением баланса ПАВ в единице объема системы,

и учитывая уравнения (3.10) и (3.11), мы можем написать

$$c_1(t) + \sum_{n=2}^{n_c - \Delta n_c} n c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n) + C_M(t) \frac{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N n c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)}{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)} = C, \quad (3.14)$$

где C — фиксированное полное количество молекул ПАВ в единице объема раствора. С учетом уравнений (3.12) и (3.13), уравнения (3.9) и (3.14) образуют замкнутую систему по отношению к концентрациям C_M и $c_1(t)$. Дифференцируя уравнение (3.14) по времени, получаем

$$\frac{dC_M}{dt} = - \frac{c_1 + \sum_{n=2}^{n_c - \Delta n_c} n^2 c_1^n \exp(-\bar{W}_n) + C_M \Delta n_M}{c_1 n_M} \frac{dc_1}{dt}, \quad (3.15)$$

где n_M и Δn_M являются согласно уравнениям (3.1c), (3.1d) и (3.10) следующими функциями концентрации мономеров $c_1(t)$

$$n_M = \frac{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N n c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)}{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)}, \quad (3.16a)$$

$$(\Delta n_M)^2 = \frac{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N n^2 c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)}{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)} - \left(\frac{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N n c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)}{\sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N c_1^n(t) \exp(-\bar{W}_n)} \right)^2, \quad (3.16b)$$

. Подставляя уравнение (3.15) и уравнения (3.12) и (3.13) в левую и правую части уравнения (3.9) соответственно, и интегрируя полученное уравнение, найдем

$$\int_{c_1(0)}^{c_1(t)} \frac{c_1' \left(c_1' + \sum_{n=2}^{n_c - \Delta n_c} n^2 c_1'^n \exp(-\bar{W}_n) + (\Delta n_M)^2 C_M \right) dc_1'}{J' n_M \left[c_1' - C_M / \sum_{n=n_c + \Delta n_c}^N c_1'^{n-1} \exp(-\bar{W}_n) \right]} = -t. \quad (3.17)$$

Здесь величины n_c , Δn_c , J' , n_M , Δn_M и C_M являются функциями концентрации мономеров согласно уравнениям (1.25), (3.1b), (3.12), (3.14), (3.16a)

и (3.16b). Крестики на рис. 3.7 и 3.9 соответствуют вычислениям с помощью уравнения (3.17) при $c_1(0) = \check{c}_1$. Как следует из рис. 3.7 и 3.9, аналитические кривые хорошо описывают численное поведение концентрации мономеров на стадии медленной релаксации.

3.2.2 Мицеллообразование и релаксация при большом начальном избытке мономеров ПАВ

Перейдем к рассмотрению мицеллообразования и релаксации в системах с цилиндрическими мицеллами при большом начальном дефиците молекул ПАВ в агрегатах. Положим в уравнение (3.4)

$$A_n(0) = \exp[-10^{-6}n(n + 10^3)] \quad (3.18)$$

и используем модель работы агрегации 1. Проведение прямых численных вычислений с помощью уравнений (1.9)-(1.12) и уравнений (1.15), (1.25), (1.26) и (1.28) позволяют нам получить концентрации агрегатов $c_n(t)$ как функции времени для каждого числа агрегации n . Снова, как и в случае начального избытка агрегатов, на рис. 3.10 можно наблюдать стадии ультрабыстрой, быстрой и медленной релаксаций. Нормированное распределение $A_n(t)$ в конце стадии ультрабыстрой релаксации ($t \simeq 50$) стремится к плато $A_n(t) = 1$ для малых докритических агрегатов. В конце стадии быстрой релаксации ($t \simeq 10^4$) $A_n(t)$ стремится к независимому от n значению в области устойчивых мицелл. Это значение больше единицы. На стадии медленной релаксации плато $A_n(t)$ в области устойчивых мицелл изменяется как целое до тех пор, пока не достигнет ($t \simeq 10^7$) уровня $A_n(t) = 1$ для всех n при финальном полном равновесии.

В дополнение к поведению распределения $A_n(t)$ полезно рассмотреть также эволюцию концентрации мономеров $c_1(t)$, полную концентрацию $C_A(t)$ малых докритических агрегатов и полную концентрацию мицелл $C_M(t)$, которые были определены выше. Поведение этих величин показано на рис. 3.11 в логарифмическом масштабе времени.

Как видно из рис. 3.11, на стадии ультрабыстрой релаксации нет заметного изменения концентраций мономеров и полной концентрации докритических агрегатов. Таким образом, эту стадию можно наблюдать только по установлению плато распределения агрегатов в области докритических агрегатов на рис. 3.10.

Другой интересной особенностью начального распределения (3.18) является то, что минимум концентрации мономеров и полной концентрации докритических агрегатов достигаются в конце стадии быстрой релаксации. Несмотря на такое немонотонное поведение концентрации мономеров, аналитические кривые, полученные с помощью выражений (3.7) и (3.17), также

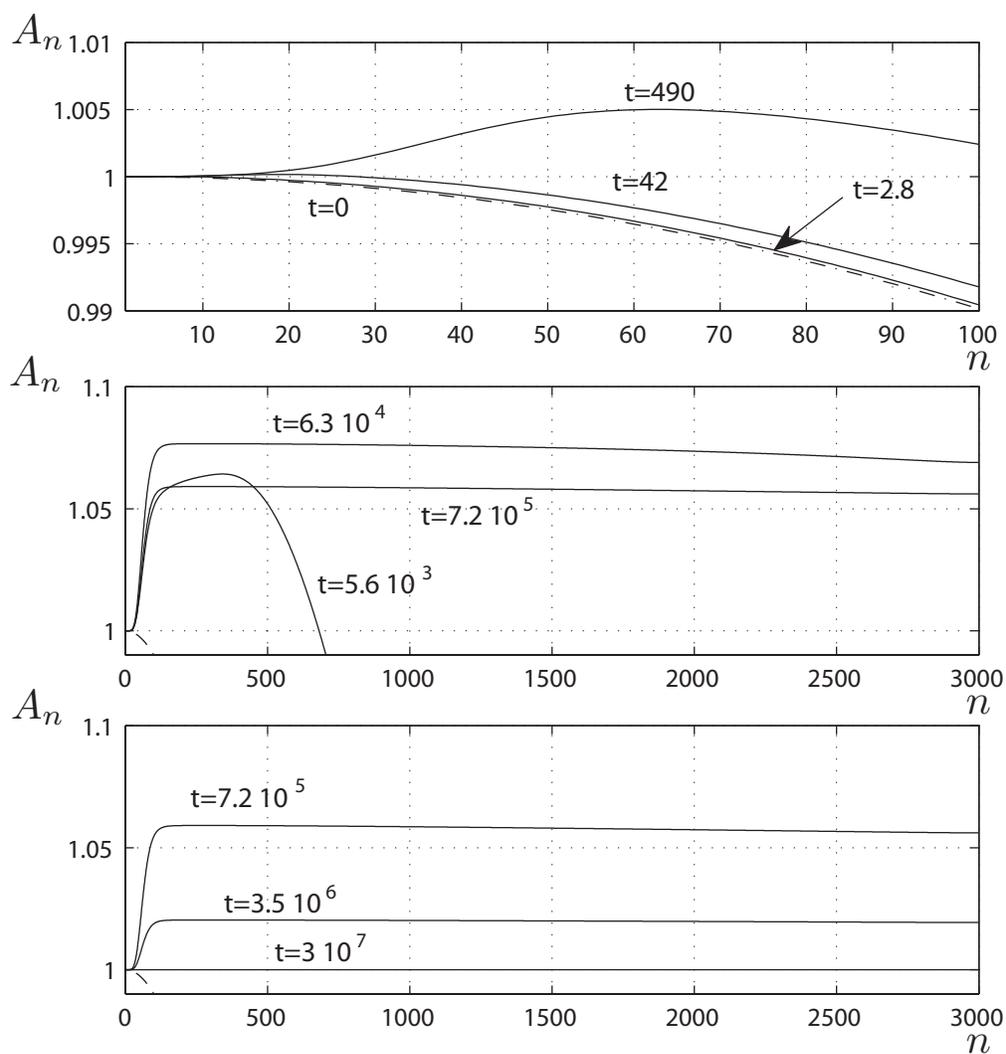


Рис. 3.10: Распределение агрегатов $A_n(t)$ по числам агрегации, нормированное на квазиравновесное распределение при текущей концентрации мономеров $c_1(t)$ на различных стадиях релаксации при большом начальном дефиците агрегатов, определенном уравнением (3.18).

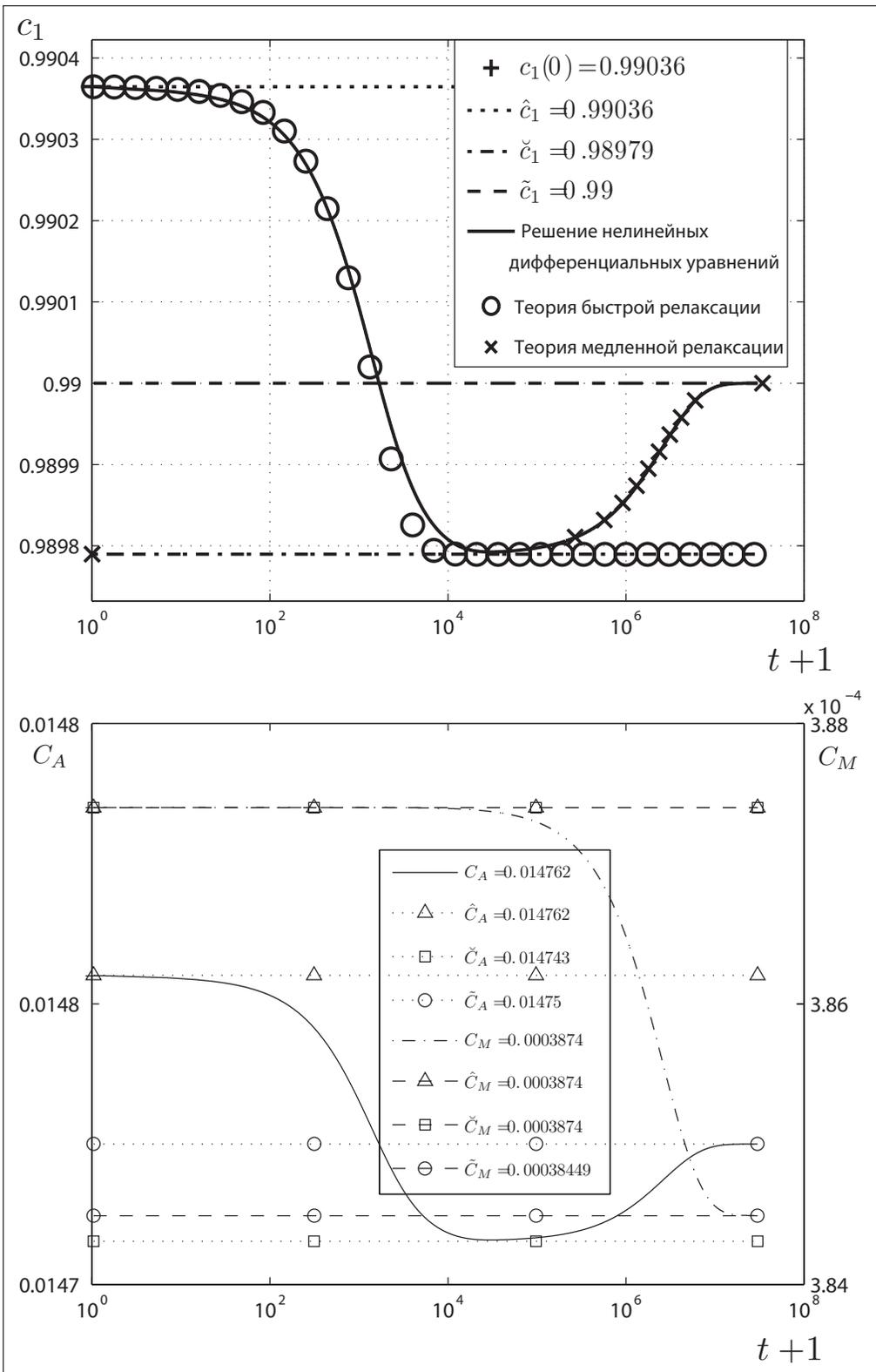


Рис. 3.11: Концентрация мономеров c_1 , полная концентрация докритических агрегатов C_A и полная концентрация C_M мицелл как функции времени при начальном распределении агрегатов, определенном уравнением (3.18).

демонстрируют хорошее согласие с численным поведением концентрации мономеров на стадиях быстрой и медленной релаксаций соответственно.

Особенности эволюции концентрации мономеров, которые наблюдаются для начального условия (3.18) можно объяснить тем, что это условие близко к равновесию в области докритических агрегатов. Если же мы положим

$$A_n(0) = \exp[-0.1(n-1)] \quad (3.19)$$

вместо уравнения (3.18), то вычисления, проведенные с помощью нелинейных дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга (1.9)-(1.12), дают для эволюции концентрации агрегатов c_n картину, изображенную на рис. 3.12. Как следует из этой картины, нормированное распределение $A_n(t)$ стремится в конце стадии ультрабыстрой релаксации ($t \simeq 5 \cdot 10^2$) к плато $A_n(t) = 1$ для малых докритических агрегатов, в конце стадии быстрой релаксации ($t \simeq 7 \cdot 10^3$) $A_n(t)$ стремится к независящему от n значению ниже единицы в области устойчивых мицелл, а в конце стадии медленной релаксации ($t \simeq 3 \cdot 10^7$) плато $A_n(t)$ в области устойчивых мицелл достигает уровня $A_n(t) = 1$ для всех n , что соответствует финальному полному равновесию.

На рис.3.13 показано поведение концентрации мономеров $c_1(t)$, полной концентрации $C_A(t)$ малых докритических агрегатов и полной концентрации $C_M(t)$ мицелл. На рисунке хорошо видна стадия ультрабыстрой релаксации, на которой концентрация мономеров падает, а полная концентрация докритических агрегатов растет. Общее поведение концентрации мономеров монотонно. Аналитические кривые, полученные с помощью уравнений (3.7) и (3.17), находятся в хорошем согласии с численным поведением концентрации мономеров на стадии быстрой и медленной релаксации соответственно. Заметим, что поведение, показанное на рис.3.12,3.13, похоже на поведение при чистом мицеллообразовании, при котором $c_n(0) = 0$ при $n > 1$.

Численное описание мицеллообразования и релаксации к равновесию в растворах ПАВ с неионными цилиндрическими мицеллами на основе дискретной формы кинетических уравнений Беккера-Дёринга показывает следующее. Существует дискретный спектр характерных времен мицеллярной релаксации, которые соответствуют различным модам по числам агрегации, релаксирующим как целое. Зависимость этих характерных времен от полной концентрации ПАВ в растворе с цилиндрическими мицеллами не нарушает иерархию этих времен и может быть расширена в область домицеллярных состояний ниже ККМ. Полученные результаты демонстрируют наличие трех характерных стадий релаксации и мицеллообразования: ультрабыстрой, быстрой и медленной. В зависимости от начальных условий существует возможность немонотонной эволюции концентрации мономеров

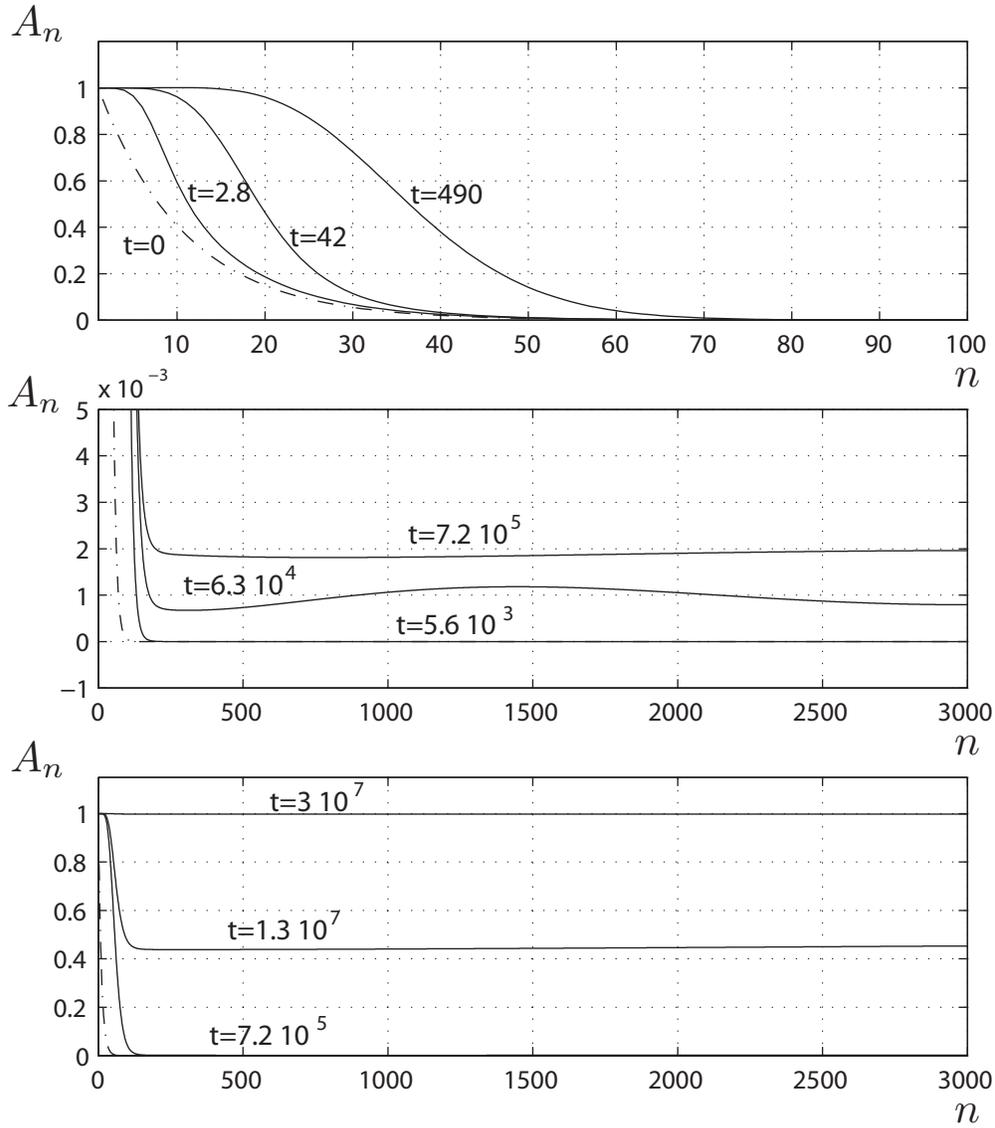


Рис. 3.12: Распределение агрегатов $A_n(t)$ по числам агрегации, нормированное на квазиравновесное распределение с текущей концентрацией мономеров $c_1(t)$ на разных стадиях релаксации при большом начальном дефиците агрегатов, определенном условием (3.19).

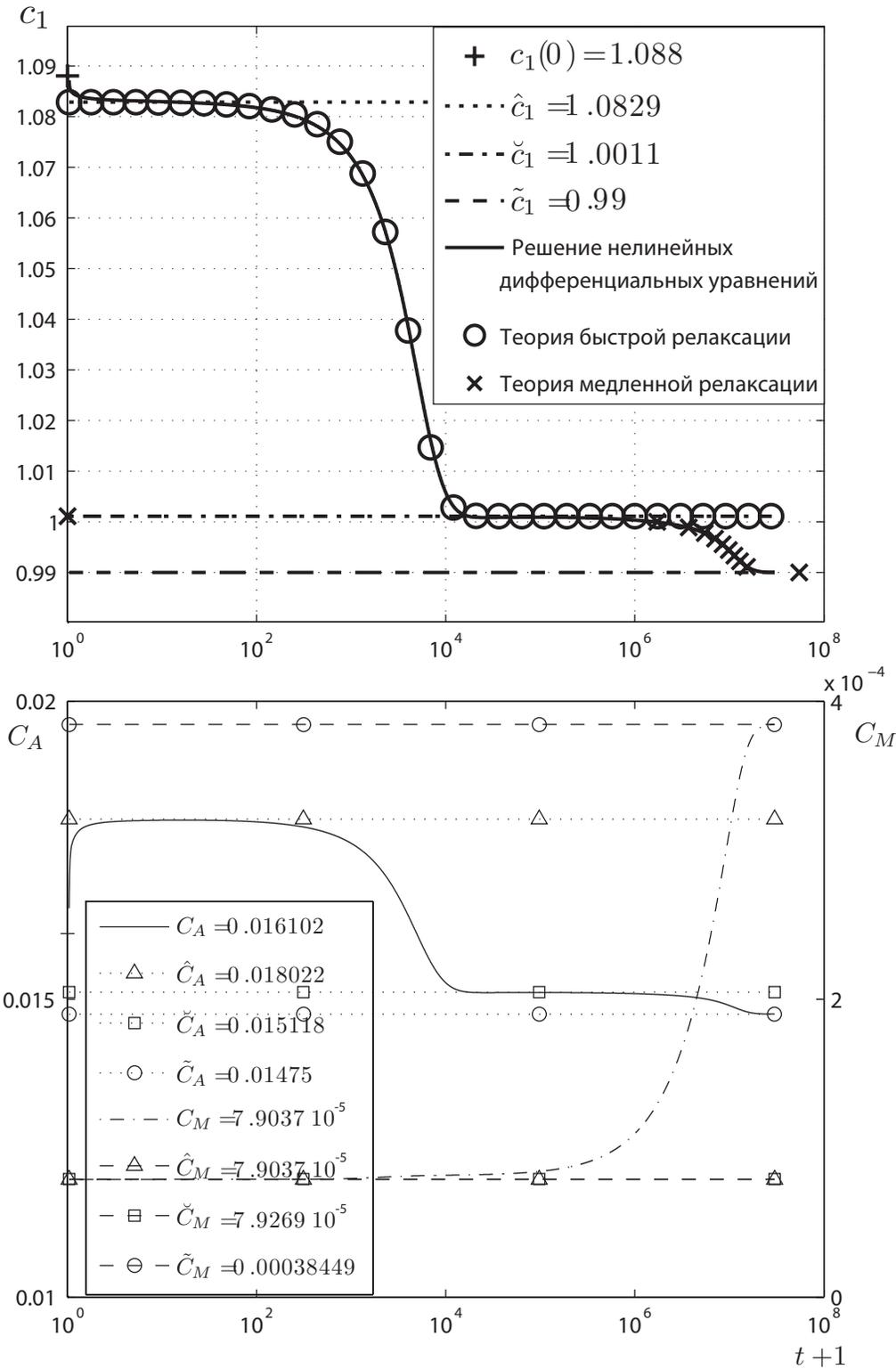


Рис. 3.13: Концентрация мономеров c_1 , полная концентрация докритических агрегатов C_A , полная концентрация C_M мицелл как функции времени при начальном возмущении агрегатов, определяемом уравнением (3.19).

и полной концентрации малых докритических агрегатов. Сравнение численных результатов с аналитическими, которые известны из решения нелинейного и линеаризованного дифференциального кинетического уравнения Беккера-Дёринга в континуальной форме, демонстрирует количественное согласие при высоких концентрациях ПАВ (выше ККМ), и качественное согласие в предмицеллярных состояниях.

Глава 4

Агрегация и релаксация в растворах сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл

Материалы этой главы были опубликованы в [57]. Основные результаты докладывались на следующих конференциях:

- II Всероссийский симпозиум по ПАВ (Россия, Москва, 2013),
- International Soft Matter Conference 2013 (Rome, Italy, 2013),
- Dubna International Advanced School of Theoretical Physics, XVIIIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications, (Dubna, Russia, 2014),
- 27th Conference of the European Colloid and Interface Society (Limassol, Cyprus, 2014).

В этой главе рассмотрим раствор ПАВ с полной концентрацией, близкой или выше ККМ_2 . Нас будет интересовать описание неравновесных и равновесных агрегационных состояний в растворе, где предмицеллярные сферические агрегаты и сферические мицеллы, переходные (по форме от сферических к цилиндрическим) агрегаты и большие цилиндрические мицеллы сосуществуют и преобразуются друг в друга. Постановка задачи была рассмотрена в главе 1. Нас будет интересовать вычисление зависимостей характерных времен и характерных мод релаксации от полной концентрации ПАВ и сравнение их с предсказаниями аналитической кинетической теории

релаксации, основанной на решении линеаризованного кинетического уравнения Беккера-Дёринга в континуальной форме. Также проведем численное решение нелинейных дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга в дискретной форме и сравним полученные результаты с теми, что дает аналитическая кинетическая теория нелинейной релаксации для систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами, основанная на решении уравнения Беккера-Дёринга в континуальной форме.

4.1 Характерные времена и характерные моды релаксации

Согласно уравнениям (1.45)-(1.49), все собственные значения матрицы \hat{A} неположительны и невырождены, как и в случаях систем только со сферическими или только с цилиндрическими мицеллами [49, 55], и мы можем их упорядочить по возрастанию абсолютного значения с помощью индекса k как λ_k , $k = 0, 1, \dots, N - 1$. Несколько последовательных наименьших абсолютных значений собственных чисел, вычисленных с помощью уравнений (1.15), (1.29), (1.30), (1.31), (1.28) и (1.45)-(1.49) для работы 1, показаны на рис. 4.1. Финальная концентрация мономеров ПАВ принята равной $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(w1)} = 0.9977$.

Как видно из рис. 4.1, наименьшее λ_k равно нулю и обозначено индексом $k = 0$. Оно соответствует закону сохранения полного количества ПАВ в единице объема мицеллярного раствора. Следующие два собственных значения λ_1 и λ_2 очень малы, но не равны нулю и соответствуют характерным временам релаксации $t_{s1} \equiv 1/\lambda_1$ и $t_{s2} \equiv 1/\lambda_2$. Очевидно, что эти времена – наибольшие среди всех времен релаксации, и могут быть названы временами медленной релаксации. Так как значения λ_1 и λ_2 отличаются более чем на порядок величины ($\lambda_1 \ll \lambda_2$ и $t_{s1} \gg t_{s2}$), то существуют две четко отличающихся стадии во время медленного подхода к финальному равновесию. Эти стадии можно назвать первой (с характерным временем t_{s1}) и второй (с характерным временем t_{s2}) стадиями медленной релаксации. Существование двух стадий медленной релаксации является новой особенностью, характерной для систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами.

Величины λ_k с индексами $k = 3, 4, \dots$ соответствуют временам $1/\lambda_k$ релаксации к промежуточному квазиравновесию цилиндрических мицелл при $n > \bar{n}_0$ (справа от потенциального горба работы на рис. 1.4). Это промежуточное равновесие устанавливается намного быстрее, чем происходит медленная релаксация, и эту стадию релаксации можно назвать быстрой.

Как следует из рис. 4.1, время $t_f \equiv 1/\lambda_3$ является самым большим среди

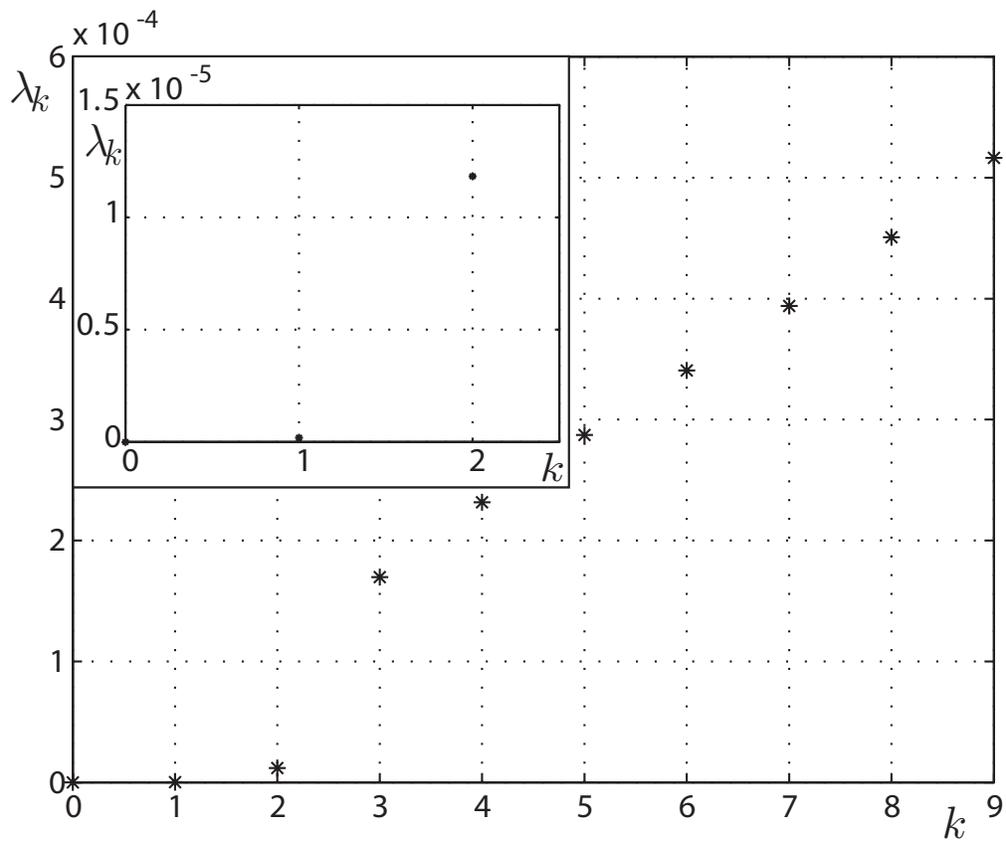


Рис. 4.1: Наименьшие модули собственных значений матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при релаксации к равновесию (для работы 1 и $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(w1)} = 0.9977$).

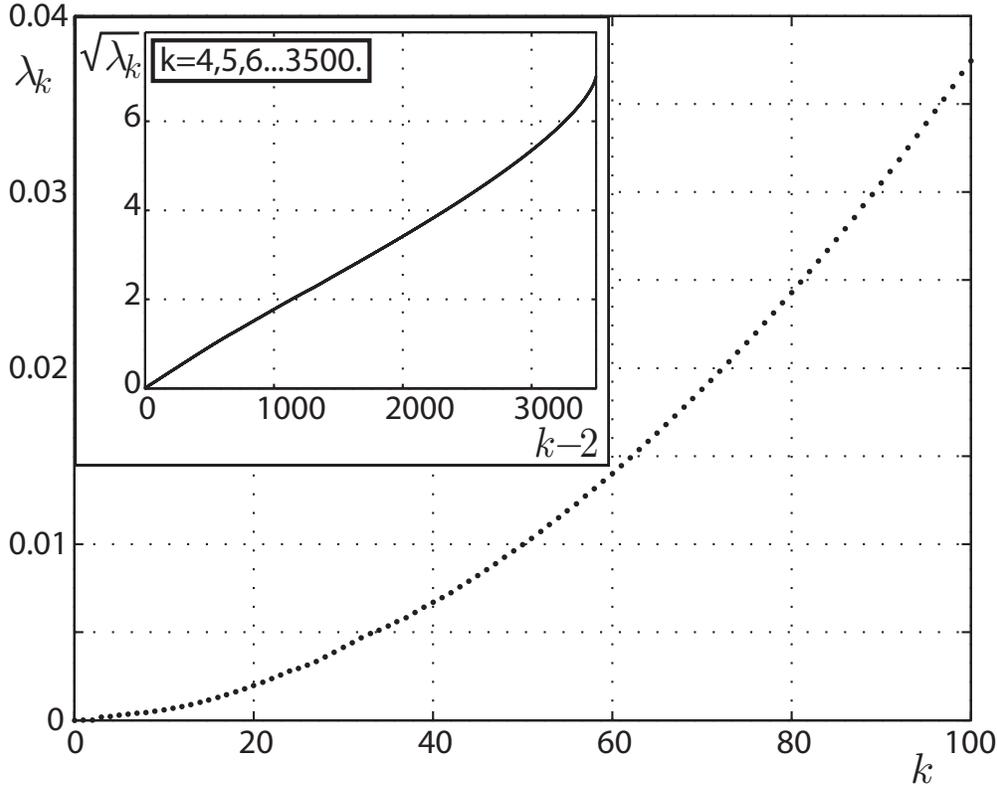


Рис. 4.2: Абсолютные значения собственных чисел матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при релаксации к равновесию при больших номерах k (для работы 1 и $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(w1)} = 0.9977$).

характерных времен быстрой релаксации, и его можно назвать временем t_f быстрой релаксации. Другие характерные времена $1/\lambda_k$ при $k \geq 4$ характеризуют более быстрые процессы. Величины λ_k при $k = 3, 4, \dots, 9$ расположены на рис. 4.1 практически эквидистантно. Таким образом, для этих чисел зависимость собственных значений λ_k от k почти линейна. Как следует из рис. 4.2, эта линейная зависимость нарушается с ростом номера k при достаточно больших значениях k , и становится квадратичной.

Дополнительную важную информацию о релаксации мицеллярного раствора можно получить из анализа собственных векторов матрицы $\hat{\mathbf{A}}$. Собственные вектора $\mathbf{u}^{(k)}$, $k=0,1,\dots,N-1$, матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ соответствуют модам релаксации $\delta c_n^{(k)}$ неравновесного распределения агрегатов по числам агрегации. Эти моды вносят вклад в общее неравновесное поведение отклонения $\delta c_n(t) = \sum_{k=1} E_k \exp(-\lambda_k t) \delta c_n^{(k)}$ концентраций $c_n(t)$ от равновесных концентраций \tilde{c}_n для каждого числа агрегации n (коэффициенты E_k определяются начальными условиями). Для дискретного спектра λ_k , все $\delta c_n^{(k)}$ при различных k являются ограниченными функциями числа агрегации n .

На рис. 4.3 показаны первые пять нормированных мод релаксации $\delta c_n^{(k)}/\tilde{c}_n$, $k=1,2,3,4,5$, вычисленные как функции числа агрегации n для работы 1 с параметрами (1.30), (1.31) и концентрации мономеров

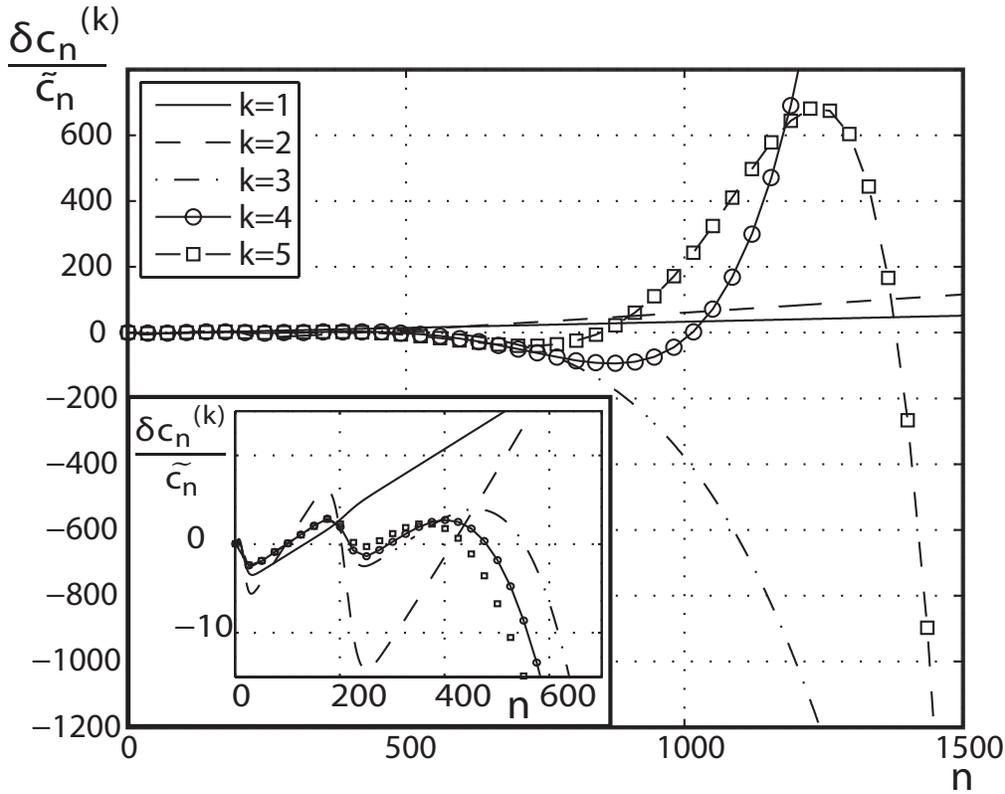


Рис. 4.3: Нормированные моды релаксации, соответствующие собственным векторам матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ при $k = 1, 2, 3, 4, 5$ (для работы 1 и $\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(w1)} = 0.9977$).

$\tilde{c}_1 = (c_1)_{\text{ККМ}_2}^{(w1)} = 0.9977$. Как следует из рис. 4.3, с ростом номера k увеличивается число осцилляций соответствующей моды, и расширяется, занимаемая ими, область чисел агрегации. Наиболее быстро распадаются сильно осциллирующие моды. Быстрая релаксация завершается распадом моды $\delta c_n^{(3)}$ и установлением квазиравновесных состояний в трех диапазонах $1 < n < n_c^{(1)}$, $n_c^{(1)} < n < 180$ и $200 < n < 400$. Эти состояния описываются модой $\delta c_n^{(2)}$. Завершается процесс релаксации распадом мод $\delta c_n^{(2)}$ и $\delta c_n^{(1)}$ с временами медленной релаксации t_{s2} и t_{s1} .

4.2 Зависимость от полной концентрации ПАВ и сравнение с предсказаниями аналитической теории

Перейдем к рассмотрению зависимости характерных времен и мод релаксации от брутто-концентрации ПАВ. Будем делать это, одновременно сравнивая результаты с предсказаниями аналитической кинетической теории, основанной на линеаризованном дифференциальном уравнении Беккера-Дёринга.

4.2.1 Аналитическая кинетическая теория

Дифференциальные уравнения Беккера-Дёринга (1.11) в непрерывном пределе $n \gg 1$ можно преобразовать к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left[\left(\frac{c_1}{\tilde{c}_1} - 1 \right) \frac{c_n}{\tilde{c}_n} - \frac{\partial c_n}{\partial n} \tilde{c}_n \right] \right\}. \quad (4.1)$$

Для того, чтобы найти аналитическое решение уравнения (4.1) при полных концентрациях выше ККМ₂, удобно рассмотреть отдельно стадии медленной и быстрой релаксаций. Как мы уже упоминали, быстрая релаксация заканчивается установлением квазиравновесных состояний в области малых предмицеллярных агрегатов с числами агрегации $n < n_c^{(1)}$, в области сферических мицелл в диапазоне $n_c^{(1)} < n < n_c^{(2)}$ и в области цилиндрических мицелл с числами агрегации $n > n_c^{(2)}$. Аналитическая теория уточняет [39, 41, 45], что на самом деле квазиравновесное состояние устанавливается в областях с числами агрегации $n < n_c^{(1)} - \Delta n_c^{(1)}$, $n_c^{(1)} + \Delta n_c^{(1)} < n < n_c^{(2)} - \Delta n_c^{(2)}$ и $n > n_c^{(2)} + \Delta n_c^{(2)}$, где $\Delta n_c^{(1)}$ и $\Delta n_c^{(2)}$ полуширины первого и второго потенциальных горбов работы W_n ,

$$\left(\Delta n_c^{(1)} \right)^2 \equiv \frac{2}{|W_n''|_{n=n_c^{(1)}}}, \quad \left(\Delta n_c^{(2)} \right)^2 \equiv \frac{2}{|W_n''|_{n=n_c^{(2)}}} \quad (4.2)$$

Различия между локальными квазиравновесными состояниями для предмицеллярных агрегатов, сферических и цилиндрических мицелл приводит к появлению прямого и обратного потоков агрегатов через потенциальные горбы работы агрегации. На стадии медленной релаксации эти потоки в областях $n_c^{(1)} - \Delta n_c^{(1)} < n < n_c^{(1)} + \Delta n_c^{(1)}$ и $n_c^{(2)} - \Delta n_c^{(2)} < n < n_c^{(2)} + \Delta n_c^{(2)}$ можно считать квазистационарными.

4.2.2 Медленная релаксация

Интегрированием по всем числам агрегации и введением полной концентрации $C_{SM} = \int_{n_c^{(1)}}^{n_c^{(2)}} dnc_n$ сферических мицелл и полной концентрации $C_{CM} = \int_{n_c^{(2)}}^{\infty} dnc_n$ цилиндрических мицелл, уравнение (4.1) может быть преобразовано в уравнения баланса

$$\frac{dC_{SM}}{dt} = J_1' - J_1'' - (J_2' - J_2''), \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_{CM}}{dt} = J_2' - J_2'', \quad (4.4)$$

где квазистационарные прямые потоки J'_1 и J'_2 через первый и второй потенциальный горбы $W_c^{(1)}$ и $W_c^{(2)}$ работы W_n на рис. 1.4, и соответствующие квазистационарные обратные потоки J''_1 и J''_2 определены следующим образом:

$$J'_1 = a_{n_c^{(1)}} c_1^2 \frac{\exp(-W_c^{(1)})}{\pi^{\frac{1}{2}} \Delta n_c^{(1)}}, \quad (4.5)$$

$$J''_1 = a_{n_c^{(1)}} c_1 C_{SM} \frac{\exp\left[-\left(W_c^{(1)} - W_s^{(1)}\right)\right]}{\pi \Delta n_c^{(1)} \Delta n_s^{(1)}}, \quad (4.6)$$

$$J'_2 = a_{n_c^{(2)}} c_1 C_{SM} \frac{\exp\left[-\left(W_c^{(2)} - W_s^{(1)}\right)\right]}{\pi \Delta n_c^{(2)} \Delta n_s^{(1)}}, \quad (4.7)$$

$$J''_2 = a_{n_c^{(2)}} c_1 C_{SM} \frac{\exp\left[-\left(W_c^{(2)} - W_0\right)\right]}{\pi^{\frac{1}{2}} \Delta n_c^{(2)} (n_* - \bar{n}_0)}, \quad (4.8)$$

где $\Delta n_s^{(1)}$ – полуширина первой потенциальной ямы работы агрегации W_n ,

$$\left(\Delta n_s^{(1)}\right)^2 \equiv \frac{2}{W_n'' \big|_{n=n_s^{(1)}}}, \quad (4.9)$$

$n_* - \bar{n}_0$ – аналог правой полушириной работы W_n при $n > \bar{n}_0$. Как следует из уравнений (1.14), (1.29) при $n > \bar{n}_0$, можно написать

$$\begin{aligned} W_n &= \bar{W}_0 + \bar{k}(n - \bar{n}_0) - (n - 1) \ln c_1 = \\ &= W_0 + (\bar{k} - \ln c_1)(n - \bar{n}_0) = W_0 + \frac{(n - \bar{n}_0)}{(n_* - \bar{n}_0)}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

таким образом

$$n_* - \bar{n}_0 = (\bar{k} - \ln c_1)^{-1}. \quad (4.11)$$

В замкнутых системах, для которых выполнено соотношение $C = \sum_{n=1}^N n c_n$, полные концентрации C_{SM} , C_{CM} и концентрация мономеров c_1 связаны соотношением

$$C = c_1 + n_s C_{SM} + n_* C_{CM}. \quad (4.12)$$

Для малых отклонений $\delta c_1(t)$, $\delta C_{SM}(t) \equiv C_{SM}(t) - \tilde{C}_{SM}$ и $\delta C_{CM}(t) \equiv C_{CM}(t) - \tilde{C}_{CM}$ уравнения (4.3), (4.4) и (4.11) могут быть сведены с помощью термодинамических соотношений [58]

$$\frac{\partial W_n}{\partial c_1} = -\frac{n-1}{c_1}, \quad \frac{\partial n_s}{\partial c_1} = \frac{(\Delta n_s)^2}{2c_1}, \quad \frac{\partial n_*}{\partial c_1} = \frac{(n_* - \bar{n}_0)^2}{c_1} \quad (4.13)$$

к следующей системе уравнений

$$\frac{d\delta C_{SM}}{dt} = -\alpha_{11}\delta C_{SM} - \alpha_{12}\delta C_{CM}, \quad (4.14)$$

$$\frac{d\delta C_{CM}}{dt} = -\alpha_{21}\delta C_{SM} - \alpha_{22}\delta C_{CM}, \quad (4.15)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &\equiv \frac{\tilde{J}'_1 + \tilde{J}'_2}{\tilde{C}_{SM}} + \frac{\tilde{n}_s^{(1)} \left(\tilde{n}_s^{(1)} \tilde{J}'_1 - (\tilde{n}_* - \tilde{n}_s^{(1)}) \tilde{J}'_2 \right)}{\tilde{c}_1 + \frac{1}{2} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2 \tilde{C}_{SM} + (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2 \tilde{C}_{CM}}, \\ \alpha_{12} &\equiv -\frac{\tilde{J}'_2}{\tilde{C}_{CM}} + \frac{\tilde{n}_* \left(\tilde{n}_s^{(1)} \tilde{J}'_1 - (\tilde{n}_* - \tilde{n}_s^{(1)}) \tilde{J}'_2 \right)}{\tilde{c}_1 + \frac{1}{2} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2 \tilde{C}_{SM} + (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2 \tilde{C}_{CM}}, \\ \alpha_{21} &\equiv -\frac{\tilde{J}'_2}{\tilde{C}_{SM}} + \frac{\tilde{n}_s^{(1)} \left(\tilde{n}_* - \tilde{n}_s^{(1)} \right) \tilde{J}'_2}{\tilde{c}_1 + \frac{1}{2} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2 \tilde{C}_{SM} + (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2 \tilde{C}_{CM}}, \\ \alpha_{22} &\equiv \frac{\tilde{J}'_2}{\tilde{C}_{CM}} + \frac{\tilde{n}_* \left(\tilde{n}_* - \tilde{n}_s^{(1)} \right) \tilde{J}'_2}{\tilde{c}_1 + \frac{1}{2} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2 \tilde{C}_{SM} + (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2 \tilde{C}_{CM}}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Решения уравнений (4.14) и (4.15) имеют вид

$$\delta C_{SM} = A_1 e^{-\frac{t}{t_{s1}}} + A_2 e^{-\frac{t}{t_{s2}}}, \quad (4.17)$$

$$\delta C_{CM} = B_1 e^{-\frac{t}{t_{s1}}} + B_2 e^{-\frac{t}{t_{s2}}}. \quad (4.18)$$

Здесь коэффициенты A_1 , A_2 , B_1 , B_2 определяются начальными условиями $\delta C_{SM}(0)$ и $\delta C_{CM}(0)$, а характерные времена медленной релаксации t_{s1} и t_{s2} – выражениями

$$(t_{s1})^{-1} = \frac{1}{2}(\alpha_{11} + \alpha_{22}) - \left[\frac{1}{4}(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + \alpha_{12}\alpha_{21} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.19)$$

$$(t_{s2})^{-1} = \frac{1}{2}(\alpha_{11} + \alpha_{22}) + \left[\frac{1}{4}(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + \alpha_{12}\alpha_{21} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.20)$$

Стоит отметить, что, несмотря на то, что формулы (4.19), (4.20) похожи на формулы (53) из [59], их физической смысл совершенно другой, так как они описывают связь между концентрациями сферических и цилиндрических мицелл при релаксации.

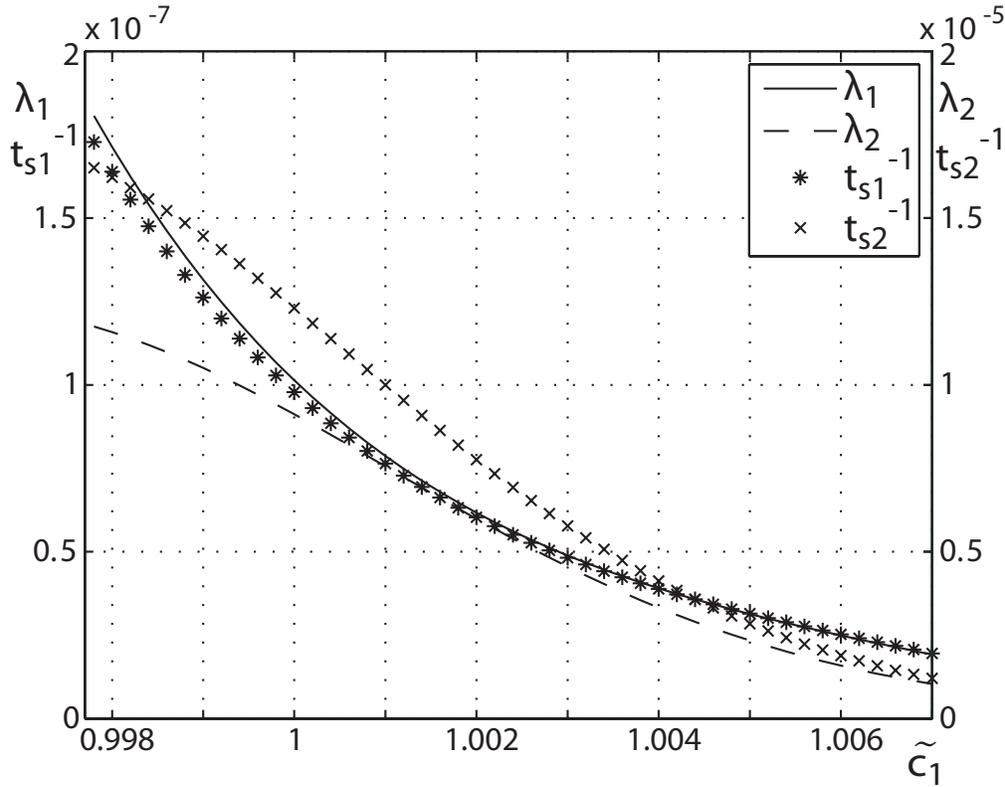


Рис. 4.4: Зависимость обратного времени t_{s1}^{-1} и модуля λ_1 (их значения показаны на левой вертикальной оси), обратного времени t_{s2}^{-1} и модуля λ_2 (их значения показаны на правой вертикальной оси) от равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров для работы агрегации 1.

Сравним теперь обратные характерные времена t_{s1}^{-1} и t_{s2}^{-1} с собственными числами λ_1 и λ_2 матрицы $\hat{\mathbf{A}}$. На рисунках 4.4 и 4.5 изображены зависимости t_{s1}^{-1} , λ_1 и t_{s2}^{-1} , λ_2 от равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 для работ агрегации 1 и 2, вычисленные с помощью уравнений (4.19), (4.20), (4.16), (4.11), (4.5) - (4.9), (4.2), (1.28), (1.29) - (1.33).

На рисунках 4.4 и 4.5 видно, что аналитическая теория дает хорошие предсказания для обеих работ в случае t_{s1}^{-1} и λ_1 даже в окрестности ККМ₂, где некоторые предположения теории перестают строго соблюдаться. Согласие t_{s2}^{-1} и λ_2 хуже в окрестности ККМ₂, но улучшается при увеличении полной концентрации. Относительное отклонение t_{s2}^{-1} от λ_2 меньше в случае работы 2. Время t_{s1} больше t_{s2} на два порядка в случае работы 1 и на четыре порядка в случае работы 2. Это значит, что соответствующие стадии медленной релаксации можно наблюдать экспериментально.

4.2.3 Быстрая релаксация

В терминах малых относительных отклонений $\xi_n(t) \equiv \delta c_n(t)/\tilde{c}_n$ можно переписать уравнение (4.1) на стадии быстрой релаксации в линеаризован-

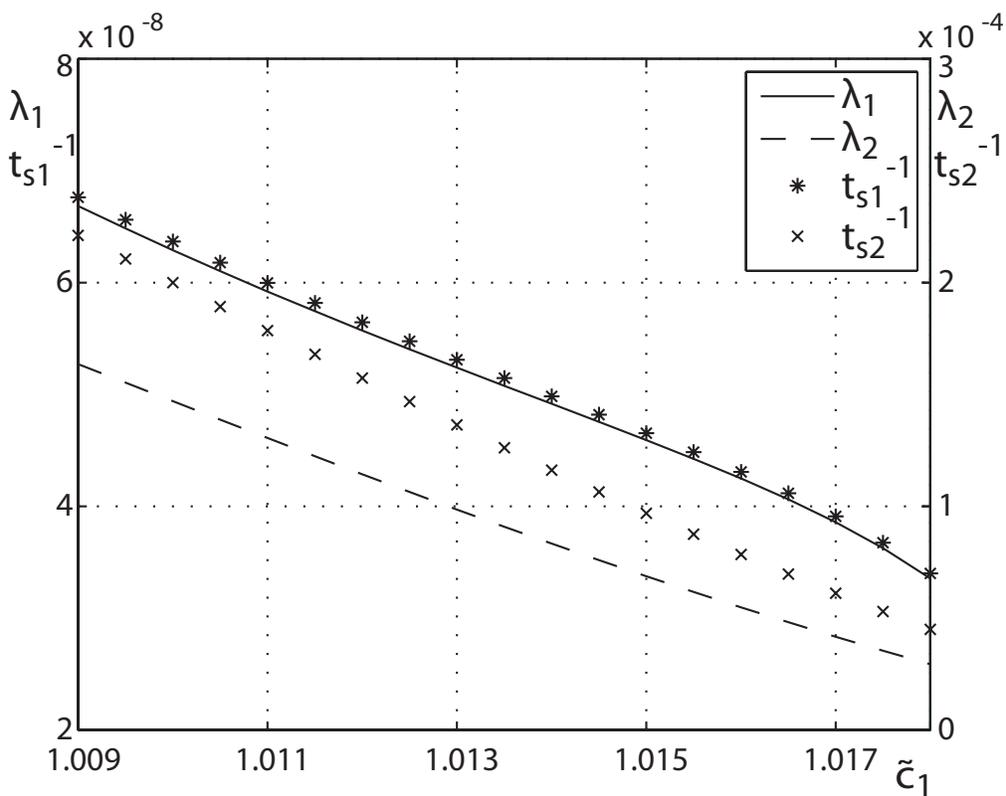


Рис. 4.5: Зависимость обратного времени t_{s1}^{-1} и модуля λ_1 (их значения показаны на левой вертикальной оси), обратного времени t_{s2}^{-1} и модуля λ_2 (их значения показаны на правой вертикальной оси) от равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров для работы агрегации 2.

ной форме

$$\tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial n} \left[a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right) \right], \quad (4.21)$$

тогда условие (4.12) сохранения полной концентрации ПАВ преобразуется в

$$\tilde{c}_1 \xi_1(t) = - \int_2^{\infty} dn n \tilde{c}_n \xi_n(t). \quad (4.22)$$

При анализе кинетического уравнения (4.21) рассматривались несколько моделей коэффициентов присоединения a_n для сферических и цилиндрических мицелл. Для сферических мицелл, то есть при $n_c^{(1)} < n < n_c^{(2)}$, предполагалось [16, 44, 45]

$$a_n = a_{n_s^{(1)}}, \quad (4.23)$$

и мы будем использовать эту аппроксимацию в уравнении (4.21), полагая согласно (1.28), что

$$a_n = a_{n_s^{(1)}} = \left(\tilde{n}_s^{(1)} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\tilde{n}_s^{(1)} + \bar{n}_0 \right)^{\frac{2}{3}} / \bar{n}_0. \quad (4.24)$$

Для цилиндрических мицелл, то есть при $n \geq \bar{n}_0$, рассматривались две аппроксимации [16, 44, 45]

$$\begin{cases} a_n = a_{n_*} n / n_*, \\ a_n = a_{n_*} (n - \bar{n}_0) / (n_* - \bar{n}_0), \end{cases} \quad (4.25)$$

в которых предполагалось, что полная концентрация много больше, чем ККМ₂ и $n_* \gg \bar{n}_0$. Здесь мы будем использовать в уравнении (4.21) для a_n при $n \geq \bar{n}_0$ другую аппроксимацию

$$a_n = (a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0})(n - \bar{n}_0) / (\tilde{n}_* - \bar{n}_0) + a_{\bar{n}_0}, \quad (4.26)$$

которая лучше соответствует уравнению (1.28), если $\tilde{n}_* - \bar{n}_0$, $a_{\tilde{n}_*}$ и $a_{\bar{n}_0}$ вычислены с помощью уравнений (4.11) и (1.28).

В диапазоне $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} < n < n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ чисел агрегации для сферических мицелл, где, как следует из уравнения (4.9), $W_n - \tilde{W}_s^{(1)} = \left(n - \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2 / \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2$, уравнение (4.21) с учетом уравнений (1.13) и (4.24) можно переписать в безразмерном виде

$$\frac{\left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2}{a_{\tilde{n}_s^{(1)}} \tilde{c}_1} \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \frac{\partial^2 \xi_n}{\partial r^2} - 2r \frac{\partial \xi_n}{\partial r} + 2 \Delta \tilde{n}_s^{(1)} r \xi_1, \quad (4.27)$$

где

$$r \equiv \frac{n - \tilde{n}_s^{(1)}}{\Delta \tilde{n}_s^{(1)}}. \quad (4.28)$$

Соответственно, в диапазоне $n > \bar{n}_0$ чисел агрегации для цилиндрических мицелл, где верно уравнение (4.10), уравнение (4.21) можно переписать с учетом уравнений (1.13) и (4.26) в безразмерной форме

$$\begin{aligned} \frac{(\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2}{(a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}) \tilde{c}_1} \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = s \frac{\partial^2 \xi_n}{\partial s^2} + (1-s) \frac{\partial \xi_n}{\partial s} - (\tilde{n}_* - \bar{n}_0) (1-s) \xi_1 + \\ + \frac{a_{\bar{n}_0}}{a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}} \left[\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial s^2} - \frac{\partial \xi_n}{\partial s} + (\tilde{n}_* - \bar{n}_0) \xi_1 \right], \end{aligned} \quad (4.29)$$

где

$$s \equiv \frac{n - \bar{n}_0}{\tilde{n}_* - \bar{n}_0}. \quad (4.30)$$

Согласно уравнениям (4.21) и (4.22), неоднородные дифференциальные уравнения (4.27) и (4.29) связаны через относительное отклонение мономеров ПАВ. Предполагая, что основной вклад в правую часть уравнения (4.22) дают сферические и цилиндрические мицеллы (пренебрегая вкладом предмицеллярных агрегатов при $n < \tilde{n}_s^{(1)} - \Delta \tilde{n}_s^{(1)}$ и переходных агрегатов при $\tilde{n}_s^{(1)} + \Delta \tilde{n}_s^{(1)} < n < \bar{n}_0$), можно переписать уравнение (4.22) с учетом уравнения (1.13) следующим образом

$$\begin{aligned} \xi_1(t) = -e^{\tilde{W}_s^{(1)}} \int_{\tilde{n}_s^{(1)} - \Delta \tilde{n}_s^{(1)}}^{\tilde{n}_s^{(1)} + \Delta \tilde{n}_s^{(1)}} dn n e^{-\frac{(n - \tilde{n}_s^{(1)})^2}{(\Delta \tilde{n}_s^{(1)})^2}} \xi_n(t) - \\ - e^{-\tilde{W}_0} \int_{\bar{n}_0}^{\infty} dn n e^{-\frac{n - \bar{n}_0}{\tilde{n}_* - \bar{n}_0}} \xi_n(t). \end{aligned} \quad (4.31)$$

Решение уравнения (4.27) может быть представлено в виде разложения по ортогональным полиномам Эрмита, $H_i(r)$ ($i=1,2,\dots$). Решение уравнения (4.29) также можно представить в виде разложения по ортогональным полиномам – полиномам Лагерра $L_i(s)$ ($i=1,2,\dots$). Однако, это можно сделать только в случае, если

$$\frac{a_{\bar{n}_0}}{a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}} \ll 1, \quad (4.32)$$

и мы можем пренебречь соответствующим последним слагаемым в правой части уравнения (4.29). Соответствующее решения уравнений (4.27) и (4.29) имеют вид

$$\xi_n(t) = \begin{cases} \sum_{i=1}^{\infty} m_i(t) H_i \left(\frac{n - \tilde{n}_s^{(1)}}{\Delta \tilde{n}_s^{(1)}} \right), & (|n - \tilde{n}_s^{(1)}| \leq \Delta \tilde{n}_s^{(1)}) \\ \sum_{i=1}^{\infty} q_i(t) L_i \left(\frac{n - \bar{n}_0}{\tilde{n}_* - \bar{n}_0} \right), & (n \geq \bar{n}_0) \end{cases}. \quad (4.33)$$

Так как полная концентрация сферических и цилиндрических мицелл сохраняются на стадии быстрой релаксации, нетрудно доказать [16, 44, 45], что коэффициенты m_0 и q_0 в уравнении (4.33) равны нулю. Подстановка выражения (4.33) в уравнение (4.31) дает следующее выражение для отклонения $\xi_1(t)$ концентрации мономеров ПАВ

$$\xi_1(t) = -e^{-\tilde{W}_s^{(1)}} \sqrt{\pi} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2 m_1(t) + e^{-\tilde{W}_0} (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2 q_1(t). \quad (4.34)$$

Подстановка выражений (4.33) и (4.34) в уравнения (4.27) и (4.29), с учетом сильного неравенства (4.32) и с использованием свойств ортогональности полиномов Эрмита и Лагерра, приводит к следующим дифференциальным уравнениям на коэффициенты $m_i(t)$ и $q_i(t)$:

$$\frac{dm_1(t)}{dt} = -\beta_{11} m_1(t) - \beta_{12} q_1(t), \quad (4.35)$$

$$\frac{dq_1(t)}{dt} = -\beta_{21} m_1(t) - \beta_{22} q_1(t), \quad (4.36)$$

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -\frac{2i a_{\tilde{n}_s^{(1)}} \tilde{c}_1}{\left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2} m_i(t), \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (4.37)$$

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = -\frac{i (a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}) \tilde{c}_1}{(\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2} q_i(t), \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (4.38)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_{11} &\equiv \frac{2a_{\tilde{n}_s^{(1)}} \tilde{c}_1}{\left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2} \left[1 + e^{-\tilde{W}_s^{(1)}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^3 \right], \\ \beta_{12} &\equiv -\frac{a_{\tilde{n}_s^{(1)}} \tilde{c}_1}{\Delta \tilde{n}_s^{(1)}} e^{-\tilde{W}_0} (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2, \\ \beta_{21} &\equiv -\frac{(a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}) \tilde{c}_1}{(\tilde{n}_* - \bar{n}_0)} e^{-\tilde{W}_s^{(1)}} \sqrt{\pi} \left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2, \\ \beta_{22} &\equiv \frac{(a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}) \tilde{c}_1}{(\tilde{n}_* - \bar{n}_0)} \left[1 + e^{-\tilde{W}_0} (\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^3 \right]. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Интегрирование уравнений (4.35), (4.36) и (4.37), (4.38) дает

$$m_1(t) = D_1 e^{-t/\tau_{s1}} + D_2 e^{-t/\tau_{c1}}, \quad (4.40)$$

$$q_1(t) = F_1 e^{-t/\tau_{s1}} + F_2 e^{-t/\tau_{c1}}, \quad (4.41)$$

$$m_i(t) = \tilde{m}_i(0) e^{-t/\tau_{si}}, \quad q_i(t) = q_i(0) e^{-t/\tau_{ci}}, \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (4.42)$$

где

$$\tau_{s1}^{-1} = \frac{1}{2}(\beta_{11} + \beta_{22}) + \left[\frac{1}{4}(\beta_{11} - \beta_{22})^2 + \beta_{12}\beta_{21} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.43)$$

$$\tau_{c1}^{-1} = \frac{1}{2}(\beta_{11} + \beta_{22}) - \left[\frac{1}{4}(\beta_{11} - \beta_{22})^2 + \beta_{12}\beta_{21} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.44)$$

$$\tau_{si} = \frac{\left(\Delta \tilde{n}_s^{(1)} \right)^2}{2i a_{\tilde{n}_s^{(1)}} \tilde{c}_1}, \quad \tau_{ci} = \frac{(\tilde{n}_* - \bar{n}_0)^2}{i (a_{\tilde{n}_*} - a_{\bar{n}_0}) \tilde{c}_1}, \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (4.45)$$

коэффициенты D_1 , D_2 , F_1 и F_2 определяются начальными условиями $m_1(0)$ и $q_1(0)$.

Зависимость аналитических обратных характерных времен τ_{ci}^{-1} и τ_{si}^{-1} ($i = 2, 3, \dots, 7$) и модулей λ_k ($k = 3, 4, \dots$) соответствующих собственных значений матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ от равновесной концентрации мономеров показана на рис. 4.6 и 4.7. Мы использовали для вычислений уравнения (4.43), (4.44), (4.45), (4.39), (4.11), (4.9), (1.28) и модели (1.29) - (1.33) для работ агрегации 1 и 2.

Как следует из поведения кривых, показанных на рисунках 4.6 и 4.7, соотношение численных и аналитических результатов требует специальных комментариев. Прежде всего, неравенство (4.32), которое использовалось для упрощения уравнения (4.29), и представление концентрации цилиндрических мицелл в виде ряда ортогональных полиномов Лагерра справедливы только при условии $\tilde{n}_* \gg \bar{n}_0$. Более того, область нелинейного поведения работы W_n между числами агрегации $\tilde{n}_c^{(2)}$ и \bar{n}_0 была исключена из аналитического рассмотрения. Для параметров (1.30), (1.31) модели работы агрегации 1 с $\bar{n}_0 = 301$, число агрегации \tilde{n}_* меняется от 400 до 764 в пределах изменения равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров ПАВ на рис. 4.6, и полное число мицелл из области между числами агрегации $\tilde{n}_c^{(2)}$ и \bar{n}_0 сравнимо с полным числом цилиндрических мицелл. Для параметров (1.32), (1.33) модели работы агрегации 2 с $\bar{n}_0 = 50$, число агрегации \tilde{n}_* меняется от 150 до 513 в пределах изменения равновесной концентрации мономеров ПАВ на рис. 4.7,

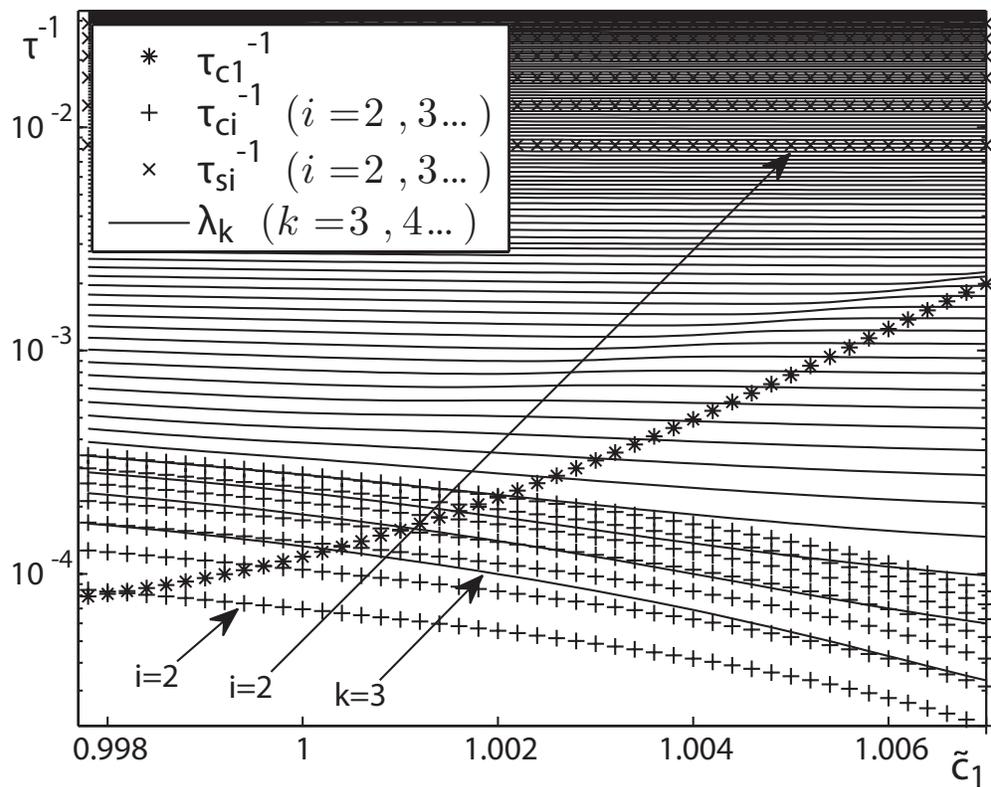


Рис. 4.6: Зависимость обратных времен τ_{ci}^{-1} , τ_{si}^{-1} ($i = 2, 3, \dots, 7$) и модулей λ_k ($k = 3, 4, \dots$) от равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров для работы агрегации 1. Индексы возрастают снизу вверх.

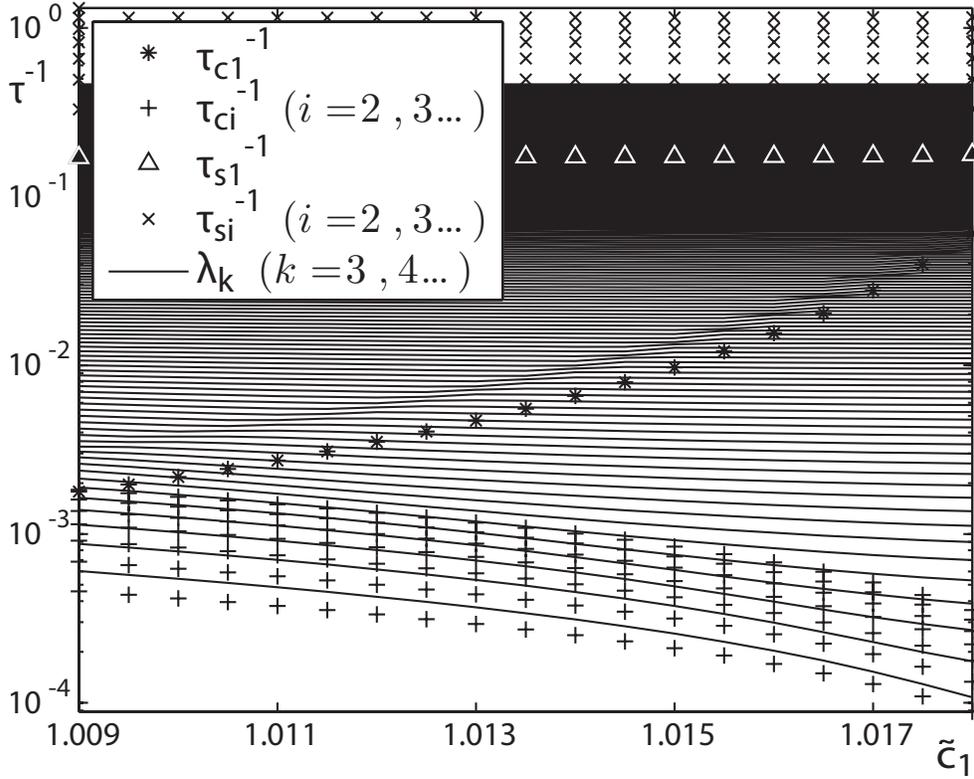


Рис. 4.7: Зависимость обратных времен τ_{ci}^{-1} , τ_{si}^{-1} ($i = 2, 3, \dots, 7$) и модулей λ_k ($k = 3, 4, \dots$) от равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров для работы агрегации 2. Индексы возрастают снизу вверх.

и полное число мицелл из области между числами агрегации $\tilde{n}_c^{(2)}$ и \bar{n}_0 много меньше, чем полное число цилиндрических мицелл. С увеличением полной концентрации ПАВ отношение \tilde{n}_*/\bar{n}_0 увеличивается и относительный вклад мицелл из диапазона $[\tilde{n}_c^{(2)}, \bar{n}_0]$ уменьшается. Эти факты объясняют, почему согласие между наименьшими аналитическими обратными временами τ_{ci} ($i = 2, 3, 4$) быстрой релаксации и модулями λ_k при $k = 3, 4, 5$ лучше на рис. 4.7 для работы 2, чем на рис. 4.6 для работы 1, и почему согласие улучшается с ростом концентрации ПАВ. Стоит отметить, что мы ожидали обнаружить согласие только между наименьшими аналитическими обратными временами и модулями численных собственными значениями, так как использовали в аналитической теории континуальный подход с граничными условиями, формально расширенными до бесконечности по числам агрегации, и упрощенную параболическую и линейную аппроксимации для работы агрегации. Как следует из рисунков 4.6 и 4.7, самое большое характерное время быстрой релаксации определяется в аналитической теории как τ_{c2} , которое соответствует обратному модулю λ_3^{-1} собственного значения матрицы $\hat{\mathbf{A}}$.

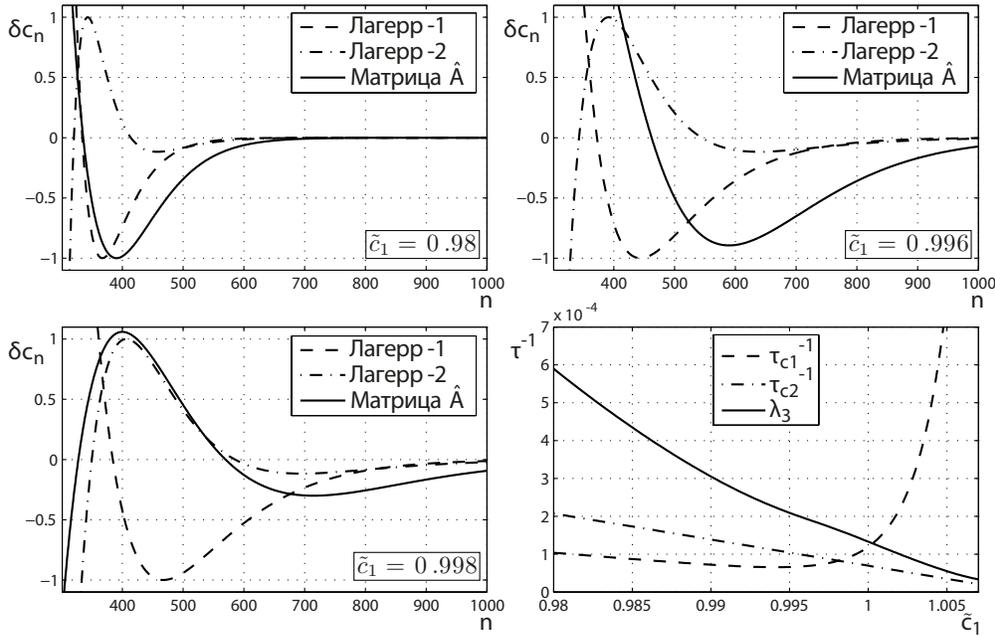


Рис. 4.8: Переход релаксационной моды $\delta c_n^{(3)}$ и поведение аналитических обратных времен τ_{c1}^{-1} , τ_{c2}^{-1} и численного модуля λ_3 с увеличением равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров для работы 1.

4.2.4 Переход между временами и модами быстрой релаксации

С ростом концентрации \tilde{c}_1 на рисунках 4.6 и 4.7, кривая для τ_{c1}^{-1} пересекает кривые для τ_{ci}^{-1} ($i > 2$ на рис. 4.6 и $i > 8$ на рис. 4.7) и λ_k ($k > 2$ на рис. 4.6 и $k > 8$ на рис. 4.7). Из рисунков 4.6 и 4.7 также видно, что кривые для наименьших модулей собственных значений матрицы \hat{A} являются монотонными функциями равновесной концентрации мономеров. С увеличением номера k эти кривые меняют свое поведение: появляется точка перегиба и теряется монотонность. Верхняя часть сплошной кривой для собственного значения λ_k после точки перегиба выглядит как продолжение нижней части кривой для λ_{k+1} . Можно ожидать, что такой переход в собственных значениях матрицы \hat{A} сопровождается соответствующим переходом мод релаксации. Как следует из рисунков 4.6 и 4.7, кривая для τ_{c1}^{-1} становится похожей на огибающую точек перегиба переходов между нижней и верхней частями модулей λ_k дискретной матрицы \hat{A} с большими номерами k . Но для малых концентраций мономеров кривая τ_{c1}^{-1} может быть меньше τ_{c2}^{-1} . Значит ли это, что существует переход для самой медленной из мод быстрой релаксации при некоторой полной концентрации ПАВ даже при монотонном изменении собственного значения матрицы \hat{A} ?

Рисунок 4.8 дает ответ на этот вопрос. Сплошной линией на рис. 4.8 показано изменение зависимости моды $\delta c_n^{(3)}$ (вычисленной для матрицы \hat{A} с ис-

пользованием уравнений (1.29) - (1.31) и (1.28) для модели работы агрегации 1) от числа агрегации n с увеличением значения равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров от 0.98 до 0.998. Штрих-пунктирной и пунктирной линиями на рис. 4.8 обозначены поведение выражений при $n \geq \bar{n}_0$ для аналитических мод $L_1 \left(\frac{n-\bar{n}_0}{\tilde{n}_*-\bar{n}_0} \right) \tilde{c}_n$ и $L_2 \left(\frac{n-\bar{n}_0}{\tilde{n}_*-\bar{n}_0} \right) \tilde{c}_n$, соответственно, которые, согласно уравнению (4.33), дают вклад в $\delta c_n = \xi_n \tilde{c}_n$ от цилиндрических мицелл. Нам не нужно рассматривать вклад от сферических мицелл при $|n - \tilde{n}_s^{(1)}| \leq \Delta \tilde{n}_s^{(1)}$, потому что, как следует из уравнений (4.43), (4.44), (4.45), быстрая релаксация сферических мицелл происходит намного быстрее, чем релаксация цилиндрических мицелл, если $\tau_{c1}^{-1} > \tau_{c2}^{-1}$. Как видно на рис. 4.8, поведение моды $\delta c_n^{(2)}$ при $\tilde{c}_1 = 0.98$ близко к поведению аналитического выражения $L_1 \left(\frac{n-\bar{n}_0}{\tilde{n}_*-\bar{n}_0} \right) \tilde{c}_n$. С увеличением \tilde{c}_1 , кривая моды $\delta c_n^{(2)}$ сдвигается к кривой аналитического выражения $L_2 \left(\frac{n-\bar{n}_0}{\tilde{n}_*-\bar{n}_0} \right) \tilde{c}_n$ и становится очень похожей на эту кривую, начиная с $\tilde{c}_1 = 0.998$. Такой переход моды $\delta c_n^{(2)}$ подтверждается последним слайдом на рис. 4.8, изображающим поведение аналитических обратных времен τ_{c1}^{-1} , τ_{c2}^{-1} и численного модуля λ_3 , как функций концентрации мономеров. Из этого слайда следует, что $\tau_{c1}^{-1} < \tau_{c2}^{-1}$ для значений \tilde{c}_1 от 0.98 до 0.998 и $\tau_{c1}^{-1} > \tau_{c2}^{-1}$ для значений \tilde{c}_1 выше 0.998. Как следствие, аналитическая мода $q_1 L_1 \left(\frac{n-\bar{n}_0}{\tilde{n}_*-\bar{n}_0} \right) \tilde{c}_n$ должна быть самой медленной из мод быстрой релаксации при значениях \tilde{c}_1 от 0.98 до 0.998, а аналитическая мода $q_2 L_2 \left(\frac{n-\bar{n}_0}{\tilde{n}_*-\bar{n}_0} \right) \tilde{c}_n$ – самой медленной при значениях \tilde{c}_1 выше 0.998. Такое поведение иллюстрируется первыми тремя слайдами рис. 4.8. Окончательно можно сказать, что аналитическое представление модуля λ_3 состоит из двух частей (τ_{c1}^{-1} при $0.98 < \tilde{c}_1 < 0.998$ и τ_{c2}^{-1} при $\tilde{c}_1 > 0.998$), и аналитическое описание самой медленной из мод быстрой релаксации для сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл является удовлетворительным даже в окрестности ККМ₂.

4.3 Мицеллообразование и релаксация при сильных начальных отклонениях от равновесия

В этом разделе мы рассмотрим три вида начального распределения. Первый – это молекулярный раствор, то есть состояние, при котором все ПАВ в растворе находится в виде мономеров. Во втором случае в начальном состоянии мицеллярной системы существует избыток мономеров по сравнению с равновесным состоянием. В третьем случае в начальном состоянии

количество молекул ПАВ в мицеллах превышает равновесное значение, а концентрация мономеров ниже равновесной.

4.3.1 Мицеллообразование при нулевой начальной концентрации агрегатов с $n > 1$

Рассмотрим динамику мицеллообразования, то есть переход в растворе ПАВ к финальному равновесию при полной концентрации выше ККМ_2 в ситуации, когда начальный раствор содержит только мономеры ПАВ. Таким образом, мы положим

$$A_n(0) = \delta_{1,n} \quad (4.46)$$

в уравнении (3.4) для распределения $c_n(0)$, которое задает начальные условия для уравнений (1.9)-(1.12). Решая эти уравнения с начальным условием (4.46) и коэффициентами, определенными уравнениями (1.13), (1.29), (1.30), (1.31), (1.28) при $c_1(0) = 73.474$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ ($\tilde{c}_1 > (\tilde{c}_1)_{\text{ККМ}_2} = 0.9977$), мы вычислили концентрации агрегатов как функции времени при любых числах агрегации. Поведение нормированного распределения A_n на различных временных масштабах представлено на рис. 4.9. Кроме того, полная картина мицеллообразования и его стадий может быть проиллюстрирована с помощью показанной на рис. 4.10 зависимости от времени концентрации мономеров, полной концентрации сферических C_{SM} и цилиндрических C_{CM} мицелл.

Большая концентрация мономеров в начале мицеллообразования обеспечивает малое начальное значение $n_c^{(1)}$ и низкий активационный барьер для перехода из мономеров в сферические мицеллы [17, 18]. Это делает возможным очень быстрое и интенсивное формирование сферических агрегатов с потреблением мономеров до тех пор, пока концентрация мономеров не уменьшится от значения $c_1(0) = 73.474$ до промежуточного значения $c_1 \approx 1.2$. Это происходит к моменту времени $t \approx 70$. На рис. 4.10 полная концентрация сферических мицелл достигает своего максимального значения $C_{SM} = 2.2939$ в этот же момент времени. После этого, до момента времени $t \approx 3 \cdot 10^2$, концентрация мономеров продолжает уменьшаться до своего минимального значения $c_1 = 0.8631$, лежащего значительно ниже финального значения $\tilde{c}_1 = 1.004$. Таким образом, концентрация $c_1(t)$ мономеров и полная концентрация $C_{SM}(t)$ сферических агрегатов демонстрируют немонотонное поведение. За это время не происходит значительного изменения полной концентрации цилиндрических агрегатов.

Немонотонное поведение полной концентрации сферических мицелл и концентрации мономеров можно прокомментировать следующим образом.

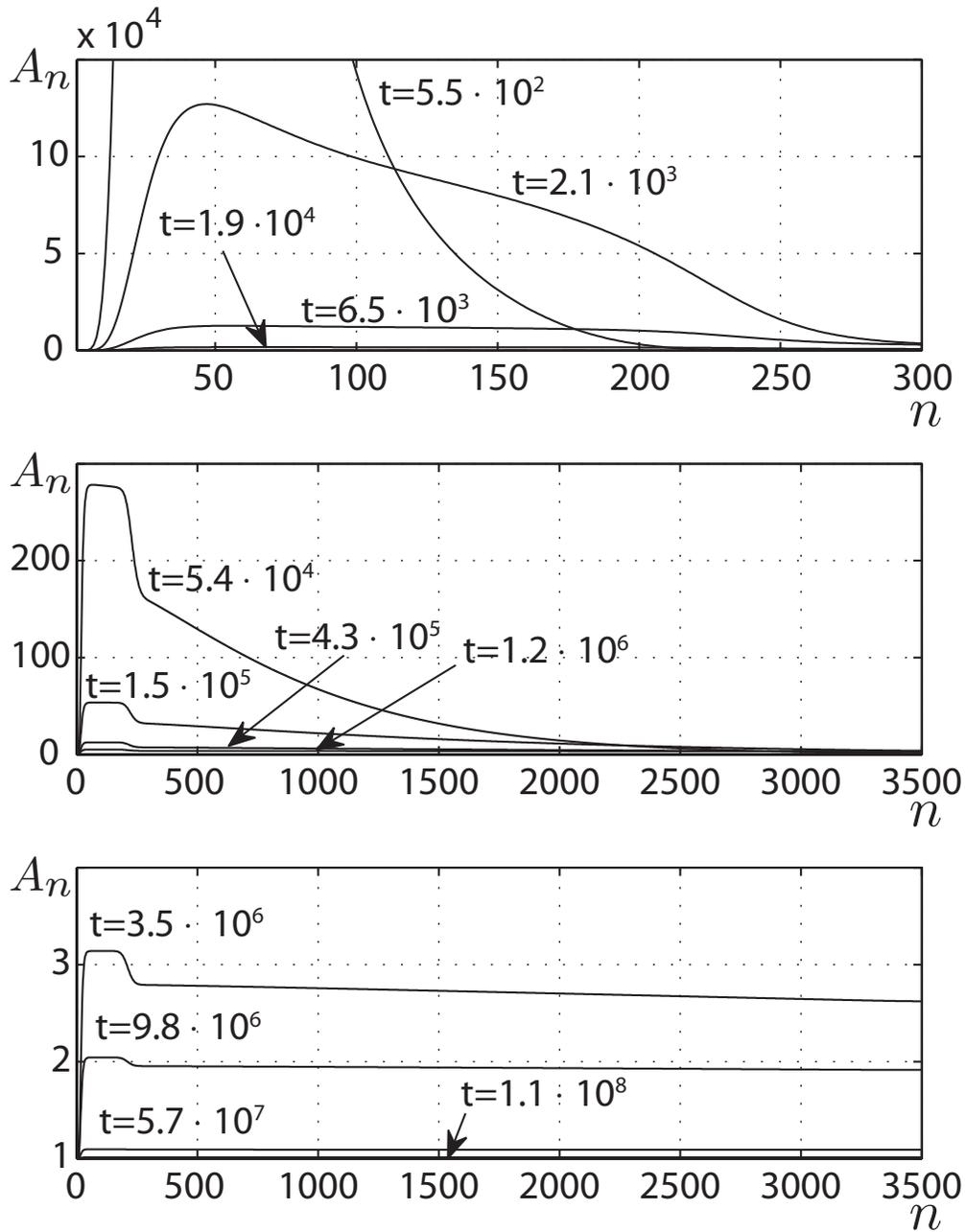


Рис. 4.9: Нормированное распределение $A_n(t)$ агрегатов на разных стадиях мицеллообразования при $c_1(0) = 73.474$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$.

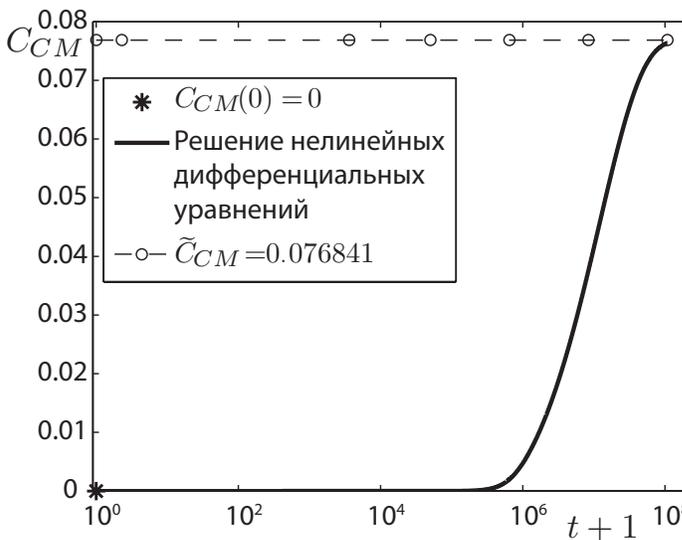
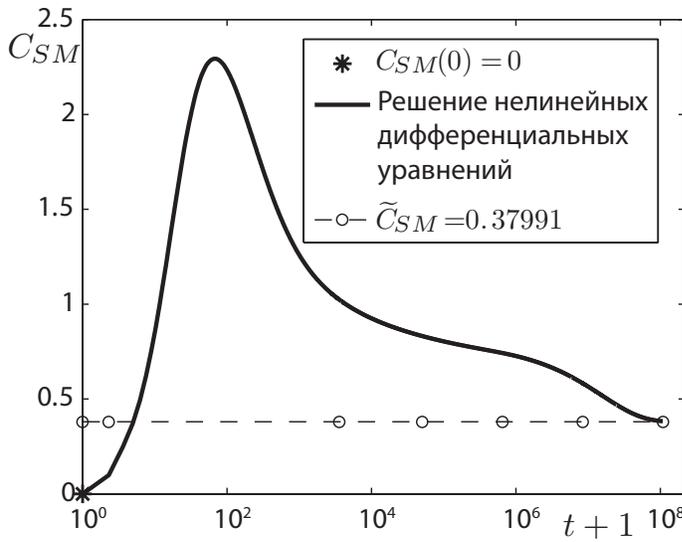
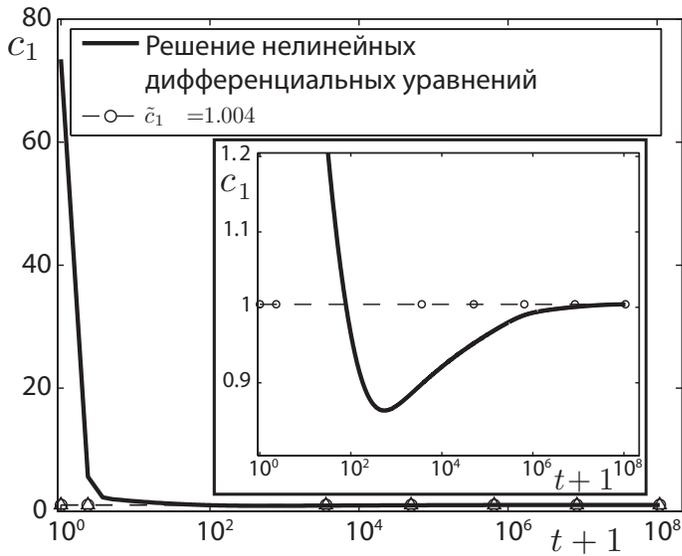


Рис. 4.10: Концентрация мономеров $c_1(t)$, полная концентрация $C_{SM}(t)$ сферических мицелл и полная концентрация $C_{CM}(t)$ цилиндрических мицелл на разных стадиях мицеллообразования при $c_1(0) = 73.474$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$.

С уменьшением концентрации мономеров во время начальной стадии текущее значение $n_c^{(1)}$ и активационный барьер для прохождения из мономеров и предмицеллярных агрегатов в сферические мицеллы растет. В результате ряд устойчивых агрегатов, которые сформировались на самой ранней стадии, становятся предмицеллярными агрегатами. Число цилиндрических мицелл остается очень малым на этой стадии. В промежутке времени от $t \approx 3 \cdot 10^2$ до $t \approx 6.5 \cdot 10^3$ мы наблюдаем на первых слайдах рисунков 4.9 и 4.10 рост концентрации мономеров благодаря испусканию мономеров предмицеллярными и мицеллярными агрегатами и уменьшение полной концентрации агрегатов, особенно с малыми числами агрегации. Большие агрегаты растут благодаря распаду меньших предмицеллярных агрегатов. В то же время нормированная функция $A_n(t)$ распределения агрегатов становится независимой от числа агрегации n в области сферических мицелл, и это означает установление локального равновесия в этой области. На этой стадии мицеллообразования все еще мало цилиндрических мицелл. Как видно из второго слайда на рис. 4.9, число цилиндрических мицелл становится значительным на масштабах времени $\Delta t \approx 10^5$, и к моменту времени $t \approx 4.3 \cdot 10^5$ мы наблюдаем приближение $A_n(t)$ к горизонтальной линии в области цилиндрических мицелл, то есть установление локального равновесия в этой области.

Так как горизонтальные линейные части $A_n(t)$ отличаются в областях сферических и цилиндрических мицелл на третьем слайде рис. 4.9, то локальные равновесия для этих мицелл отличаются и сливаются только к моменту времени $t \approx 6 \cdot 10^7$. Это не полное равновесие, потому что равновесие мицелл с мономерами и предмицеллярными агрегатами все еще не достигнуто. Полное равновесие достигается на временах $t > 10^8$, когда равенство $A_n(t) = 1$ устанавливается при любых n .

4.3.2 Релаксация при большом начальном избытке мономеров

Рассмотрим теперь случай большого начального избытка мономеров ПАВ по сравнению с равновесной концентрацией мономеров. Прежде всего нужно определить начальное возмущение таким образом, чтобы обеспечить нелинейные отклонения концентраций агрегатов во время релаксации к финальному равновесию. Мы определим начальное распределение агрегатов по

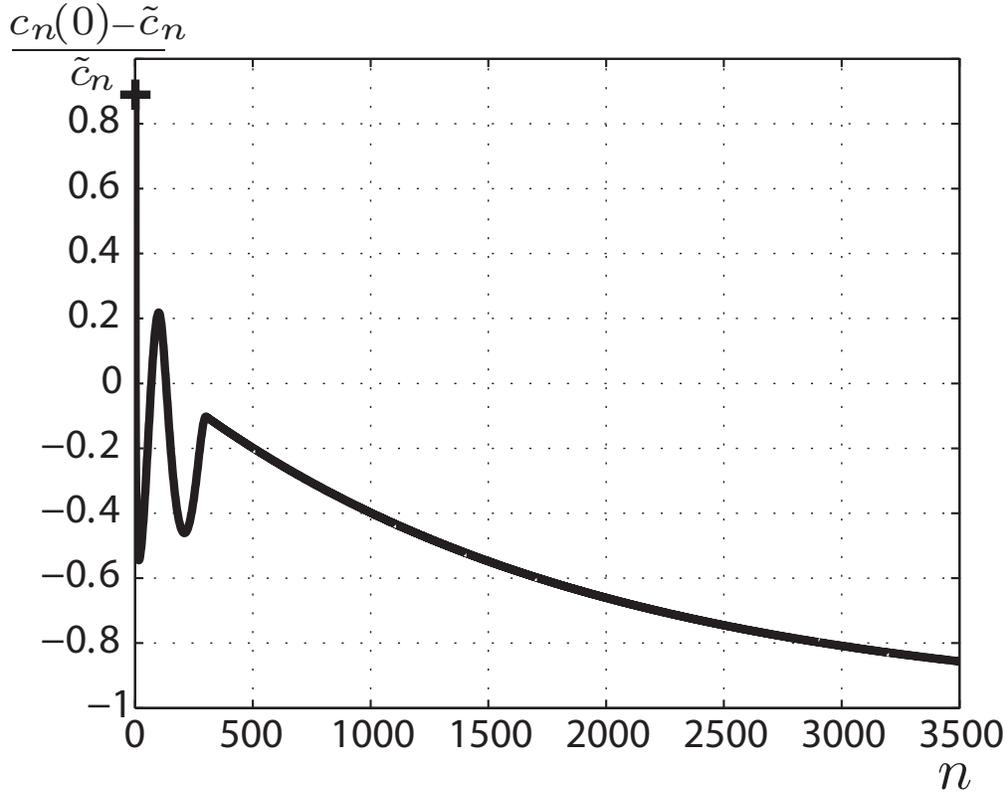


Рис. 4.11: Начальное распределение агрегатов $(c_n(0) - \tilde{c}_n)/\tilde{c}_n$ по числам агрегации при $\eta = 0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ ($c_1(0) = 1.8971$).

числам агрегации в виде

$$c_n(0) = \tilde{c}_n(1 + \eta)^{-W_n(\tilde{c}_1)} \frac{\sum_{k=1}^N k\tilde{c}_k}{\sum_{k=1}^N k\tilde{c}_k(1 + \eta)^{-W_k(\tilde{c}_1)}}. \quad (4.47)$$

Здесь η – это параметр возмущения, а \tilde{c}_n – равновесное распределение (1.13) агрегатов при той же температуре и полной концентрации ПАВ, какие были до возмущения. Последний множитель с отношением сумм в уравнении (4.47) гарантирует, что полная концентрация C ПАВ удовлетворяет равенству $C = \sum_{n=1}^N n\tilde{c}_n = \sum_{n=1}^N nc_n(0)$. При $\eta = 0$ возмущение отсутствует, и $c_n(0) = \tilde{c}_n$. При $\eta = 0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ (такая концентрация мономеров соответствует $C = 73.474$) из уравнения (4.47) следует, что $c_1(0) = 1.8971$. Выбор такого значения $\eta = 0.1$ обеспечивает большой начальный избыток мономеров ПАВ. Относительное отклонение концентраций агрегатов $(c_n(0) - \tilde{c}_n)/\tilde{c}_n$ показано на рис. 4.11.

С учетом уравнений (1.13), (1.15), (3.4) и (4.47) начальное значение предэкспоненциального множителя $A_n(0)$ в уравнении (3.4) может быть записано

как

$$A_n(0) = \left[\frac{\tilde{c}_1}{c_1(0)} \right]^n (1 + \eta)^{-W_n(\tilde{c}_1)} \frac{\sum_{k=1}^N k \tilde{c}_k}{\sum_{k=1}^N k \tilde{c}_k (1 + \eta)^{-W_k(\tilde{c}_1)}}. \quad (4.48)$$

При численном решении уравнений (1.9)-(1.12) с начальным условием (4.47) при $\eta = 0.1$ и коэффициентами, определенными уравнениями (1.13), (1.29), (1.30), (1.31), (1.28) при $\tilde{c}_1 = 1.004$ (таким образом $\tilde{c}_1 > (\tilde{c}_1)_{\text{ККМ}_2} = 0.9977$), было найдено нормированное распределение агрегатов $A_n(t)$, показанное на рис. 4.12.

Как следует из первого слайда на рис. 4.12, квазиравновесное распределение предмицеллярных агрегатов устанавливается очень быстро – к моменту времени $t = 5.5 \cdot 10^2$, так как функция $A_n(t)$ становится независимой от n в области $n = 1 \div 10$. К моменту времени $t = 2.1 \cdot 10^3$ наблюдается установление квазиравновесного состояния для сферических агрегатов в области $n = 30 \div 170$. Почти то же самое время требуется для установления квазиравновесного состояния для самых малых цилиндрических мицелл в области $n = 230 \div 500$. С течением времени распределения агрегатов в этих областях чисел агрегации остаются квазиравновесными, но полное число сферических и цилиндрических мицелл изменяется благодаря переходам через потенциальный барьер между сферическими и цилиндрическими агрегатами. Эти переходы вызывают смещение локальных горизонтальных линейных частей распределения $A_n(t)$ в вертикальном направлении.

Второй слайд на рис. 4.12 показывает, что мицеллярная система на следующей стадии эволюции стремится к установлению локального квазиравновесия во всей области чисел агрегации для цилиндрических мицелл, $n = 230 \div 3500$. Эта стадия заканчивается к моменту времени $t = 1.2 \cdot 10^6$.

Финальная стадия мицеллярной релаксации показана на третьем слайде на рис. 4.12. Здесь наблюдаются две разные линейные части функции $A_n(t)$ уменьшающиеся к моменту времени $t = 7.9 \cdot 10^7$ до одного и того же значения. Эти части относятся к квазиравновесным распределениям сферических и цилиндрических мицелл соответственно, которые сливаются в финальное равновесное распределение с концентрацией мономеров и предмицеллярных агрегатов к моменту времени $t = 1.5 \cdot 10^8$.

Чтобы прояснить полную картину эволюции мицеллярной системы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами при большом начальном избытке мономеров, были проанализированы зависимости от времени концентрации мономеров $c_1(t)$, полной концентрации $C_{SM}(t)$ сферических и полной концентрации $C_{CM}(t)$ цилиндрических мицелл. Эти зависимости показаны на рис. 4.13. Как видно из рисунков 4.12 и 4.13, уста-

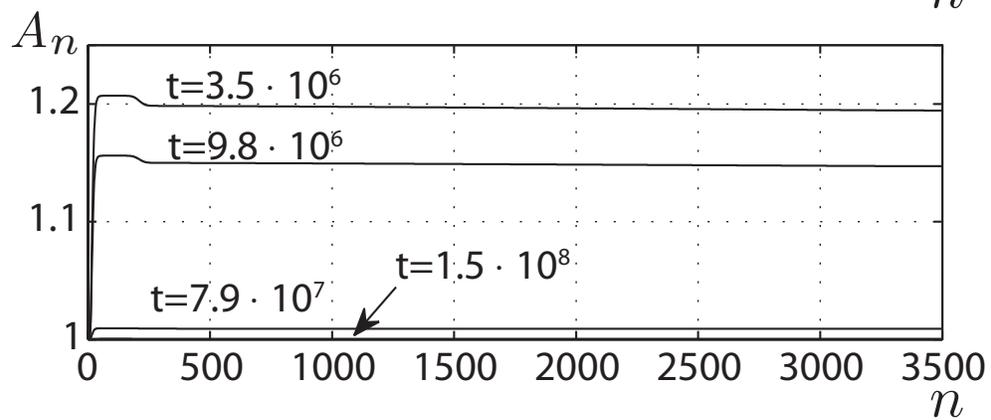
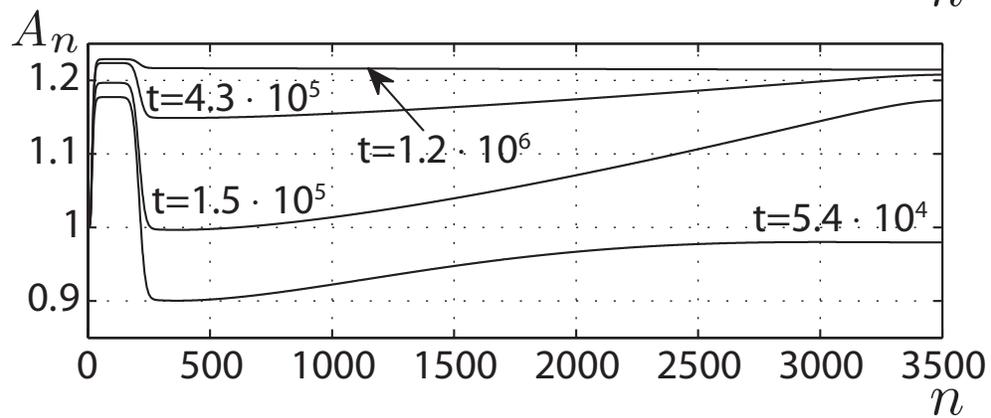
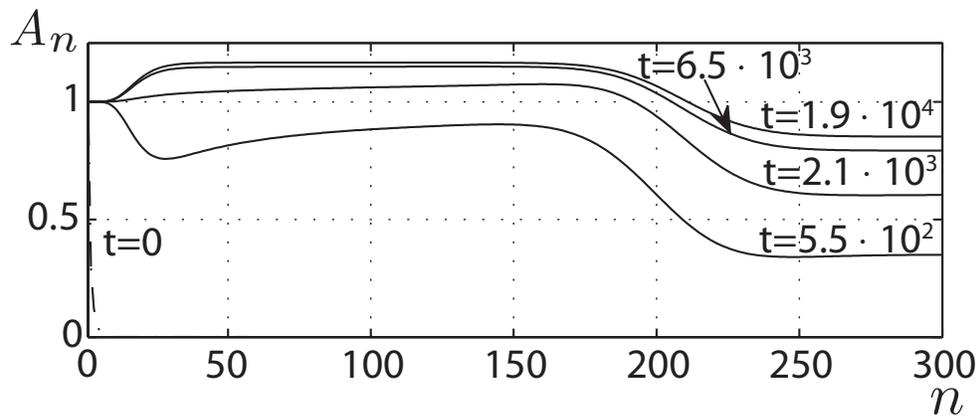


Рис. 4.12: Нормированное распределение $A_n(t)$ агрегатов на разных стадиях релаксации при $\eta = 0.1$ и $\bar{c}_1 = 1.004$ ($c_1(0) = 1.8971$).

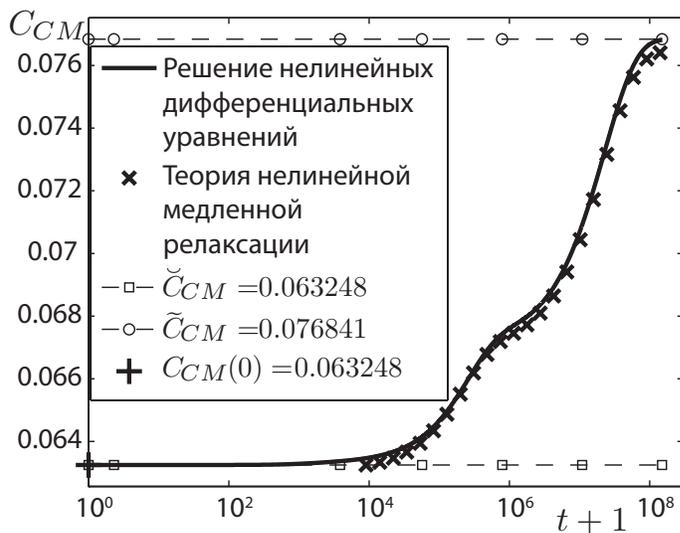
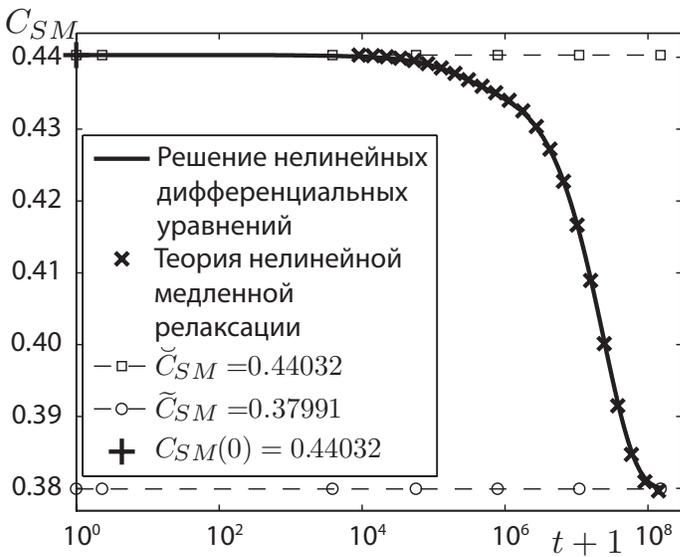
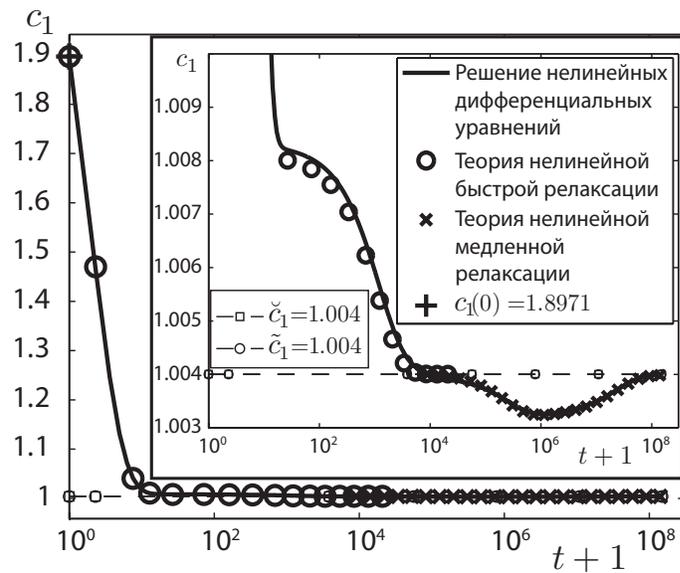


Рис. 4.13: Концентрация мономеров $c_1(t)$, полная концентрация $C_{SM}(t)$ сферических мицелл и полная концентрация $C_{CM}(t)$ цилиндрических мицелл на разных стадиях релаксации при $\eta = 0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$.

новление квазиравновесного распределения предмицеллярных агрегатов к моменту времени $t = 5.5 \cdot 10^2$ сопровождается быстрым падением концентрации мономеров ПАВ от $c_1(0) = 1.8971$ до $c_1 = 1.0082$. Последующее уменьшение концентрации мономеров с установлением квазиравновесного состояния для сферических агрегатов в области $n = 30 \div 170$ к моменту времени $t = 2.1 \cdot 10^3$ заканчивается при значении $\check{c}_1 = 1.004$, которое практически совпадает с финальным равновесным значением \tilde{c}_1 . Однако, затем наблюдается дальнейшее медленное уменьшение концентрации мономеров ниже равновесного значения. Полное поведение концентрации мономеров $c_1(t)$ становится немонотонным. Наблюдается похожее поведение концентрации мономеров как в предыдущем пункте, когда рассматривалось мицеллообразование при начальных нулевых концентрациях сферических и цилиндрических мицелл. Такое сходство результатов не является сюрпризом. Мицеллярная система в присутствии больших агрегатов с высокими скоростями присоединения $a_n c_1$ мономера к агрегату и испускания $b_{n+1} = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n / \tilde{c}_{n+1}$ мономера агрегатом становится инертной. Напротив, временно поведение полной концентрации сферических $C_{SM}(t)$ и цилиндрических $C_{CM}(t)$ мицелл является монотонным в рассматриваемом случае, $C_{SM}(t)$ уменьшается от $C_{SM}(0) = 0.44032$ до $\tilde{C}_{SM} = 0.37991$, тогда как $C_{CM}(t)$ растет от $C_{CM}(0) = 0.063248$ до $\tilde{C}_{CM} = 0.076841$. Как следует из рис. 4.13, концентрации $C_{SM}(t)$ и $C_{CM}(t)$ не меняются до момента времени $t = 1 \div 2 \cdot 10^4$. Это позволяет рассматривать соответствующую стадию как стадию быстрой релаксации [3, 16, 44, 45, 56]. Она не характеризуется чисто экспоненциальной зависимостью от времени, и отклонения концентрации мономеров от квазиравновесного значения \check{c}_1 на этой стадии являются нелинейными. Другую стадию, на которой полные концентрации $C_{SM}(t)$ и $C_{CM}(t)$ медленно подходят к их равновесным значениям, можно назвать стадией медленной релаксации [41, 44]. Она также является стадией с нелинейными отклонениями от равновесных значений концентрации мономеров и мицеллярных концентраций, которые демонстрируют неэкспоненциальное поведение.

Перейдем к сравнению численных результатов, полученных из дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга для нелинейной мицеллярной релаксации в растворах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами, с аналитическими результатами для таких сложных систем, найденными из континуального кинетического уравнения Беккера-Дёринга [16, 41, 44]. В [16] была получена система двух связанных уравнений для эволюции полных концентраций сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл на стадии быстрой релаксации. В наших обозначениях она

может быть переписана следующим образом

$$\frac{d}{dt}\Delta M_1^{SM} = -a_{\check{n}_{SM}}\check{c}_1 \left[\left(\frac{\check{C}_{SM}}{\check{c}_1} + \frac{2}{(\Delta\check{n}_{SM})^2} \right) \Delta M_1^{SM} + \frac{\check{C}_{SM}}{\check{c}_1} \Delta M_1^{CM} \right], \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\Delta M_1^{CM} = & -\frac{a_{\check{n}_{CM}}\check{c}_1}{\check{n}_{CM}} \left[\left(\frac{\check{C}_{CM}\check{n}_{CM}}{\check{c}_1} + \frac{1}{\Delta\check{n}_{CM}} \right) \Delta M_1^{CM} + \right. \\ & \left. + \frac{\check{C}_{CM}\check{n}_{CM}}{\check{c}_1} \Delta M_1^{SM} + (\Delta M_1^{SM} + \Delta M_1^{CM}) \Delta M_1^{CM} \right], \quad (4.50) \end{aligned}$$

где

$$\Delta M_1^{SM}(t) \equiv \frac{1}{\check{c}_1} \sum_{n \in M_1} n [c_n(t) - \check{c}_n], \quad (4.51)$$

$$\Delta M_1^{CM}(t) \equiv \frac{1}{\check{c}_1} \sum_{n \in M_2} n [c_n(t) - \check{c}_n], \quad (4.52)$$

$$\check{n}_{SM} \equiv \frac{1}{\check{C}_{SM}} \sum_{n \in M_1} \check{c}_n n, \quad (\Delta\check{n}_{SM})^2 \equiv \frac{1}{\check{C}_{SM}} \sum_{n \in M_1} \check{c}_n (n - \check{n}_{SM})^2, \quad (4.53)$$

$$\check{n}_{CM} \equiv \frac{1}{\check{C}_{CM}} \sum_{n \in M_2} \check{c}_n n, \quad (\Delta\check{n}_{CM})^2 \equiv \frac{1}{\check{C}_{CM}} \sum_{n \in M_2} \check{c}_n (n - \check{n}_{CM})^2. \quad (4.54)$$

Из соотношения баланса вещества $C = \sum_{n=1}^N n c_n = \sum_{n=1}^N n \check{c}_n$ следует, что величины $\Delta M_1^{SM}(t)$ и $\Delta M_1^{CM}(t)$ связаны с концентрацией мономеров $c_1(t)$ как

$$\frac{c_1(t) - \check{c}_1}{\check{c}_1} = -\Delta M_1^{SM}(t) - \Delta M_1^{CM}(t). \quad (4.55)$$

Решение уравнений (4.49), (4.50) с начальными условиями

$$\Delta M_1^{SM}(0) = \frac{C_{SM}(0)}{\check{c}_1} [n_{SM}(0) - \check{n}_{SM}], \quad C_{SM}(0) = \check{C}_{SM}, \quad (4.56)$$

$$\Delta M_1^{CM}(0) = \frac{C_{CM}(0)}{\check{c}_1} [n_{CM}(0) - \check{n}_{CM}], \quad C_{CM}(0) = \check{C}_{CM} \quad (4.57)$$

и подстановка результата в правую часть уравнения (4.55) дают функцию $c_1(t)$, показанную кружками на первом слайде рис. 4.13. Как видно, кривые для концентрации мономеров, полученные двумя подходами, совпадают на стадии нелинейной быстрой релаксации.

Аналитическая теория нелинейной медленной релаксации разработана в работах [41, 44]. Этой теории в наших обозначениях соответствуют три следующих уравнения, описывающие медленную эволюцию концентрации мономеров $c_1(t)$, полную концентрацию сферических C_{SM} и цилиндрических C_{CM} мицелл:

$$\frac{dC_{SM}}{dt} = J'_1 - J''_1 - (J'_2 - J''_2), \quad (4.58)$$

$$\frac{dC_{CM}}{dt} = J'_2 - J''_2, \quad (4.59)$$

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{n_{SM}dC_{SM}/dt + n_{CM}dC_{CM}/dt}{1 + (\Delta n_{SM})^2 C_{SM}/c_1 + (\Delta n_{CM})^2 C_{CM}/c_1}, \quad (4.60)$$

где J'_1 и J'_2 – это квазистационарные прямые потоки агрегатов через первый и второй потенциальные горбы работы агрегации как функции числа агрегации, а J''_1 и J''_2 – соответствующие обратные потоки. Эти потоки можно определить как

$$J'_1 = a_{n_c^{(1)}} c_1^2 \frac{\exp(-W_c^{(1)})}{\pi^{1/2} \Delta n_c^{(1)}}, \quad (4.61)$$

$$J''_1 = a_{n_c^{(1)}} c_1 C_{SM} \frac{\exp(-W_c^{(1)})}{\pi^{1/2} \Delta n_c^{(1)}} \frac{1}{\sum_{n \in M_1} \exp(-W_n)}, \quad (4.62)$$

$$J'_2 = a_{n_c^{(2)}} c_1 C_{SM} \frac{\exp(-W_c^{(2)})}{\pi^{1/2} \Delta n_c^{(2)}} \frac{1}{\sum_{n \in M_1} \exp(-W_n)}, \quad (4.63)$$

$$J''_2 = a_{n_c^{(2)}} c_1 C_{CM} \frac{\exp(-W_c^{(2)})}{\pi^{1/2} \Delta n_c^{(2)}} \frac{1}{\sum_{n \in M_2} \exp(-W_n)}, \quad (4.64)$$

$$n_{SM} \equiv \frac{1}{C_{SM}} \sum_{n \in M_1} c_n n, \quad (\Delta n_{SM})^2 \equiv \frac{1}{C_{SM}} \sum_{n \in M_1} c_n (n - n_{SM})^2, \quad (4.65)$$

$$n_{CM} \equiv \frac{1}{C_{CM}} \sum_{n \in M_2} c_n n, \quad (\Delta n_{CM})^2 \equiv \frac{1}{C_{CM}} \sum_{n \in M_2} c_n (n - n_{CM})^2, \quad (4.66)$$

$$\left(\Delta n_c^{(1)}\right)^2 \equiv \frac{2}{|W_n''|_{n=n_c^{(1)}}}, \quad \left(\Delta n_c^{(2)}\right)^2 \equiv \frac{2}{|W_n''|_{n=n_c^{(2)}}}. \quad (4.67)$$

Отметим, что в определении потоков в уравнениях (4.62)-(4.64) мы немного модифицировали последний сомножитель по сравнению с его видом [41, 44]. Вместо аппроксимации Гаусса для работы агрегации в окрестности первой потенциальной ямы работы и аппроксимации Пуассона для работы агрегации для цилиндрических агрегатов при $n > n_c^{(2)}$, использовалась формула $W_n = \bar{W}_n - (n - 1) \ln c_1$ с работой \bar{W}_n , определенной уравнением (1.29).

Решение уравнений (4.58)-(4.60) с начальными условиями

$$c_1(0) = \check{c}_1, \quad C_{SM}(0) = \check{C}_{SM}, \quad C_{CM}(0) = \check{C}_{CM} \quad (4.68)$$

дает функции $c_1(t)$, $C_{SM}(t)$ и $C_{CM}(t)$, показанные на рис. 4.13 символом \times . Как видно, кривые для этих концентраций, полученные из решения дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга и из решения уравнений (4.58)-(4.60), находятся в хорошем согласии друг с другом на стадии нелинейной медленной релаксации при начальном избытке мономеров ПАВ.

4.3.3 Релаксация при большом начальном избытке ПАВ в агрегатах

Рассмотрим ситуацию большого начального избытка ПАВ в агрегатах по сравнению с финальным равновесным состоянием мицеллярной системы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими агрегатами. Эта ситуация противоположна случаю, рассмотренному в предыдущем разделе.

Начальное распределение агрегатов по числам агрегации может быть определено с помощью прежнего уравнения (4.47), при этом условие $c_1(0) < \tilde{c}_1$ будет выполнено, если взять отрицательное значение параметра возмущения η . Для $\eta = -0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$, $C = 73.474$, как следует из уравнения (4.47), получим $c_1(0) = 0.46853$. Относительное отклонение концентраций агрегатов $(c_n(0) - \tilde{c}_n)/\tilde{c}_n$ имеет вид, показанный на рис. 4.14.

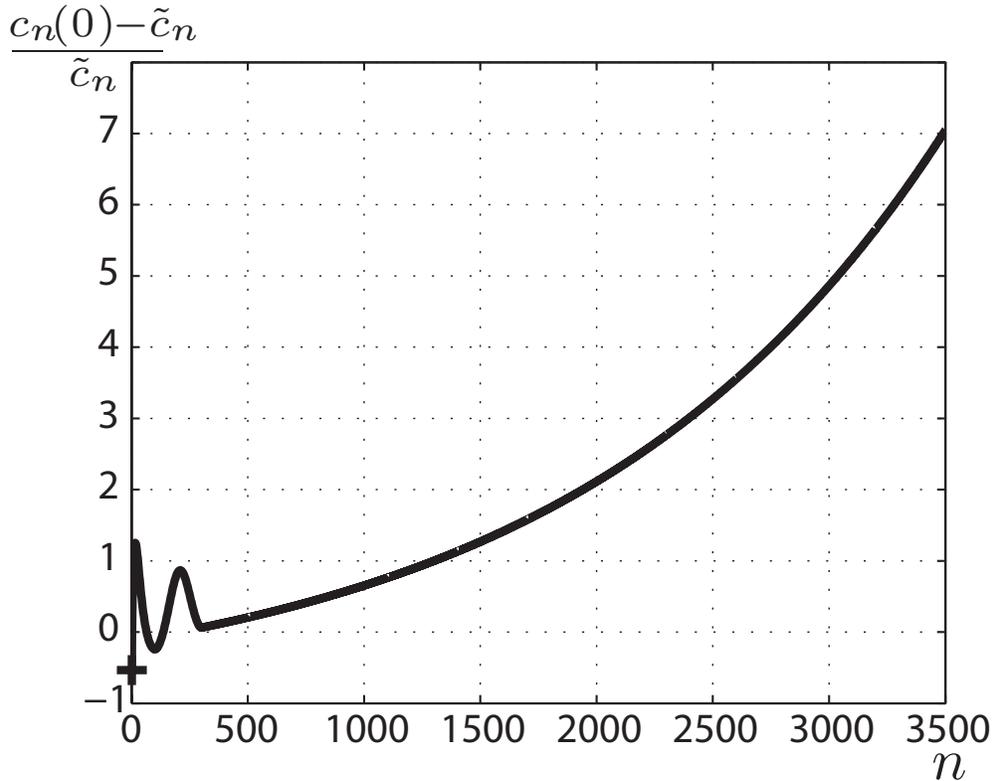


Рис. 4.14: Начальное распределение агрегатов $(c_n(0) - \tilde{c}_n)/\tilde{c}_n$ по числам агрегации при $\eta = -0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ ($c_1(0) = 0.46853$).

При численном решении уравнений (1.9)-(1.12) с начальным условием (4.47) при $\eta = -0.1$ и коэффициентами, определенными уравнениями (1.13), (1.29), (1.30), (1.31), (1.28) при $c_1(0) = 0.46853$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ (таким образом $\tilde{c}_1 > (\tilde{c}_1)_{\text{ККМ}_2} = 0.9977$), мы нашли нормированную функцию распределения агрегатов $A_n(t)$, показанную на рис. 4.15.

Как следует из первого слайда на рис. 4.15, квазиравновесное распределение предмицеллярных агрегатов в области $n = 1 \div 10$ устанавливается к моменту времени $t = 5.5 \cdot 10^2$. Эта ультрабыстрая стадия присутствовала также в случае начального избытка мономеров (см. рис. 4.12). Как и на рис. 4.12, установление квазиравновесного состояния для сферических агрегатов в области $n = 30 \div 170$ наблюдается к моменту времени $t = 2.1 \cdot 10^3$, и то же самое время требуется для установления квазиравновесного состояния для самых малых цилиндрических мицелл в области $n = 230 \div 500$. С течением времени квазиравновесное распределение в этих областях чисел агрегации, соответствующее локальным горизонтальным линейным участкам функции $A_n(t)$, остается квазиравновесным. Снова, как и на рис. 4.12, полное число сферических и цилиндрических мицелл изменяется благодаря переходам через потенциальный барьер работы агрегации между сферическими и цилиндрическими агрегатами.

На втором слайде рис. 4.15 видно, что на следующей стадии эволю-

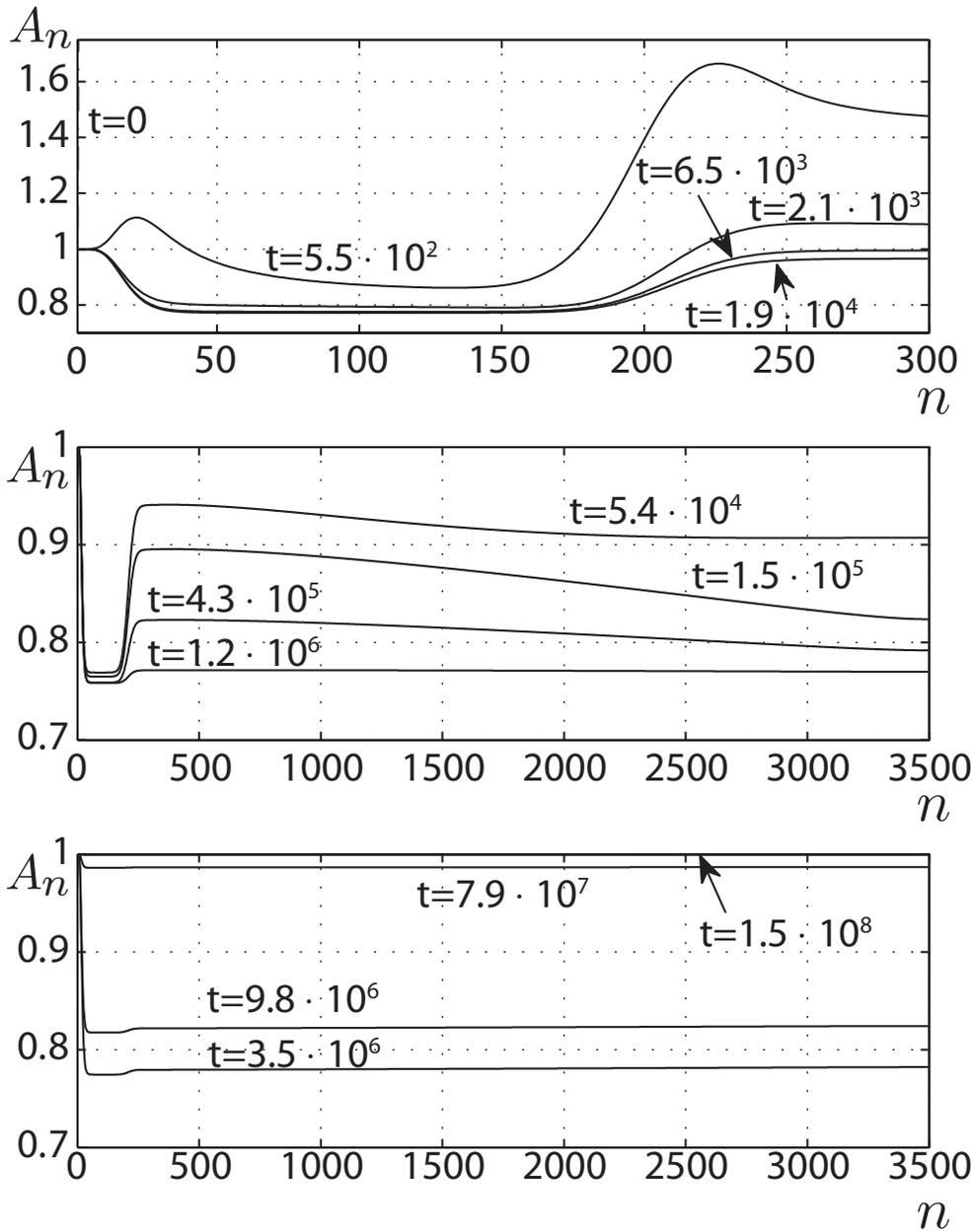


Рис. 4.15: Нормированное распределение агрегатов $A_n(t)$ по числам агрегации на разных стадиях релаксации при $\eta = -0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ ($c_1(0) = 0.46853$).

ции мицеллярная система стремится к установлению локального квазиравновесия во всей области чисел агрегации цилиндрических мицелл, $n = 230 \div 3500$. Эта стадия заканчивается к моменту времени $t = 1.2 \cdot 10^6$. Временные масштабы – такие же, как на втором слайде рис. 4.12, хотя смещение кривых со временем направлено в другую сторону.

Финальная стадия мицеллярной релаксации показана на третьем слайде рис. 4.15. Здесь наблюдаются две различные линейные части функции $A_n(t)$, которые растут с течением времени до значения 1. Эти части относятся к квазиравновесным распределениям сферических и цилиндрических мицелл соответственно, которые сначала формируют единое квазиравновесное распределение к моменту времени $t = 7.9 \cdot 10^7$, а затем приходят к моменту времени $t = 1.5 \cdot 10^8$ к финальному равновесию с мономерами и предмицеллярными агрегатами. Эти временные масштабы совпадают с масштабами на рис. 4.12.

Дополнительно были проанализированы зависимости от времени концентрации мономеров $c_1(t)$, полной концентрации $C_{SM}(t)$ сферических и полной концентрации $C_{CM}(t)$ цилиндрических мицелл. Эти концентрации показаны на рис. 4.16.

Как видно из рисунков 4.15 и 4.16, установление квазиравновесного распределения предмицеллярных агрегатов к моменту времени $t = 5.5 \cdot 10^2$ сопровождается быстрым ростом концентрации мономеров ПАВ от $c_1(0) = 0.46853$ до $c_1 = 1.0022$. Рост концентрации мономеров продолжается до момента времени $t = 2.1 \cdot 10^3$ с установлением квазиравновесного состояния для сферических агрегатов в области $n = 30 \div 170$ и достижением значения $\check{c}_1 = 1.0044$, которое больше, чем финальное равновесное значение $\tilde{c}_1 = 1.004$. Этот рост продолжается и дальше – до максимального значения $c_1 = 1.0048$, которое достигается к моменту времени $t = 1.2 \cdot 10^6$. В это же время устанавливается локальное квазиравновесие во всей области чисел агрегации цилиндрических мицелл. Последующее монотонное медленное уменьшение концентрации мономеров до финального равновесного значения $\tilde{c}_1 = 1.004$ происходит к моменту времени $t = 1.5 \cdot 10^8$. Таким образом, полное поведение концентрации мономеров $c_1(t)$ оказывается немонотонным. Напротив, зависимость от времени полной концентрации сферических $C_{SM}(t)$ и цилиндрических $C_{CM}(t)$ мицелл оказывается монотонной, $C_{SM}(t)$ растет от $C_{SM}(0) = 0.30628$ до $\tilde{C}_{SM} = 0.37991$, в то время как $C_{CM}(t)$ уменьшается от $C_{CM}(0) = 0.090808$ до $\tilde{C}_{CM} = 0.076841$. Из рис. 4.16 видно, что концентрации $C_{SM}(t)$ и $C_{CM}(t)$ не меняются до момента времени $t = 10^4$. Таким образом, подтверждается существование нелинейной быстрой и медленной стадий релаксации в системах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Наличие точек перегиба на кривых для концентрации мономеров и полных концентраций цилиндрических мицелл показывает общее неэкспоненциальное поведение этих концентраций

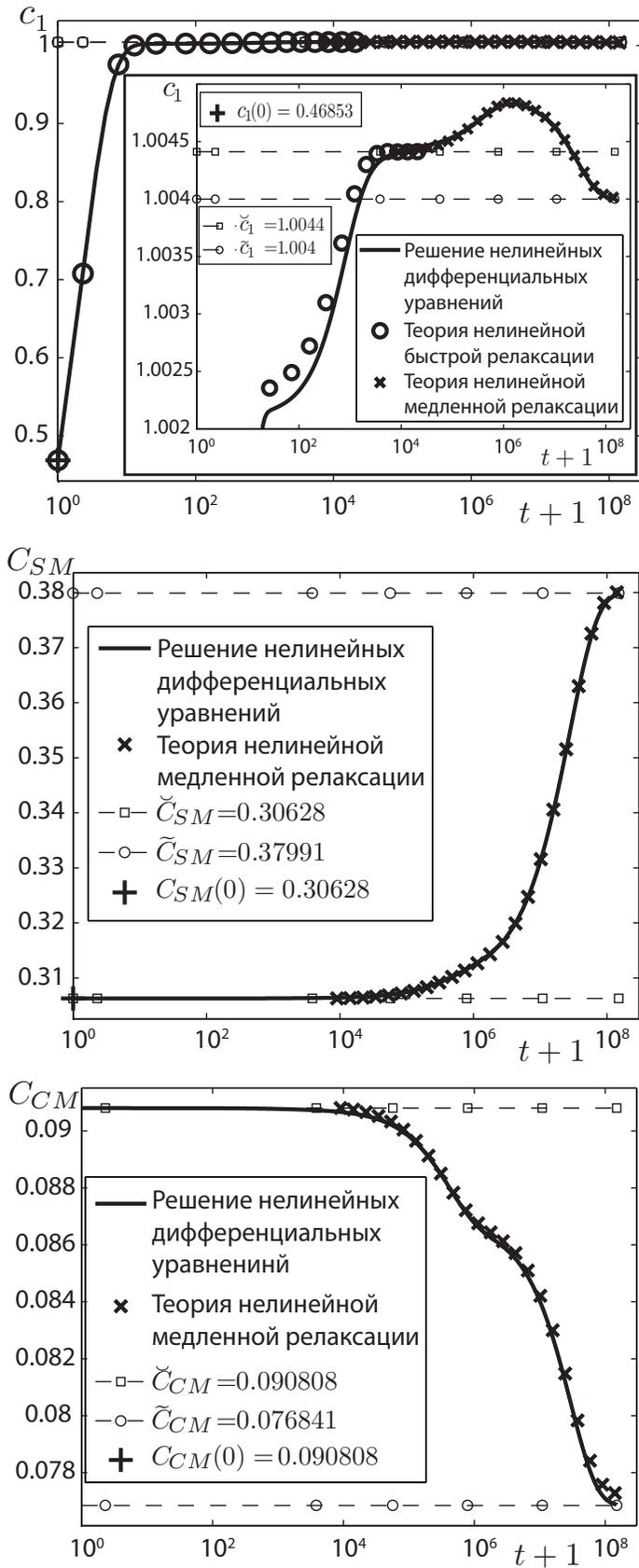


Рис. 4.16: Концентрация мономеров $c_1(t)$, полная концентрация $C_{SM}(t)$ сферических мицелл и полная концентрация $C_{CM}(t)$ цилиндрических мицелл на разных стадиях релаксации при $\eta = -0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$.

как функций времени на стадиях быстрой и медленной релаксации.

Совместное решение уравнений (4.49), (4.50) с начальными условиями (4.56) и (4.57) и решение уравнений (4.58)-(4.60) с начальными условиями (4.68) при $\eta = -0.1$ и $\tilde{c}_1 = 1.004$ дают функцию $c_1(t)$, изображенную на первом слайде рис. 4.15 полыми кружками, и функции $c_1(t)$, $C_{SM}(t)$ и $C_{CM}(t)$, изображенные на рис. 4.16 символами \times . Как видно, кривые для этих концентраций, полученные из решения дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга и из решения уравнений (4.56), (4.57) и (4.58)-(4.60), находятся в прекрасном согласии друг с другом на стадиях нелинейной быстрой и медленной релаксации при начальном недостатке мономеров.

Суммируем результаты, полученные в этой главе. Показано, что собственные значения и собственные вектора матрицы коэффициентов линеаризованных дискретных кинетических уравнений Беккера-Дёринга, применяемых для описания процессов агрегации в растворах ПАВ, дают полную картину многомасштабной мицеллярной релаксации в растворах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Здесь мы применили стационарную диффузионную модель Смолуховского для скоростей присоединения мономера ПАВ к агрегату ПАВ, со сшиванием скоростей для сферических агрегатов и скоростей для больших цилиндрических мицелл, и некоторую довольно простую интерполяционную формулу для работы агрегации как функции числа агрегации, но наш подход может быть расширен и на более реалистичные модели, если таковые будут предложены, включая случай слияния-распада агрегатов, и использование обобщенного дискретного кинетического уравнения Смолуховского [32]. Зависимость времен и мод релаксации от полной концентрации ПАВ была найдена для полных концентраций в широком диапазоне концентраций от окрестности $ККМ_2$ до много больших $ККМ_2$. Был выполнен специальный анализ связи между неравновесными концентрациями сферических и цилиндрических агрегатов при медленной и быстрой релаксации и анализ характерных дополнительных времен и мод релаксации, которые появляются благодаря этой связи. Результаты вычислений были сравнены с результатами аналитической теории для сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл, которые были получены в последнее время при некоторых ограничениях непрерывного кинетического уравнения Беккера-Дёринга. Эти результаты показали прекрасное согласие даже в окрестности $ККМ_2$, когда аналитическая теория теряет формально свою применимость.

В результате кинетического моделирования самоагрегации в растворах ПАВ с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами при произвольных начальных условиях были получены концентрации всех агрегатов как функции времени. Рассматривался случай чистого мицеллообразования с формированием предмицеллярных агрегатов, сферических

и цилиндрических мицелл, и случаи мицеллярной релаксации в таких системах при большом избытке или недостатке мономеров ПАВ в растворе по сравнению с их равновесной концентрацией. Во всех случаях мы наблюдали стадию ультрабыстрой релаксации, при которой концентрация мономеров ПАВ быстро изменяется вместе с концентрацией предмицеллярных агрегатов. Похожее поведение отмечалось ранее в главе, посвященной мицеллярным системам с цилиндрическими мицеллами. Стадии быстрой и медленной релаксации характеризуются немонотонной зависимостью от времени концентрации мономеров. В случае мицеллообразования поведение полной концентрации сферических мицелл также является немонотонным во времени. Было показано, что стадии быстрой и медленной релаксаций в растворах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами при произвольных начальных условиях имеют подстадии. Физические процессы в этих подстадиях можно объяснить установлением разных квазиравновесных состояний для сферических и цилиндрических мицелл. Последняя стадия является стадией с единым квазиравновесием для сферических и цилиндрических мицелл. Эта стадия наблюдалась во всех рассмотренных случаях, включая мицеллообразование. Временные масштабы соответствующих подстадий быстрой и медленной релаксаций одинаковы при начальном избытке и недостатке мономеров ПАВ. Было показано, что результаты, полученные из решения дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга, для быстрой и медленной нелинейной релаксации при больших начальных избытке и недостатке мономеров ПАВ хорошо согласуются с предсказаниями аналитической кинетической теории релаксации для концентрации мономеров и полных концентраций сферических и цилиндрических мицелл.

Заключение

В диссертации были получены следующие основные результаты:

1. На основе численного решения дискретных уравнений Беккера-Дёринга с модельными коэффициентами присоединения мономеров агрегатами детально исследован процесс релаксации к состоянию равновесия как для систем, содержащих только сферические или только цилиндрические мицеллы, так и для систем, содержащих мицеллы обоих видов.
2. Вычислен спектр соответствующих времен релаксации в широком диапазоне концентраций и проведено сравнение с результатами аналитических теорий. Показано, что область применимости последних шире, чем предполагалось ранее. Установлены ограничения континуального описания кинетики мицеллообразования.
3. Установлено, что в мицеллярной системе со сферическими мицеллами вид полного спектра матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга малочувствителен к виду коэффициентов присоединения мономеров агрегатами.
4. Показано, что наличие широкого спектра размеров цилиндрических мицелл приводит к существенному увеличению времени быстрой релаксации по сравнению со случаем сферических мицелл.
5. Подтверждено, что в системах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами наличие связи между концентрациями сферических и цилиндрических мицелл приводит к появлению дополнительных времен быстрой и медленной релаксации.
6. Найдены численные решения уравнений Беккера-Дёринга для случая сильных начальных отклонений от состояния равновесия в системах со сферическими, цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами, описывающие как сам процесс мицеллообразования, так и релаксацию мицеллярных систем. Показано хорошее согласие полученных результатов с результатами аналитических теорий.
7. Показано, что существуют начальные условия, приводящие к немонотонному характеру процесса релаксации в системах с цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Объяснены причины этого явления.

Литература

- [1] А. Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Наука, Москва, 1979.
- [2] S. B. Schryver, W. Ramsden, C. F. Cross, P. Schidrowitz, W. P. Dreaper, J. W. McBain, T. Turner, F. P. Worley, C. J. Martin, W. R. Bousfield, H. N. Morse, V. Henri, H. Freundlich, The Chairman, Wo. Ostwald, Ch. Chapman, and G. Senter. Discussion. *Trans. Faraday Soc.*, 9:93–107, 1913.
- [3] E. A. G. Aniansson and S. N. Wall. Kinetics of step-wise micelle association. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(10):1024–1030, 1974.
- [4] S. N. Wall and E. A. G. Aniansson. Numerical calculations on the kinetics of stepwise micelle association. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(7):727–736, 1980.
- [5] M. Almgren, E. A. G. Aniansson, and K. Holmaker. The kinetics of redistribution of micellar sizes. systems with exponential monomer relaxation. *Chemical Physics*, 19(1):1–16, 1977.
- [6] M. Kahlweit. What do we know about micelles and which questions are still open. *Pure and Applied Chemistry*, 53(11):2069–2081.
- [7] M. Kahlweit and M. Teubner. On the kinetics of micellization in aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 13(1):1–64, 1980.
- [8] R. Zana. *Dynamics of surfactant self-assemblies: micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases*, volume 125 of *Surfactant science series*, chapter 3, page 75. CRC press, Boca Raton, 2005.
- [9] A. I. Rusanov, F. M. Kuni, and A. K. Shchekin. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 1. General aspects. *Colloid Journal*, 62(2):167–171, 2000.
- [10] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. P. Grinin, and A. I. Rusanov. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 2. Direct and reverse fluxes of molecular aggregates over the activation barrier of micellization. *Colloid Journal*, 62(2):172–178, 2000.

- [11] F. M. Kuni, A. P. Grinin, A. K. Shchekin, and A. I. Rusanov. Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory. 3. Initial stages of micellization. *Colloid Journal*, 62(4):451–456, 2000.
- [12] F. M. Kuni, A. P. Grinin, A. K. Shchekin, and A. I. Rusanov. Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory: 4. Kinetics of establishment of equilibrium in a micellar solution. *Colloid Journal*, 63(2):197–204, 2001.
- [13] F. M. Kuni, A. I. Rusanov, A. P. Grinin, and A. K. Shchekin. Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory: 5. Hierarchy of kinetic times. *Colloid Journal*, 63(6):723–730, 2001.
- [14] M. S. Kshevetskii, A. K. Shchekin, and F. M. Kuni. Kinetics of slow relaxation upon the competition between globular and small spherocylindrical micelles. *Colloid Journal*, 70(4):455–461, 2008.
- [15] A. K. Shchekin, F. M. Kuni, and K. S. Shakhnov. Power-law stage of slow relaxation in solutions with spherical micelles. *Colloid journal*, 70(2):244–256, 2008.
- [16] M. S. Kshevetskiy and A. K. Shchekin. Nonlinear kinetics of fast relaxation in solutions with short and lengthy micelles. *The Journal of chemical physics*, 131:074114, 2009.
- [17] A. K. Shchekin, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. I. Rusanov. Nucleation in micellization processes. In Jörn W.P. Schmelzer, editor, *Nucleation theory and application*, chapter 9, pages 312–374. Wiley, New York, 2005.
- [18] F. M. Kuni, A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, and A. P. Grinin. Kinetics of aggregation in micellar solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 79(6):833–853, 2005.
- [19] A. P. Grinin and D. S. Grebenkov. Study of relaxation in micellar solution by the numerical experiment. *Colloid Journal*, 65(5):552–561, 2003.
- [20] G. Mohan and D. I. Kopelevich. A multiscale model for kinetics of formation and disintegration of spherical micelles. *The Journal of chemical physics*, 128:044905, 2008.
- [21] R. Hadgiivanova and H. Diamant. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(30):8854–8859, 2007.
- [22] R. Hadgiivanova and H. Diamant. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules: Aggregate lifetime and polydispersity. *The Journal of chemical physics*, 130:114901, 2009.

- [23] R. Hadgiivanova, H. Diamant, and D. Andelman. Kinetics of surfactant micellization: A free energy approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(22):7268–7280, 2011.
- [24] V. Starov, V. Zhdanov, and N. M. Kovalchuk. Kinetic models of micelles formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 354(1):268–278, 2010.
- [25] I. M. Griffiths, C. D. Bain, C. J. W. Breward, D. M. Colegate, P. D. Howell, and S. L. Waters. On the predictions and limitations of the becker–döring model for reaction kinetics in micellar surfactant solutions. *Journal of colloid and interface science*, 360(2):662–671, 2011.
- [26] G. V. Jensen, R. Lund, J. Gummel, M. Monkenbusch, Th. Narayanan, and J. S. Pedersen. Direct observation of the formation of surfactant micelles under nonisothermal conditions by synchrotron saxs. *Journal of the American Chemical Society*, 135(19):7214–7222, 2013.
- [27] R. Lund, L. Willner, M. Monkenbusch, P. Panine, Th. Narayanan, J. Colmenero, and D. Richter. Structural observation and kinetic pathway in the formation of polymeric micelles. *Physical review letters*, 102(18):188301, 2009.
- [28] I. M. Griffiths, C. J. W. Breward, D. M. Colegate, P. J. Dellar, P. D. Howell, and C. D. Bain. A new pathway for the re-equilibration of micellar surfactant solutions. *Soft Matter*, 9(3):853–863, 2013.
- [29] G. Waton. Kinetics associated with the change of the number density of micelles in solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(47):9727–9731, 1997.
- [30] R. Pool and P. G. Bolhuis. Prediction of an autocatalytic replication mechanism for micelle formation. *Physical review letters*, 97(1):018302–018302, 2006.
- [31] R. Pool and P. G. Bolhuis. Sampling the kinetic pathways of a micelle fusion and fission transition. *The Journal of chemical physics*, 126(24):244703, 2007.
- [32] A. K. Shchekin, M. S. Kshevetskiy, and O. S. Pelevina. Micellization kinetics with allowance for fusion and fission of spherical and cylindrical micelles: 1. set of nonlinear equations describing slow relaxation. *Colloid journal*, 73(3):406–417, 2011.

- [33] R. Nagarajan and E. Ruckenstein. Self-assembled system. In J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, and H. J. White, editors, *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, volume V of *Experimental Thermodynamics*, page 589. Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [34] G. Porte, Y. Poggi, J. Appell, and G. Maret. Large micelles in concentrated solutions. the second critical micellar concentration. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23):5713–5720, 1984.
- [35] S. May and A. Ben-Shaul. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second cmc in aqueous micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3):630–640, 2001.
- [36] M. S. Kshevetskiy and A. K. Shchekin. The aggregation work and shape of molecular aggregates upon the transition from spherical to globular and cylindrical micelles. *Colloid Journal*, 67(3):324–336, 2005.
- [37] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, and A. P. Grinin. Concentrations of monomers and cylindrical micelles above the second cmc. *Colloid Journal*, 66(2):174–185, 2004.
- [38] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, and A. P. Grinin. System of relaxation equations for materially isolated surfactant solution with spherical and cylindrical micelles. *Colloid Journal*, 67(1):32–40, 2005.
- [39] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. P. Grinin, and A. I. Rusanov. Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions containing spherical and cylindrical micelles. *Colloid Journal*, 67(1):41–50, 2005.
- [40] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, and A. P. Grinin. Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions in the absence of activation barrier between spherical and cylindrical micelles. *Colloid Journal*, 67(2):146–158, 2005.
- [41] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, and A. P. Grinin. Boltzmann distributions and slow relaxation in systems with spherical and cylindrical micelles. *Langmuir*, 22(4):1534–1543, 2006.
- [42] A. K. Shchekin, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. I. Rusanov. Kinetics of fast relaxation of cylindrical micelles. *Colloid Journal*, 68(2):248–252, 2006.
- [43] A. K. Shchekin, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. I. Rusanov. A kinetic description of the fast relaxation of coexisting spherical and cylindrical micelles. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 82(1):101–107, 2008.

- [44] A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, and F. M. Kuni. Kinetic theory of molecular mechanism of micellar relaxation. *Chemistry Letters*, 41(10):1081–1083, 2012.
- [45] А. К. Щекин, Ф. М. Куни, А. П. Гринин, and А. И. Русанов. Кинетическое описание быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. *Журнал физической химии*, 82(1):112–119, 2008.
- [46] A. I. Rusanov, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. K. Shchekin. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate. *Colloid Journal*, 64(5):605–615, 2002.
- [47] E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, and C. Tondre. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(9):905–922, 1976.
- [48] M. von Smoluchowski. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen. *Z. phys. Chem*, 92(9):129–168, 1917.
- [49] I. A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, and A. K. Shchekin. Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete becker–döring equations at different total surfactant concentrations. *The Journal of Chemical Physics*, 137:044902, 2012.
- [50] A. I. Rusanov, A. P. Grinin, F. M. Kuni, and A. K. Shchekin. Nanostructural models of micelles and primicellar aggregates. *Russian journal of general chemistry*, 72(4):607–621, 2002.
- [51] G. Porte, Y. Poggi, J. Appell, and G. Maret. Large micelles in concentrated solutions. the second critical micellar concentration. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23):5713–5720, 1984.
- [52] S. May and A. Ben-Shaul. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second cmc in aqueous micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3):630–640, 2001.
- [53] Ch. Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2d Ed.* J. Wiley., 1980.
- [54] R. Nagarajan. Theory of micelle formation: Quantitative approach to predicting micellar properties from surfactant molecular structure. In

- K. Esumi and M. Ueno, editors, *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, volume 112 of *Surfactant Science*, page 1. Marcel Dekker, New York, 2003.
- [55] I. A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, and A. K. Shchekin. Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference becker-döring equation. *Soft Matter*, 2013.
- [56] E. A. G. Aniansson and S. N. Wall. Kinetics of step-wise micelle association. correction and improvement. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(8):857–858, 1975.
- [57] I. A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, and A. K. Shchekin. Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles according to the difference becker-döring kinetic equations. *The Journal of Chemical Physics*, 141:064901, 2014.
- [58] F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.I. Rusanov, and A.P. Grinin. Relations for extrema of the work of aggregation in micellar solutions. *Colloid Journal*, 69(3):319–327, 2007.
- [59] D. G. Hall. A phenomenological approach to micellisation kinetics. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(4):967–983, 1987.