

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Ерошкин Юрий Андреевич

**Развитие термодинамических и кинетических моделей
для мицеллярных систем**

Специальность 1.3.3
теоретическая физика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Аджемян Лоран Цолакович

Санкт-Петербург — 2022

Оглавление

Стр.

Введение	5
Глава 1. Кинетические уравнения Беккера-Дёринга и термодинамические модели работы агрегации мицеллярных агрегатов	11
1.1 Основные положения кинетики мицеллообразования	11
1.2 Модели сферических агрегатов	14
1.2.1 Капельная модель	15
1.2.2 Квазикапельная модель	16
1.2.3 Модель диблок-сополимерных мицелл	18
1.3 Модели сосуществующих сферических и цилиндрических агрегатов	19
1.3.1 Кусочно-заданная модель	20
1.3.2 Гладкая модель	22
1.3.3 Модели коэффициентов присоединения	24
Глава 2. Численное решение линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга	27
2.1 Решение линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга в виде разложения по собственным функциям эрмитова оператора эволюции	27
2.2 Сферические агрегаты	32
2.3 Цилиндрические агрегаты	40
Глава 3. Аналитические расчёты спектра времён быстрой релаксации сферических мицелл	43
3.1 Основные предположения, лежащие в основе аналитических расчётов времён быстрой релаксации	43
3.2 Общая схема перехода к дифференциальной форме линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга	45
3.3 Переход к матричной форме оператора эволюции. Общий вид уравнения на собственные значения, определяющие времена релаксации	49

3.4	Теория возмущений: параболическая модель работы агрегации в качестве главного приближения	52
3.5	Расчёты для конкретных моделей работы агрегации	55
Глава 4. Аналитические расчёты спектра времён быстрой релаксации цилиндрических мицелл		
	релаксации цилиндрических мицелл	61
4.1	Специфика аналитических расчётов времён быстрой релаксации .	61
4.2	Формулировка скалярного произведения и граничного условия на полуоси чисел агрегации. Использование полиномов Лагерра как базисных функций	62
4.2.1	Линейная модель коэффициентов присоединения	62
4.2.2	Сфероидальная модель коэффициентов присоединения	71
4.3	Введение понятия эффективного потенциала, определяющего параметры основного уравнения для спектра времён быстрой релаксации	74
4.4	Поиск спектра быстрой релаксации при помощи эффективного потенциала на примере системы цилиндрических мицелл	75
Глава 5. Применение метода эффективного потенциала для расчёта спектра времён быстрой релаксации без использования приближений для работы агрегации и коэффициентов присоединения		
	расчёта спектра времён быстрой релаксации без использования приближений для работы агрегации и коэффициентов присоединения	82
5.1	Сферические агрегаты	82
5.1.1	Эффективный потенциал в квазикапельной модели сферических агрегатов	82
5.1.2	Расчёт главного приближения и первой поправки при переходе к непрерывному описанию при точном учёте работы агрегации	85
5.2	Цилиндрические агрегаты	90
Заключение		92
Список литературы		93

Приложение А. Нелинейные модели коэффициентов присоединения для цилиндрических мицелл . . .	100
Приложение Б. Нахождение спектра оператора развития во втором порядке теории возмущений	107

Введение

Актуальность работы: Явление образования устойчивых агрегатов в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), называемых мицеллами, известно уже более ста лет и нашло широкое применение в современных технологиях очистки, разделения веществ и синтеза наночастиц [1; 2]. В отличие от необратимой нуклеации и коагуляции, мицеллизация является обратимым процессом. После первоначального перехода в неравновесное состояние самоагрегация в мицеллярной системе приводит к установлению нового стабильного агрегативного равновесия мицелл в растворе ПАВ посредством сверхбыстрой [3], быстрой и медленной релаксации [1; 4–7], которые следует рассматривать как иерархические стадии мицеллизации. Термодинамика и кинетика мицеллизации интенсивно изучались в течение последних десятилетий [4; 6; 8–19], однако и на сегодняшний день многие фундаментальные вопросы по механизмам и закономерностям агрегации и релаксации в мицеллярных системах еще не нашли ответа, и интенсивность исследований в этом направлении продолжает нарастать.

Степень разработанности темы исследования: Основы теоретического описания кинетики мицеллообразования были заложены в работах Анианссона [4; 20], в которых использовалась непрерывная аппроксимация Фоккера-Планка для конечно-разностных уравнений Беккера-Дёринга [21], описывающих молекулярный механизм агрегации. Предложенный подход подразумевает использование термодинамических моделей минимальной работы образования мицеллярных агрегатов, определяющих равновесное распределение агрегатов по размерам, а значит и степень мицеллизации, среднее число агрегации и дисперсию числа агрегации [15; 22].

Термодинамические модели работы агрегации сферических мицелл для различных типов ПАВ и растворителей рассматривались в работах [23–29]. Кинетическое описание релаксации сферических мицелл, базирующееся на узости их равновесного распределения по числам агрегации, позволило получить аналитические выражения для времени медленной релаксации [20] и времён быстрой релаксации [16; 30]. Наиболее прямолинейным способом расчёта спектра релаксации является численное решение линеаризованной системы уравнений Беккера-Дёринга, однако, несмотря на универсальность этого

подхода, он является весьма ресурсоёмким. Такие численные расчёты были проведены в рамках капельной модели работы агрегации в работе [31], и было показано, что аналитическая теория молекулярного механизма мицеллярной релаксации в растворах со сферическими мицеллами приводит к хорошему согласию для времени медленной релаксации и заметно худшему для спектра быстрой релаксации. В [32] была предпринята успешная попытка улучшить качество аналитических предсказаний времён быстрой релаксации для капельной модели работы агрегации с помощью теории возмущений, однако применение того же метода к квазикапельной модели работы не дало удовлетворительного результата.

Другой тип молекулярной упаковки в агрегатах ПАВ при более высоких числах агрегации приводит к формированию цилиндрических мицелл, равновесное распределение по числам агрегации которых является заметно более широким. В кинетическом поведении мицеллярных систем, в силу полидисперсности цилиндрических агрегатов, появляются новые особенности, которые требуют отдельного анализа. Аналитическая кинетическая теория мицеллообразования в растворах ПАВ с цилиндрическими мицеллами при молекулярном механизме агрегации была рассмотрена в [33–36]. Эта теория продемонстрировала существование иерархической системы специфических времён быстрой и медленной релаксаций для систем с цилиндрическими мицеллами и связала эти времена с характеристиками мицелл и концентрацией ПАВ. Несмотря на хорошие предсказания времени медленной релаксации [4; 37], аналитические предсказания времён быстрой релаксации показали плохое согласие с результатами численных расчётов. Дополнительной сложностью при анализе спектра релаксации цилиндрических агрегатов выступает формулировка моделей работы агрегации и коэффициентов присоединения мономеров к мицеллам, возрастание которых по мере увеличения размера агрегатов становится весьма существенным для расчётов в системах цилиндрических мицелл. В то время как для сферических мицелл в модели случайных блужданий был рассчитан явный вид коэффициентов присоединения [38], для цилиндров использовалась [34] простейшая феноменологическая модель прямой пропорциональности коэффициентов присоединения числу агрегации в области цилиндрических мицелл, не сшивающаяся с областью предмицеллярных сферических агрегатов.

Целью данной работы является проведение аналитических расчётов для спектра быстрой релаксации для различных мицеллярных систем.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Построить модель работы агрегации, описывающую плавный переход от сферических к цилиндрическим агрегатам. Обобщить метод случайных блужданий для расчётов реалистичных коэффициентов присоединения цилиндрических мицелл.
2. Выделить из спектра релаксации, найденного путём прямого численного решения системы линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга, физически значимые времена, отвечающие различным стадиями релаксации.
3. Разработать общую схему перехода к непрерывному описанию мицеллярной релаксации, не использующую аппроксимации для работы агрегации и коэффициентов присоединения.
4. Применить разработанную схему для расчётов спектра быстрой релаксации в различных системах сферических и цилиндрических мицелл.

Краткое содержание работы:

В главе 1 формулируются основные положения кинетики мицеллообразования, вводятся базовые определения, приводятся конечно-разностные кинетические уравнения Беккера-Дёринга, описывающие релаксацию мицеллярных систем и рассматриваются различные модели работы агрегации и коэффициентов присоединения.

В главе 2 ищется решение полной системы линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга в виде разложения по собственным векторам оператора эволюции. В полученном решении выделяются стадии сверхбыстрой, быстрой и медленной релаксации и на основе анализа собственных векторов определяются соответствующие этим стадиям времена релаксации. Эти времена релаксации используются в следующих главах как поверочные для альтернативных, менее ресурсоёмких методов.

В главе 3 рассматривается общий аналитический подход к переходу от конечно-разностных уравнений Беккера-Дёринга к дифференциальным. В рамках этого подхода приводится вывод уравнения, определяющего спектр времён быстрой релаксации мицеллярных систем. Конкретные расчёты произведены во втором порядке теории возмущений для трёх моделей работы агрегации сферических мицелл.

В главе 4 рассматриваются системы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими агрегатами, отличающиеся полидисперсностью агрегатов. Приводятся два метода расчёта спектра быстрой релаксации в таких системах. Первый метод основывается на традиционном для таких исследований использовании полиномов Лагерра. Новизна метода состоит в использовании этих полиномов в качестве базиса для оператора эволюции вместо непосредственного использования их в качестве собственных функций оператора эволюции [34]. Альтернативный метод основывается на использовании эффективного потенциала, построенного для заданных моделей работы агрегации и коэффициентов присоединения. Метод эффективного потенциала используется совместно с основным уравнением быстрой релаксации, полученным в главе 3, и является универсальным для различных мицеллярных систем.

Глава 5 посвящена применению полуаналитической модификации метода эффективного потенциала без использования аппроксимаций работы агрегации и коэффициентов присоединения. Приводятся результаты использования этого метода для систем как сферических, так и цилиндрических агрегатов.

В приложении А приведён вывод нелинейных моделей коэффициентов присоединения для цилиндрических мицелл. Получено точное аналитическое выражение для сфероидальной модели цилиндрических агрегатов и приближённо решена задача для сфероцилиндрической модели.

В приложении Б приводятся детали расчётов во втором порядке теории возмущений из главы 3.

Научная новизна: Все вычисления и основные результаты являются оригинальными и были опубликованы в нескольких статьях, в отечественных и зарубежных журналах.

Практическая значимость: Работа имеет теоретический характер.

Методология и методы исследования: Методология работы основана на методах неравновесной статистической физики, квантовой механики, линейной алгебры и компьютерных вычислений. Для расчётов и визуализации результатов использовались системы компьютерной алгебры Maple 2017.0 и Wolfram Mathematica 10.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модель случайных блужданий позволяет получить точное аналитическое решение для коэффициентов присоединения мицелл сферо-

- идальной формы и построить на его основе аппроксимацию для коэффициентов присоединения сфероцилиндрических мицелл.
2. Численное решение линеаризованных кинетических уравнений Беккера-Дёринга позволяет осуществить выделение различных стадий релаксации в общем спектре времён релаксации на основе анализа соответствующих собственных векторов.
 3. Задача нахождения спектра быстрой релаксации может быть переформулирована в терминах универсального уравнения на собственные значения, применимого к любым видам мицеллярных систем. Эффективное решение этого уравнения основывается на решении задачи о движении квантовой частицы переменной массы, задаваемой коэффициентами присоединения, в поле с потенциалом, определяемым работой агрегации.
 4. Качество аналитических предсказаний времён релаксации существенно зависит от полноты учёта вида работы агрегации, что и продемонстрировано в методах, предложенных в данной диссертации.

Достоверность полученных строгих аналитических результатов обеспечивается строгостью математических рассуждений, а контроль точности приближённых аналитических методов осуществляется путем сравнения с результатами полного численного решения матричной задачи.

Личный вклад: Все вычисления и основные результаты были получены автором лично или при его прямом участии.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на:

- Международной конференции "Science and Progress 2017", 13 - 17 Ноября, 2017, Санкт-Петербург;
- Международной конференции "Ломоносов-2018", 9-13 Апреля, 2018, Москва;
- Международной конференции "V international conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics", 10 - 14 Сентября, 2018, Санкт-Петербург;
- Международной конференции "International Conference on self-assembly of colloidal systems 2018", 20 - 22 Сентября, 2018, Бордо;
- Международной конференции "Science SPbU – 2020", 25 Декабря, 2020, Санкт-Петербург;

- Международной конференции ”Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии”, 29 Ноября – 3 Декабря, 2021, Черно-голова.

Публикации: Основные результаты по теме диссертации изложены в 6 печатных изданиях [8–11; 13; 14], 6 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, и входят в реферативные базы данных Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, 2 приложений и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 110 страниц, включая 37 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 54 наименования.

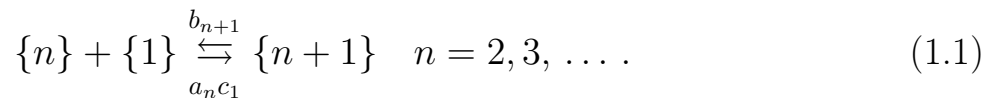
Глава 1. Кинетические уравнения Беккера-Дёринга и термодинамические модели работы агрегации мицеллярных агрегатов

1.1 Основные положения кинетики мицеллообразования

Особенностью молекул ПАВ является наличие у них гидрофильной и гидрофобной частей. При концентрациях ПАВ в растворителе ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ существует в виде отдельных молекул – мономеров. По мере увеличения концентрации молекулы сперва собираются в устойчивые сферические агрегаты, а затем сферические агрегаты, присоединяя всё больше мономеров, принимают более сложные формы. В данной диссертации объектом исследования являются как мицеллярные системы, состоящие исключительно из сферических мицелл, так и более сложные, включающие в себя дополнительно цилиндрические агрегаты.

Предметом исследования является релаксация мицеллярных систем к состоянию устойчивого равновесия. Особенное внимание уделено одной из стадий релаксации – быстрой релаксации, в результате которой устанавливается квазиравновесное распределение в области агрегатов с достаточно большими числами агрегации.

В ходе процесса релаксации происходит испускание и присоединение агрегатами мономеров ПАВ. Такой механизм описания релаксации называется молекулярным, или ступенчатым. Соответствующие этому механизму переходы вдоль оси чисел агрегации можно записать следующим образом:



Агрегаты, состоящие из n мономеров, будем обозначать $\{n\}$ и называть n -мерами, а само n – числом агрегации, или просто размером. Таким образом, момеры ПАВ будем обозначать $\{1\}$. Величина a_n – это вероятность присоединения агрегатом размера n конкретного мономера за единицу времени. Тогда $a_n c_1$ – это количество мономеров ПАВ, присоединяемых к агрегату за единицу времени в растворе с концентрацией мономеров c_1 . Величина b_{n+1} имеет смысл вероятности испускания агрегатом размера $n+1$ мономера за единицу

времени. Будем называть a_n и b_n коэффициентами присоединения и испускания соответственно.

Введём функцию c_n распределения агрегатов по числам агрегации, которая задаётся набором концентраций n -меров и зависит от времени t и числа агрегации n . С учётом описанного выше молекулярного механизма изменения числа агрегации эволюция концентраций агрегатов во времени подчиняется следующим уравнениям:

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

где J_n – поток вдоль оси чисел агрегации из $\{n\}$ в $\{n + 1\}$. С учётом (1.1) можем написать выражения для потоков J_n :

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

Система уравнений (1.2) с учётом определения потоков (1.3) называется кинетическими уравнениями Беккера-Дёринга в разностной форме и является основой кинетического описания мицеллообразования и релаксации в мицеллярных системах. Чтобы замкнуть эту систему, требуется дополнительное уравнение для концентрации c_1 мономеров ПАВ. Если полное количество ПАВ в единице объёма (брутто-концентрация ПАВ) фиксировано, верно равенство

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{n=2}^{\infty} n \frac{\partial c_n}{\partial t}. \quad (1.4)$$

Подставляя в правую часть (1.4) выражения (1.2), можно получить уравнение для концентрации мономеров ПАВ:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -J_1 - \sum_{n=2}^{\infty} J_n. \quad (1.5)$$

Отдельно нужно рассмотреть выражение для J_1 . Первое слагаемое в правой части (1.3) отвечает за учёт полного числа актов слияния мономеров и n -меров в единице объёма за единицу времени. Произведение $c_1 c_n$ имеет смысл числа всевозможных сочетаний пар мономер – n -мер. В случае же слияния двух мономеров число всевозможных сочетаний представляет собой выражение $\frac{c_1(c_1-1)}{2}$. Полагая $c_1 \gg 1$, получаем

$$J_1 = \frac{a_1 c_1^2}{2} - b_2 c_2. \quad (1.6)$$

При наступлении агрегативного равновесия все потоки обращаются в ноль ($\forall n : \tilde{J}_n = 0$). Здесь и далее при помощи символа "˜" будем обозначать равновесные величины.

Предполагая, что коэффициенты испускания не зависят от концентрации мономеров, можем выразить их как

$$b_2 = \frac{a_1 \tilde{c}_1^2}{2\tilde{c}_2}, \quad b_{n+1} = \frac{a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}}, \quad n = 2, 3, \dots \quad (1.7)$$

Таким образом, с учётом (1.3) и (1.7) потоки J_n могут быть представлены [36;39] в виде:

$$J_1 = \frac{1}{2}a_1 \left(c_1^2 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} c_2 \right), \quad J_n = a_n \left(c_1 c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1} \right), \quad n = 2, 3, \dots \quad (1.8)$$

Равновесная концентрация агрегатов \tilde{c}_n может быть выражена при помощи флуктуационной формулы Больцмана через безразмерную (выраженную в энергетических единицах kT , где k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура системы) минимальную работу W_n образования агрегата $\{n\}$ и равновесную концентрацию мономеров \tilde{c}_1 [5; 16; 40]:

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_n}. \quad (1.9)$$

Здесь полагаем $W_1 = 0$.

В приближении идеального раствора вся зависимость работы агрегации W_n от концентрации мономеров c_1 выражается через слагаемое $-(n-1) \log c_1$. Тогда удобно ввести \bar{W}_n – зависящую только от n безразмерную работу агрегации при некоторой равновесной концентрации \tilde{c}_1 , условно принятой за единицу:

$$W_n \equiv \bar{W}_n - (n-1) \log(c_1). \quad (1.10)$$

С помощью (1.10) соотношение (1.9) может быть переписано следующим образом:

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1^n e^{-\bar{W}_n}. \quad (1.11)$$

Для определения ККМ введём степень мицеллизации $\tilde{\alpha}$ как

$$\tilde{\alpha} \equiv \frac{\sum_{n \in M} n \tilde{c}_n}{\sum_n n \tilde{c}_n}, \quad (1.12)$$

где M – область мицеллярных агрегатов в пространстве чисел агрегации. Степень мицеллизации показывает, какая доля от общего количества ПАВ в

растворе содержится в мицеллах. Будем считать, что ККМ – это такая концентрация ПАВ, при которой $\tilde{\alpha} = 0.1$, то есть мицеллы составляют 10% от общего количества ПАВ в растворе. В рамках данной диссертации будут рассматриваться концентрации мономеров ПАВ, превосходящие ККМ.

1.2 Модели сферических агрегатов

В этом разделе будет рассматриваться система растворитель-ПАВ в присутствии агрегатов только сферической формы. Для полноты формулировки задачи недостаёт определения работы агрегации \bar{W}_n и коэффициентов присоединения a_n .

Начнём с определения коэффициентов присоединения. Существуют различные выражения для этих коэффициентов [41–43], однако распределение сферических мицелл по размерам, в отличие от цилиндрических агрегатов, является практически монодисперсным, и можно положить все коэффициенты присоединения постоянными. В дальнейшем будем полагать их равными единице, внося соответствующую константу в нормировку времени:

$$\forall n : a_n = 1. \quad (1.13)$$

Далее рассмотрим несколько моделей работы агрегации сферических мицелл, использующихся для различных комбинаций ПАВ и растворителей, а именно две модели прямых сферических мицелл (капельную и квазикапельную, описанные в [24–27]), и звездчатую модель сферической мицеллы [28; 29]. Рассмотренные модели прямых мицелл подразумевают, что молекулы ПАВ имеют сравнительно небольшую гидрофильную головную часть и более длинный гидрофобный углеводородный хвост. Капельная модель прямой сферической мицеллы предполагает, что молекулы полярного растворителя не проникают в гидрофильную корону и гидрофобное ядро мицеллы. Квазикапельная модель агрегатов, напротив, подразумевает частичное введение молекул растворителя между полярными головами ПАВ. Такая модель предполагает, что полярные головы молекул ПАВ меньше, а их гидрофобные хвосты жёстче, чем в случае капельной модели. Звездчатая модель построена для мицелл, образующихся в

растворах диблок-сополимеров с длинной гидрофильной группой и короткой гидрофобной.

1.2.1 Капельная модель

Наиболее широко используемой моделью прямых сферических мицелл является так называемая капельная модель сферического агрегата с жидкоподобным ядром, образованным гидрофобными фрагментами молекул ПАВ, введённая Тэнфордом [23] и активно развивавшаяся и исследовавшаяся в дальнейшем (например, [24; 25; 27; 31]).

Работа агрегации \bar{W}_n как функция числа агрегации определяется в рамках капельной модели как

$$\bar{W}_n = w_1(n-1)^{\frac{4}{3}} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.14)$$

Первое, второе и третье слагаемые связаны с вкладом электрического отталкивания в двойном электрическом слое, образующемся на поверхности агрегата, с гидрофобным эффектом погружения углеводородного хвоста внутрь агрегата и с поверхностным натяжением агрегата соответственно.

Выберем параметры w_1 , w_2 , w_3 в выражении (1.14) при помощи условий на положение \bar{n}_s минимума работы агрегации \bar{W}_n , а также на значения работы агрегации в минимуме \bar{W}_s и максимуме \bar{W}_c :

$$\bar{n}_s = 60, \quad \bar{W}_s = 10, \quad \bar{W}_c = 20. \quad (1.15)$$

Из выражений (1.14), (1.15) можно получить параметры модели:

$$w_1 = 1.011, \quad w_2 = -8.213, \quad w_3 = 17.305. \quad (1.16)$$

График величины работы агрегации \bar{W}_n , построенный с использованием значений параметров (1.16), приведён на рисунке 1.1. Здесь \bar{n}_s – положение минимума $\bar{W}_s \equiv \bar{W}_n|_{n=\bar{n}_s}$ работы агрегации \bar{W}_n , а $\Delta\bar{n}_s$ характеризует полуширину потенциальной ямы на графике работы \bar{W}_n (будем определять $\Delta\bar{n}_s$ как $\Delta\bar{n}_s \equiv \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{d^2\bar{W}_n}{dn^2}\right)|_{n=\bar{n}_s}}}$).

Эта модель работы агрегации демонстрирует характерное поведение, которое далее будет наблюдаться и для других моделей: существование максимума

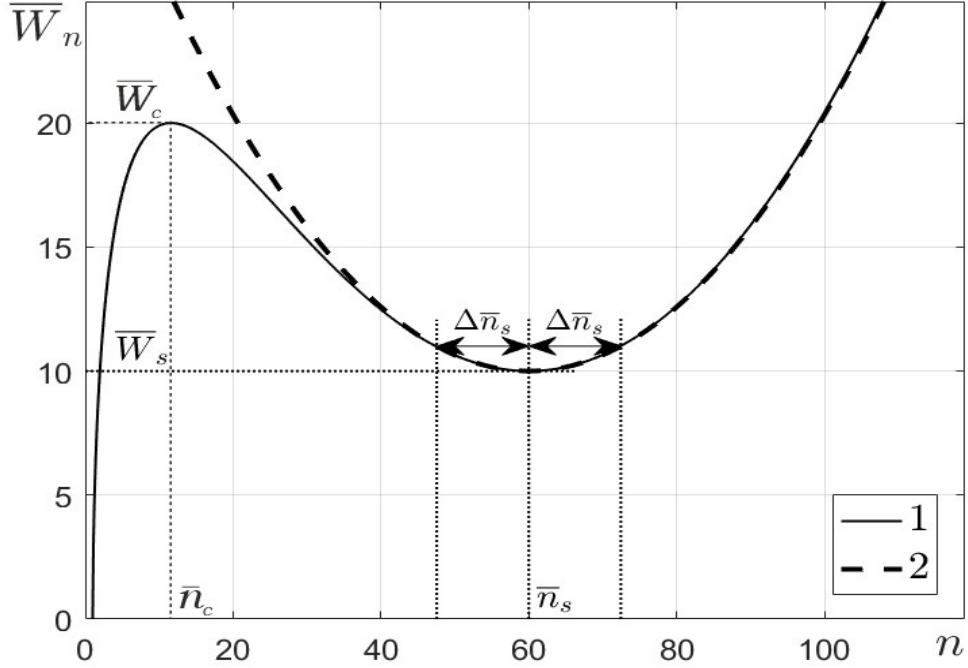


Рисунок 1.1 — Работа агрегации \bar{W}_n как функция числа агрегации n в рамках капельной модели мицеллы в полярном растворителе (1) и её параболическое приближение (2).

при малых числах агрегации ($n = n_c$), минимума – при больших числах агрегации ($n = n_s$) и рост работы агрегации для $n \rightarrow \infty$ (в отличие от процессов формирования капель).

Будем называть предмицеллярной областью регион $n < n_c$ вплоть до вершины потенциального горба, околокритической областью – окрестность точки n_c , а мицеллярной областью – регион $|n - n_s| \leq \Delta n_s$ вокруг минимума $n = n_s$ работы агрегации [5; 30; 43; 44].

Заметим, что для капельной модели параболическое приближение хорошо описывает поведение работы агрегации вблизи дна ямы, что упрощает построение аналитического способа нахождения спектра времён быстрой релаксации.

1.2.2 Квазикапельная модель

Капельная модель полностью исключает проникновение воды в углеводородное ядро. В то же время из экспериментов известно (и это было признано

в оригинальной работе, описывающей капельную модель [23]), что молекулы воды могут частично проникать внутрь мицеллы. Оказалось возможным [26] построить модель сферического молекулярного агрегата ПАВ, допускающую проникновение молекул воды в агрегат и, следовательно, реализующую другой вариант структуры углеводородного ядра. Построенная в [26] модель работы агрегации выглядит следующим образом:

$$\bar{W}_n = v_1(n-1)^2 + v_2(n-1)^{\frac{3}{2}} + v_3(n-1). \quad (1.17)$$

Несмотря на изменения, которые претерпели вклады в работу агрегации, получившаяся работа имеет те же характерные особенности, что и капельная (смотри рисунки 1.1 и 1.2). Аналогично (1.14) вклад, связанный с электростатическим отталкиванием, препятствует неограниченному росту мицеллярных агрегатов, а гидрофобный эффект способствует образованию минимума в работе агрегации.

В работе [19] методом молекулярной динамики было получено распределение мицелл по размерам в водном растворе цвиттер-ионного ПАВ октилфосфохолина. Это распределение было использовано для нахождения работы агрегации для мицелл, состоящих из $2 \div 40$ молекул, и её зависимость от числа агрегации была признана соответствующей выражению (1.17).

Для удобства сравнения квазикапельной модели с капельной можно искать параметры v_1 , v_2 , v_3 из выражения (1.17), используя условия (1.15), и тогда они примут следующие значения:

$$v_1 = 0.0667, \quad v_2 = -1.069, \quad v_3 = 4.445. \quad (1.18)$$

На рисунке 1.2 приведён график квазикапельной модели работы агрегации с использованием значений параметров (1.18).

Как видно из рисунков 1.1, 1.2, общий вид графика сохранился неизменным, но при этом потенциальная яма графика \bar{W}_n в случае квазикапельной модели менее симметрична и характеризуется меньшей полушириной, чем в случае капельной модели. Квадратичное приближение вблизи дна потенциальной ямы уже довольно сильно искажает реальное поведение работы агрегации, и требуется учёт кубического члена, чтобы это частично исправить.

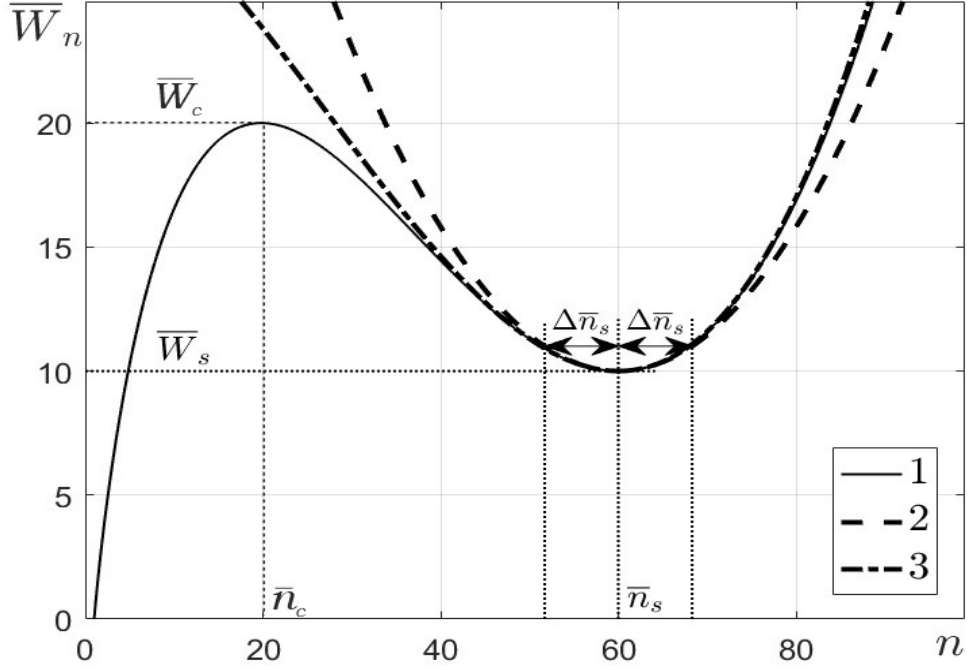


Рисунок 1.2 — Работа агрегации в квазикапельной модели (1) как функция числа агрегации n , её параболическое (2) и кубическое (3) приближения.

1.2.3 Модель диблок-сополимерных мицелл

Молекулы диблок-сополимеров образуют сферические мицеллы с небольшим ядром из гидрофобных хвостов и короной из длинных гидрофильных голов снаружи. Для описания диблок-сополимерных сферических мицелл будем использовать звездчатую модель работы агрегации в виде, рассмотренном в [28]:

$$\bar{W}_n = w_1(n-1)^{\frac{3}{2}} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.19)$$

В данном выражении первое слагаемое описывает свободную энергию гидрофильной короны, второе — гидрофобный эффект, а третье отвечает за учёт поверхностной энергии ядра.

В [28] было сделано предположение, что $w_1 = 1$, параметр w_3 может изменяться в диапазоне $20 \div 50$, а глубина потенциальной ямы весьма значительна. В качестве примера выберем в формуле (1.19) следующие значения параметров: $w_1 = 1$, $w_2 = -15$, $w_3 = 30$. Соответствующий график работы агрегации \bar{W}_n для диблок-сополимерных мицелл показан на рисунке 1.3.

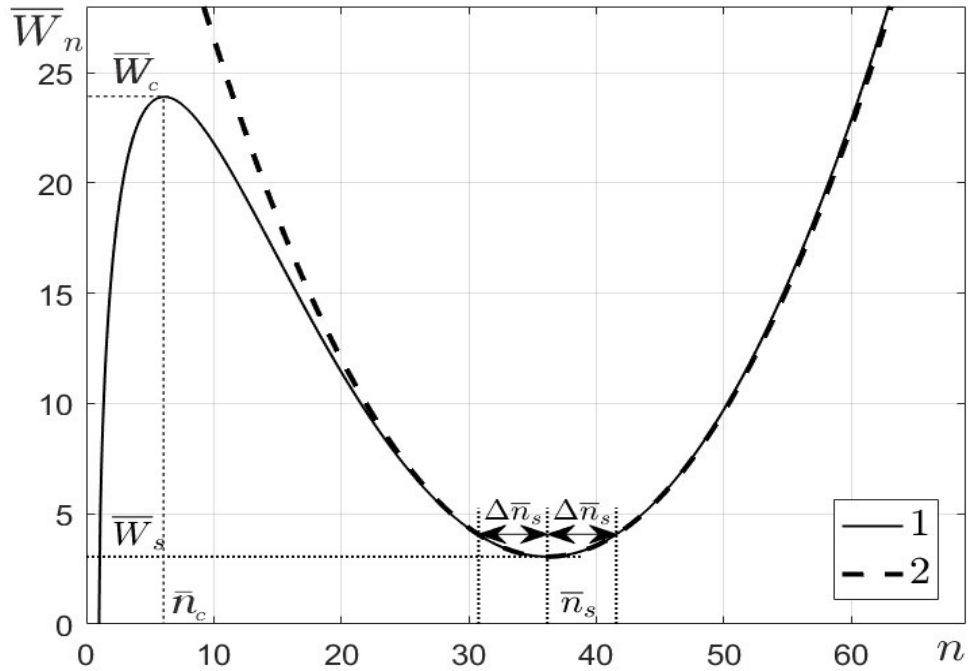


Рисунок 1.3 — Работа агрегации (1) и её параболическое приближение (2) в модели диблок-сополимерных сферических мицелл как функция числа агрегации n .

График работы агрегации диблок-сополимерных сферических мицелл имеет те же характерные черты, что и аналогичные графики для капельной и квазикапельной моделей. Это позволяет строить общую аналитическую теорию быстрой релаксации для всех трёх случаев.

1.3 Модели сосуществующих сферических и цилиндрических агрегатов

В силу существования полиморфизма агрегатов в мицеллярных системах может быть необходимо построение более сложной модели работы агрегации, чем рассмотренные выше. Самым простым случаем проявления полиморфизма является раствор ПАВ, в котором сферические предмицеллярные молекулярные агрегаты сосуществуют с цилиндрическими мицеллами. Переход от сферической к цилиндрической форме молекулярного агрегата ПАВ происходит с увеличением числа агрегации n и соответствует изменению способа

молекулярной упаковки в агрегате [35; 45; 46]. Естественным в таком случае оказывается использование кусочно-заданной функции, первая часть которой представляет из себя одну из моделей сферических агрегатов, а вторая, в соответствии с экспериментальными и теоретическими результатами [47;48], должна представлять из себя линейную функцию n .

1.3.1 Кусочно-заданная модель

Вслед за [36] будем использовать следующую модель работы агрегации мицелл:

$$\bar{W}_n = \begin{cases} w_1 (n - 1)^{\frac{4}{3}} + w_2 (n - 1) + w_3 (n - 1)^{\frac{2}{3}}, & n \leq n_0 \\ \bar{W}_0 + \frac{n - n_0}{\bar{n}_* - n_0}, & n > n_0 \end{cases}. \quad (1.20)$$

В данной модели для агрегатов размера $n \leq n_0$ используется капельная модель сферических агрегатов (1.14). Параметры w_i и n_0 следует выбирать так, чтобы обеспечить непрерывность работы агрегации вместе с её первой производной по числу агрегации n . Параметр \bar{n}_* имеет смысл среднего размера цилиндрических мицелл в области $n > n_0$ при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1$. Таким образом, работа агрегации в этой области может быть [43] написана в виде:

$$W_n = W_0 + \frac{n - n_0}{n_* - n_0}, \quad (1.21)$$

где

$$W_0 \equiv \bar{W}_0 - (n_0 - 1) \log \tilde{c}_1 \quad (1.22)$$

и

$$n_* \equiv n_0 + \frac{1}{\frac{1}{\bar{n}_* - n_0} - \log \tilde{c}_1}. \quad (1.23)$$

С целью обеспечить непрерывность работы агрегации и её первой производной, предоставить правильное поведение графика работы агрегации в областях $n \leq n_0$ и $n > n_0$ и получить реалистичные значения экстремумов работы \bar{W}_n ($\bar{n}_s = 60$, $\bar{W}_s = 10$ и $\bar{W}_c = 20$) можно выбрать параметры в выражении (1.20) следующим образом:

$$\begin{aligned} w_1 &= 1.011, & w_2 &= -8.213, & w_3 &= 17.305, \\ \bar{W}_0 &= 10.027, & n_0 &= 62.033, & \bar{n}_* &= 100. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Заметим, что поскольку были выбраны условия на экстремумы, совпадающие с (1.15), то и значения параметров w_i совпали с (1.16).

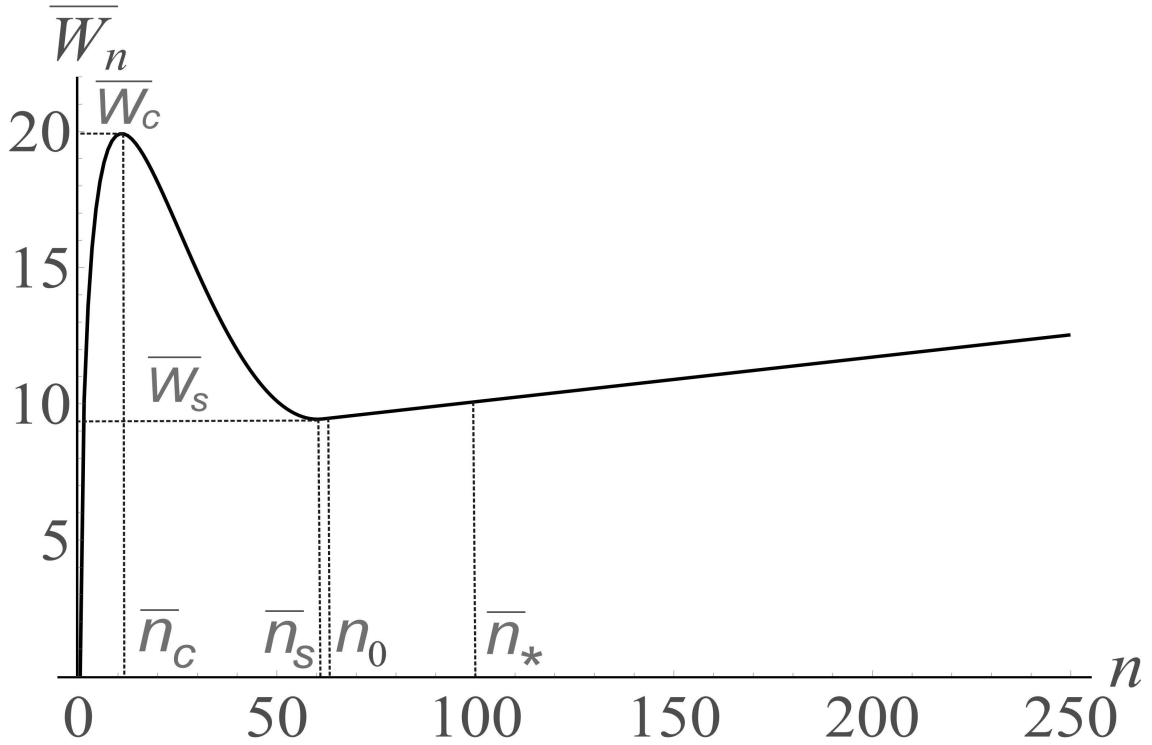


Рисунок 1.4 — Работа агрегации в кусочно-заданной модели цилиндрических мицелл как функция числа агрегации n .

График зависимости работы агрегации \bar{W}_n от n с параметрами (1.24) приведён на рисунке 1.4. Общими чертами этого графика и аналогичных графиков для сферических мицелл (рисунки 1.1-1.3) являются наличие потенциальной ямы и достаточно высокого потенциального горба (отметим, что $\bar{n}_s < n_0$, но разница $n_0 - \bar{n}_s$ невелика), однако существуют и значительные отличия. Для сферических мицелл, рассмотренных в предыдущем разделе, потенциальная яма достаточно хорошо аппроксимировалась параболическим приближением и была сравнительно узкой, так что соответствующее равновесное распределение (1.11) имело практически монодисперсный вид, тогда как правая часть потенциальной ямы в случае цилиндрических агрегатов имеет линейную форму, что ведёт к более широкому равновесному распределению.

1.3.2 Гладкая модель

Описанная в предыдущем подразделе модель работы агрегации (1.20) имеет существенный недостаток: её вторая производная, а значит и используемый в главе 5 потенциал не являются непрерывными в точке $n = n_0$. Для устранения этой проблемы построим гладкую модель W_n на основе минимизации работы агрегации по параметрам формы мицеллы. В качестве примера рассмотрим предложенную в [14; 49] работу агрегации сферических мицелл, на основе которой будет построена модель работы для цилиндрических агрегатов:

$$\begin{aligned} \bar{W}_n = & q_1(n-1)^{\frac{2}{3}} - q_2(n-1) - (n-1) \log \left(1 - \frac{na_0}{S_{sph}} \right) + \\ & (n-1) \frac{\left(3 - \frac{2na_0}{S_{sph}} \right) \cdot \frac{n \cdot a_0}{S_{sph}}}{\left(1 - \frac{n \cdot a_0}{S_{sph}} \right)^2} + q_3 R^2 (n-1) . \end{aligned} \quad (1.25)$$

Здесь R – радиус сферической мицеллы, a_0 – площадь, занимаемая на поверхности мицеллы головной группой молекулы ПАВ, S_{sph} – площадь поверхности сферической мицеллы. В выражении (1.25) третий и четвёртый вклад соответствуют учёту эффекта исключённой площади и взаимодействия головных групп молекул ПАВ на поверхности мицеллы, а пятый вклад – учёту конформационного эффекта сжатых в ядре мицеллы хвостов молекул ПАВ при условии постоянства плотности сегментов хвоста внутри ядра мицеллы. Эта модель работы агрегации применима как прямых, так и обратных мицелл в неполярном растворителе в отсутствие воды в предположении слабости электростатического взаимодействия, в то время как в работах [23–27] это взаимодействие играло ключевую роль в стабилизации мицелл.

Продельвая аналогичные изложенным в [14] рассуждения, можем получить модификацию формулы (1.25) для случая сфероцилиндрических мицелл:

$$\begin{aligned} \bar{W}_n = & q_1 \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{L}{R}}{\left(1 + \frac{3}{4} \frac{L}{R} \right)^{\frac{2}{3}}} (n-1)^{\frac{2}{3}} - q_2(n-1) - (n-1) \log \left(1 - \frac{na_0}{S_{sc}} \right) + \\ & (n-1) \frac{\left(3 - \frac{2na_0}{S_{sc}} \right) \frac{na_0}{S_{sc}}}{\left(1 - \frac{na_0}{S_{sc}} \right)^2} + \left(q_3 R^2 \frac{4R}{3L+4R} + q_3 R^2 \frac{5L}{3L+4R} \right) (n-1) , \end{aligned} \quad (1.26)$$

где L – длина цилиндрической части мицеллы, R – радиус сферических крышек, S_{sc} – площадь агрегата.

В предположении постоянной плотности ρ углеводородных хвостов внутри мицеллы можно найти связь между R и L :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \left(1 + \frac{3L}{4R}\right) = \frac{n}{\rho}. \quad (1.27)$$

Пользуясь (1.27), можно при фиксированном числе агрегации n рассматривать модель работы W_n (1.26) как функцию только переменной L и определить для каждого n значение $L \geq 0$, обеспечивающее минимум работы агрегации. Этот подход для значений параметров работы агрегации $q_1 = 1.73$, $q_2 = -8.2$, $q_3 = 1.6 \cdot 10^{-3}$, $a_0 = 21$, $\rho = 4.65 \cdot 10^{-2}$ даёт значения R и L , приведённые на рисунке 1.5.

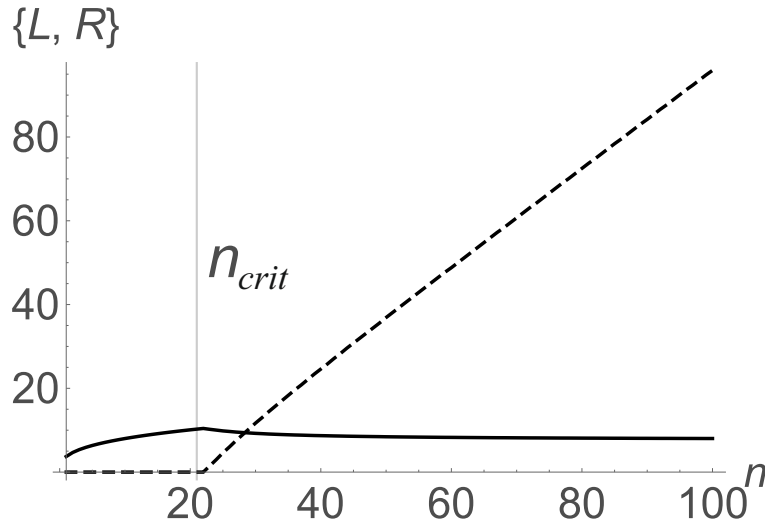


Рисунок 1.5 — Оптимальные значения параметров L (пунктирная линия) и R (сплошная линия) для модели (1.26) как функции числа агрегации n .

Из рисунка 1.5 видно, что сначала мицеллярный агрегат растёт как сфера, увеличивая радиус R по закону $n^{\frac{1}{3}}$, а затем, начиная с числа агрегации $n_{crit} = 21$, значение радиуса практически перестаёт меняться и начинается линейный по n рост длины L . Работа (1.26) при таком поведении R и L приведена на рисунке 1.6.

График работы агрегации, приведённый на рисунке 1.6, имеет те же характерные особенности поведения, что и (1.20): линейный по n рост при больших значениях n , большую ширину потенциальной ямы, а также аналогичное описание сферических предмицеллярных агрегатов. При этом найденная работа агрегации является гладкой, что позволяет проводить описанный в главе 2 анализ полного спектра релаксации.

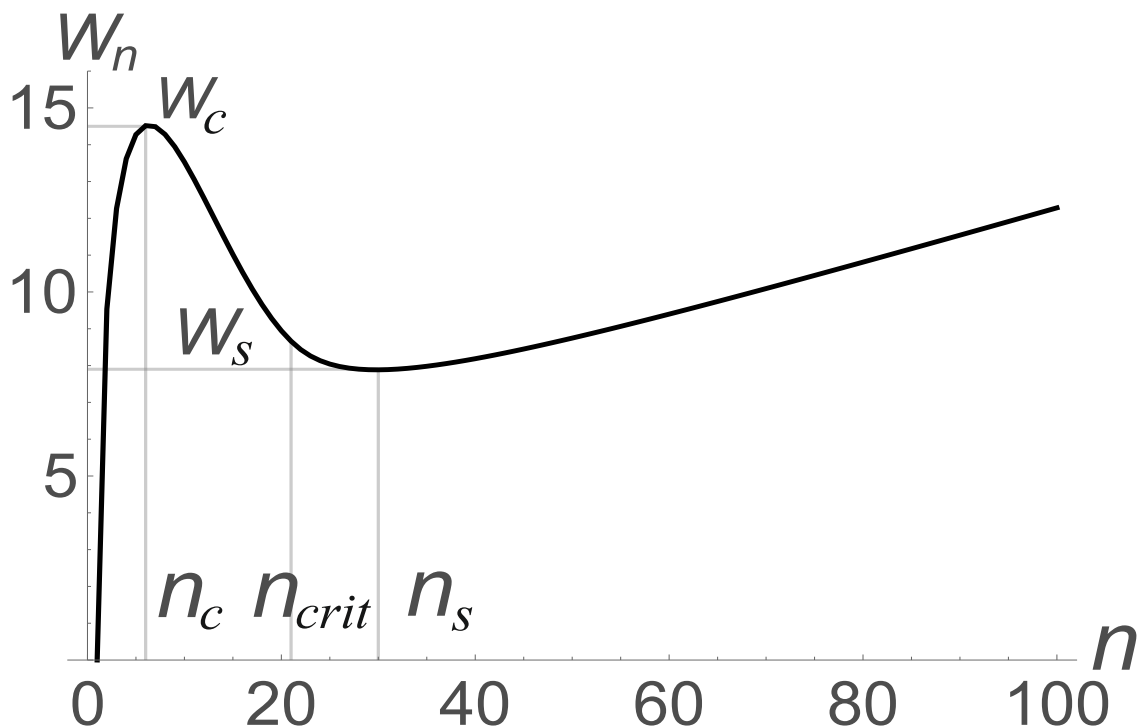


Рисунок 1.6 — Работа агрегации в гладкой модели цилиндрических мицелл как функция числа агрегации n при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.5$, что соответствует $\alpha = 0.31$.

1.3.3 Модели коэффициентов присоединения

Возросшая в случае сосуществующих сферических и цилиндрических агрегатов ширина равновесного распределения агрегатов по размерам не позволяет пренебрегать зависимостью коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n в области $n > n_0$, как было сделано при рассмотрении только сферических мицелл (1.13). При этом разумно считать, что в области $n \leq n_0$ все коэффициенты присоединения по-прежнему равны единице. Наиболее простым является приближение линейной зависимости a_n от n .

Линейная модель коэффициентов присоединения

Будем рассматривать коэффициенты присоединения в области $n > n_0$ в виде:

$$a_n = a_{n_0} f(x), \quad x \equiv \frac{n}{n_0}. \quad (1.28)$$

В случае линейной модели функцию $f(x)$ примет следующую форму:

$$f_{lin}(x) = 1 + h(x - 1). \quad (1.29)$$

В дальнейших расчётах будет предполагаться $h = \frac{1}{3}$. Пояснение именно такого выбора значения этого множителя будет дано в приложении А (смотри (А.9)).

Несомненными преимуществами линейного приближения для коэффициентов присоединения, по сравнению с более сложными моделями, являются возможность получения аналитических выражений для времён быстрой релаксации и ускорение численных расчётов.

Нелинейные модели коэффициентов присоединения

В качестве модели устройства цилиндрической мицеллы можно рассматривать так называемый сфероцилиндр, то есть агрегат с цилиндрическим телом и двумя полусферическими крышками на его концах [35;45] или же сфероид [9]. Чтобы получить более реалистичную модель коэффициентов присоединения мономеров к мицеллам таких форм, были проведены расчёты диффузионных потоков на цилиндрические мицеллы с разными числами агрегации [9; 13]. Пользуясь терминологией (1.28), для сфероида удаётся получить точный аналитический ответ, имеющий вид:

$$f_{spheroid}(x) = \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\log(x + \sqrt{x^2 - 1})}. \quad (1.30)$$

Для сфероцилиндрической модели агрегатов получение точных аналитических ответов невозможно, поэтому вместо него был произведён численный

расчёт. Его результаты хорошо аппроксимируются формулой

$$f_{sc}(x) = \begin{cases} 1 + \frac{1}{3}(x-1) - 0.051(x-1)^2, & 1 \leq x \leq \frac{11}{8} \\ \frac{f_{spheroid}(x)}{1.0114 + 0.021(x-1.75)}, & x > \frac{11}{8} \end{cases}. \quad (1.31)$$

Оказывается также, что эти результаты с высокой точностью описываются следующим аналитическим выражением:

$$f_{sc}(x) = f_{spheroid}(x) \cdot \frac{2}{3} \frac{1+2x}{1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right)}, \quad (1.32)$$

где второй множитель имеет смысл отношения площадей сфероцилиндра и сфероида одинакового объёма. Подробный вывод соотношений (1.30), (1.31) и (1.32) приведён в приложении А.

Таким образом, в данной главе описан ряд термодинамических моделей работы агрегации, на основе которых при помощи уравнений Беккера-Дёринга в последующих главах будет изучаться полный спектр времён релаксации и соответствующие этим временам моды, описывающие процесс релаксации мицеллярных растворов в системах сферических и сосуществующих сферических и цилиндрических агрегатов.

Глава 2. Численное решение линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга

2.1 Решение линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга в виде разложения по собственным функциям эрмитова оператора эволюции

Отдельный интерес при изучении системы уравнений Беккера-Дёринга (1.2), (1.5), (1.8) представляет рассмотрение линеаризованной формы этих уравнений. Линеаризацию будем проводить по малым отклонениям $\delta c_n(t)$ концентраций $c_n(t)$ агрегатов от своих равновесных значений $\tilde{c}_n(t)$: $c_n(t) = \tilde{c}_n(t) + \delta c_n(t)$, где $\delta c_n(t) \ll \tilde{c}_n(t)$, пренебрегая слагаемыми, нелинейными по отклонениям $\delta c_n(t)$. В результате получим выражение для потоков в линеаризованной форме:

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n [\xi_1(t) + \xi_n(t) - \xi_{n+1}(t)], \quad \xi_n(t) \equiv \frac{\delta c_n(t)}{\tilde{c}_n}. \quad (2.1)$$

Уравнения (1.2), (1.5) с определением потоков (2.1) тем лучше описывают поведение системы, чем строже выполняется неравенство $|\xi_n(t)| \ll 1$. Вопрос области применимости линеаризованных уравнений аналитически и численно рассматривался в работах [20; 37; 40; 50]. Удобной для аналитических расчётов оказывается замена переменных

$$u_n(t) \equiv \frac{\delta c_n(t)}{\sqrt{\tilde{c}_n}}, \quad (2.2)$$

приводящая к эрмитовости оператора эволюции мицеллярной системы. Подставляя определение (2.2) в систему уравнений Беккера-Дёринга, получаем уравнение на вектор $\mathbf{u} \equiv \{u_1, u_2, \dots\}$:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \hat{M} \mathbf{u}, \quad (2.3)$$

где \hat{M} – это симметричная матрица вещественных коэффициентов, имеющая трёхдиагональный вид с ненулевыми первой строкой и первым столбцом:

$$\hat{M} \equiv \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & \bullet & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \bullet & \bullet & 0 & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \bullet & \bullet & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Жирными точками обозначены ненулевые элементы матрицы \hat{M} , определённые как

$$\begin{aligned} M_{1,1} &\equiv -a_1\tilde{c}_1 - \sum_{k=1}^{\infty} a_k\tilde{c}_k, \\ M_{1,i} = M_{i,1} &\equiv \left(a_{i-1}\frac{\tilde{c}_{i-1}}{\tilde{c}_i} - a_i\right) \sqrt{\tilde{c}_1\tilde{c}_i}, \quad i = 2, 3, \dots, \\ M_{2,2} &\equiv \left(\frac{1}{2}a_1\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_2} + a_2\right) \tilde{c}_1, \\ M_{i,i} &\equiv \left(a_{i-1}\frac{\tilde{c}_{i-1}}{\tilde{c}_i} + a_i\right) \tilde{c}_1, \quad i = 3, 4, \dots, \\ M_{i,i+1} = M_{i+1,i} &\equiv a_i\tilde{c}_1\sqrt{\frac{\tilde{c}_i}{\tilde{c}_{i+1}}}, \quad i = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

Для вычисления спектра времён релаксации по матрице \hat{M} её необходимо обрезать на некотором достаточно большом размере N . Поскольку графики работы агрегации W_n показывают рост по мере стремления числа агрегации n к бесконечности, всегда можно выбрать такое N , что $\forall n > N : \tilde{c}_n \approx 0$. График работы агрегации цилиндрических мицелл имеет линейный характер роста, поэтому приходится выбирать $N \sim 5000$. В сферическом случае рост заметно быстрее, и достаточно выбирать $N \sim 200$. В дальнейших главах для проверки точности различных методов расчёта спектра релаксации будет использоваться найденный численно спектр матрицы \hat{M} , который будем называть "точным".

Уравнение

$$\sum_s A_{n,s} \psi_s^{(k)} = \lambda_k \psi_n^{(k)} \quad (2.6)$$

определяет собственные вектора $\psi_n^{(k)}$ и вещественные собственные числа λ_k матрицы \hat{M} . Собственные вектора, соответствующие различным λ_k , ортого-

нальны, и можно считать их ортонормированными:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \psi_n^{(k)} \psi_n^{(m)} = \delta_{k,m}. \quad (2.7)$$

Здесь и далее $\delta_{k,m}$ – символ Кронекера.

Полный набор собственных векторов $\psi_n^{(k)}$ образует ортонормированный базис для любого вектора $\mathbf{u}(t)$, соответствующего функции распределения, а значит решение уравнения (2.6) может быть представлено в виде разложения по собственным векторам:

$$u_n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \psi_n^{(k)} e^{-\lambda_k t}, \quad (2.8)$$

где b_k задаются начальными условиями $u_n^{(0)}(t) \equiv u_n(t=0)$:

$$b_k = \sum_{n=1}^{\infty} u_n^{(0)} \psi_n^{(k)}. \quad (2.9)$$

Решение (2.8) описывает эволюцию мицеллярной системы с временами релаксации λ_k^{-1} и соответствующими им модами $\psi_n^{(k)}$. Далее будут изучаться различные вклады в это решение при различных начальных условиях для мицеллярных систем. Среди большого количества времён с широким диапазоном значений интерес представляют только времена, соответствующие стадиям медленной, быстрой и сверхбыстрой релаксации. Идентифицировать эти времена можно по локализации соответствующих им собственных векторов $\psi_n^{(k)}$ в пространстве чисел агрегации, которая зависит от начального состояния мицеллярного раствора.

Проиллюстрируем вышенаписанные рассуждения о локализации собственных векторов на примере системы со сферическими мицеллами. В силу общего для всех рассматриваемых моделей сферических мицелл ((1.14), (1.17) и (1.19)) большого перепада между потенциальным горбом и ямой в работе агрегации W_n (смотри рисунок 1.1, 1.2 и 1.3) спектр времён релаксации характеризуется иерархией временных масштабов. Сперва на стадии сверхбыстрой релаксации [3] левее ($1 \leq n \leq n_c$) потенциального горба работы W_n формируется квазиравновесное распределение агрегатов. Затем на стадии быстрой релаксации квазиравновесное распределение формируется правее ($n > n_c$) потенциального горба, при этом общее число стабильных агрегатов в этой области не изменяется. На следующей стадии – медленной релаксации – общее равновесное

распределение устанавливается за счёт переходов агрегатов через потенциальный горб. Характерные времена разных стадий различаются на несколько порядков.

Рассмотрим два характерных типа начальных возмущений в этой системе: во-первых, добавление небольшого количества мономеров ПАВ в равновесную систему ПАВ и, во-вторых, равномерное разбавление равновесного раствора ПАВ.

Пусть начальное равновесное распределение ПАВ $\tilde{c}_n^{(0)}$, согласно (1.11), задаётся в виде:

$$\tilde{c}_n^{(0)} = \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n e^{-\bar{W}_n}. \quad (2.10)$$

Сперва рассмотрим случай, когда неравновесность создаётся в начальный момент $t = 0$ добавлением небольшого количества $\Delta c_1^{(0)} = \beta \tilde{c}_1^{(0)}$ мономеров ПАВ, где $\beta \ll 1$. В результате новое распределение $c_n^{(0)}$ в момент времени $t = 0$ будет иметь вид:

$$\begin{aligned} c_1^{(0)} &= \tilde{c}_1^{(0)} + \Delta c_1^{(0)} \equiv (1 + \beta) \tilde{c}_1^{(0)}, \\ \tilde{c}_n^{(0)} &= \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n e^{-\bar{W}_n}, \quad n > 1. \end{aligned} \quad (2.11)$$

В итоге система релаксирует к состоянию равновесного распределения \tilde{c}_n , задаваемому (1.11). Отклонения $\delta c_n^{(0)}$ в момент времени $t = 0$ от распределения \tilde{c}_n могут быть написаны в виде:

$$\begin{aligned} \delta c_1^{(0)} &\equiv c_1^{(0)} - \tilde{c}_1 = (1 + \beta) \tilde{c}_1^{(0)} - \tilde{c}_1, \\ \delta c_n^{(0)} &\equiv c_n^{(0)} - \tilde{c}_n = e^{-\bar{W}_n} \left[\left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n - \tilde{c}_1^n \right], \quad n > 1. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Если ввести

$$\delta \tilde{c}_1 \equiv \tilde{c}_1 - \tilde{c}_1^{(0)} \quad (2.13)$$

и линеаризовать выражения (2.12) по $\delta \tilde{c}_1$, то они примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \delta c_1^{(0)} &= \beta \tilde{c}_1^{(0)} - \delta \tilde{c}_1, \\ \delta c_n^{(0)} &= e^{-\bar{W}_n} \left[\left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n - \left(\tilde{c}_1^{(0)} + \delta \tilde{c}_1\right)^n \right] = -e^{-\bar{W}_n} n \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^{n-1} \delta \tilde{c}_1, \quad n > 1. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Подставляя выражения (2.14) в условие сохранения количества ПАВ в единице объёма $\sum_{n=1}^{\infty} n \delta c_n^{(0)} = 0$, получаем:

$$\beta \tilde{c}_1^{(0)} = \delta \tilde{c}_1 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^{n-1} e^{-\bar{W}_n}. \quad (2.15)$$

Используя уравнение (2.15), можно выразить начальные отклонения $\delta c_n^{(0)}$ от итогового равновесного распределения \tilde{c}_n в терминах параметра β , но оказывается более удобным выразить β через отклонения $\delta\tilde{c}_1$ от концентрации мономеров в конечном состоянии, подставив (2.15) в (2.14). В итоге получаем:

$$\delta c_1^{(0)} = \delta\tilde{c}_1 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1} e^{-\bar{W}_n} - 1 \right). \quad (2.16)$$

Заменяя в рамках линейной теории концентрации $\tilde{c}_1^{(0)}$ в выражениях (2.14) и (2.16) на \tilde{c}_1 , получаем окончательно:

$$\begin{aligned} \delta c_1^{(0)} &= \varphi_1^{(0)} \delta\tilde{c}_1, \\ \delta c_n^{(0)} &= \varphi_n^{(0)} \delta\tilde{c}_1, \quad n > 1, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где

$$\varphi_1^{(0)} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^2 \tilde{c}_1^{k-1} e^{-\bar{W}_k} - 1, \quad \varphi_n^{(0)} \equiv -n \tilde{c}_1^{n-1} e^{-\bar{W}_n}, \quad n > 1. \quad (2.18)$$

Рассмотрим теперь в качестве начального возмущения равномерное разбавление раствора (то есть уменьшение в $(1 + \beta)$ раз, где $\beta \ll 1$, всех равновесных концентрации мономеров и агрегатов в растворе в начальный момент времени $t = 0$). В этом случае вместо выражений (2.11) получим:

$$\tilde{c}_n^{(0)} = (1 + \beta)^{-1} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n e^{-\bar{W}_n}, \quad n \geq 1. \quad (2.19)$$

Соответственно, вместо (2.12) можно написать:

$$\delta c_n^{(0)} \equiv c_n^{(0)} - \tilde{c}_n = e^{-\bar{W}_n} \left[(1 - \beta) \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n - \left(\tilde{c}_1^{(0)} + \delta\tilde{c}_1 \right)^n \right], \quad n \geq 1, \quad (2.20)$$

а (2.14) заменится на

$$\delta c_n^{(0)} = -\beta e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n - \delta\tilde{c}_1 n e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1}, \quad n \geq 1. \quad (2.21)$$

Аналогично

$$\beta \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n = -\delta\tilde{c}_1 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1}. \quad (2.22)$$

Избавляясь от β в (2.21) при помощи (2.22), вместо (2.16) приходим к

$$\delta c_n^{(0)} = \delta\tilde{c}_1 \left[\frac{e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n \sum_{k=1}^{\infty} k^2 e^{-\bar{W}_k} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{k-1}}{\sum_{k=1}^{\infty} k e^{-\bar{W}_k} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^k} - n e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1} \right], \quad n \geq 1. \quad (2.23)$$

Аналогично предыдущему случаю, полагая $\tilde{c}_1^{(0)} \approx \tilde{c}_1$, получаем вместо (2.17) и (2.18):

$$\delta c_n^{(0)} = \varphi_n^{(0)} \delta \tilde{c}_1, \quad n \geq 1, \quad (2.24)$$

где

$$\varphi_n^{(0)} \equiv \frac{\tilde{c}_1^n e^{-\bar{W}_n} \sum_{k=1}^{\infty} k^2 e^{-\bar{W}_k} \tilde{c}_1^{k-1}}{\sum_{k=1}^{\infty} k e^{-\bar{W}_k} \tilde{c}_1^k} - n e^{-\bar{W}_n} \tilde{c}_1^{n-1}, \quad n \geq 1. \quad (2.25)$$

Соотношения (2.2), (2.9), (2.17) и (2.24) позволяют находить решения (2.8) для конкретных моделей работы агрегации в различных мицеллярных системах, что и будет проделано в последующих разделах для сферических и цилиндрических агрегатов.

2.2 Сферические агрегаты

Рассмотрим систему сферических агрегатов с квазикапельной моделью работы агрегации (1.17) и значениями параметров (1.18), считая, что коэффициенты присоединения a_n не зависят от n ($\forall n : a_n = 1$). Будем искать собственные значения λ_k и собственные вектора $\psi_n^{(k)}$ численно, обрезая матрицу \hat{M} на размере $N = 250$. Все вычисления были произведены при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.07$, что больше ККМ $c_1^{crit} = 1.019$ и соответствует $\tilde{\alpha} = 0.68$.

Спектр вычисленных собственных значений λ_k содержит $\lambda_1 = 0$, соответствующее закону сохранения массы, заложенному в систему, а остальные, положительные, $\lambda_k > 0$, $k = 2, 3, \dots, 250$ удобно пронумеровать в порядке возрастания их значения. Наименьшее из этих положительных собственных значений – $\lambda_2 = 1.13 \cdot 10^{-6}$ – на несколько порядков отличается от следующего за ним $\lambda_3 = 0.0418$ и является обратным временем медленной релаксации. На рисунке 2.1 приведён общий вид спектра собственных значений в случае сферических агрегатов.

Чтобы отобрать среди всех значений λ_k физически значимые, описывающие наблюдаемые стадии релаксации, найдём при помощи определения (2.9) и вычисленных собственных векторов $\psi_n^{(k)}$ амплитуды b_k . Результаты для начальных условий (2.17) и (2.24) приведены, соответственно, на рисунке 2.2 и рисунке

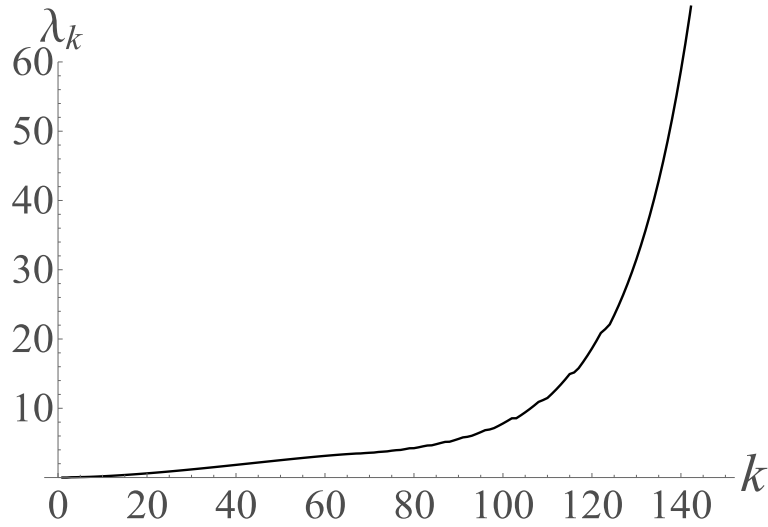


Рисунок 2.1 — Собственные значения λ_k матрицы \hat{M} для сферических агрегатов в порядке возрастания.

2.3 в различных масштабах для удобства. В вычислениях для определённости использовалось значение $\delta\tilde{c}_1 = 0.001$.

Для обоих типов начальных условий наблюдаются две группы значимых собственных векторов: для малых значений k ($k < 15$) и для больших значений k ($k > 70$). В области с большими k значимые вектора перемежаются практически незначительными, как, например, собственный вектор $\psi_n^{(116)}$, соответствующий $\lambda_{116} = 15.1708$ и имеющий самый большой в своей группе вес b_{116} , тогда как его соседи $\psi_n^{(115)}$ при $\lambda_{115} = 14.9435$ и $\psi_n^{(117)}$ при $\lambda_{117} = 15.7785$ имеют веса b_{115} и b_{117} , практически равные нулю. Несмотря на близость соответствующих собственных значений, вид этих трёх собственных векторов разительно отличается, что показано на рисунке 2.4.

Рисунок 2.4 показывает, что значимый собственный вектор $\psi_n^{(116)}$ описывает релаксацию в предмицеллярной области, в которой этот вектор полностью локализован. Остальные значимые собственные вектора с рисунков 2.2 и 2.3 из группы с большими номерами k демонстрируют аналогичное поведение. Область их локализации покрывает всё большую часть предмицеллярной области по мере убывания номера k , пока не достигает положения максимума W_c и не переваливает через него. Выпишем соответствующие этим векторам собственные значения:

$$\{\lambda_{70} = 3.57, \quad \lambda_{73} = 3.95, \quad \lambda_{76} = 4.24, \quad \lambda_{83} = 4.62, \quad \lambda_{87} = 5.15, \quad \lambda_{92} = 5.88, \\ \lambda_{97} = 6.94, \quad \lambda_{102} = 8.55, \quad \lambda_{109} = 11.18, \quad \lambda_{116} = 15.17, \quad \lambda_{123} = 21.43\}. \quad (2.26)$$

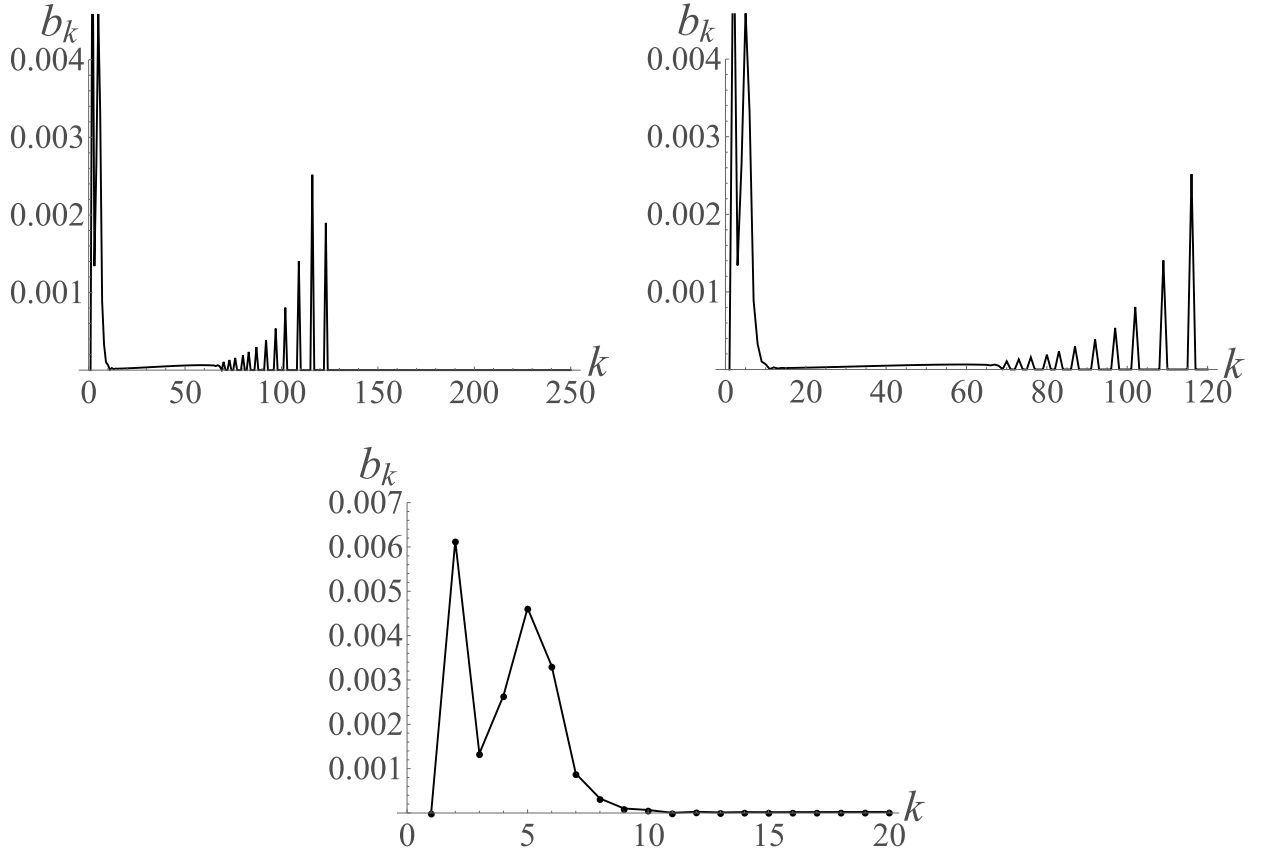


Рисунок 2.2 — Амплитуды b_k после добавления мономеров в равновесную систему в трёх различных масштабах.

Для иллюстрации вышесказанного приведём примеры собственных векторов $\psi_n^{(70)}$ при $\lambda_{70} = 3.57$ и $\psi_n^{(83)}$ при $\lambda_{83} = 4.62$ на рисунке 2.5.

Учитывая наблюдаемую локализацию собственных векторов $\psi_n^{(70)}$, $\psi_n^{(83)}$ и $\psi_n^{(116)}$ в предмицеллярной и околокритической областях, можно утверждать, что соответствующие большие собственные значения λ_k (2.26) определяют обратные времена спектра сверхбыстрой релаксации [3]. Заметим, что поиск времён сверхбыстрой релаксации требует расчётов не по полной матрице \hat{M} , а только по её относительно небольшому блоку [3]. Таким образом, вычисления собственных значений по квадратной матрице размера $N = 20$ полностью воспроизводят набор (2.26).

Далее посмотрим, как начальное распределение $\delta\tilde{c}_n^{(0)} = \varphi_n^{(0)}\delta\tilde{c}_1$, задаваемое (2.18) и (2.25), преобразуется, проходя стадии быстрой и сверхбыстрой релаксации. По аналогии с (2.2) введём $u_n^{(0)} \equiv \frac{\delta c_n^{(0)}}{\sqrt{\tilde{c}_n}}$:

$$u_n^{(0)} = \chi_n^{(0)}\delta\tilde{c}_1, \quad \chi_n^{(0)} \equiv \frac{\varphi_n^{(0)}}{\sqrt{\tilde{c}_n}}. \quad (2.27)$$

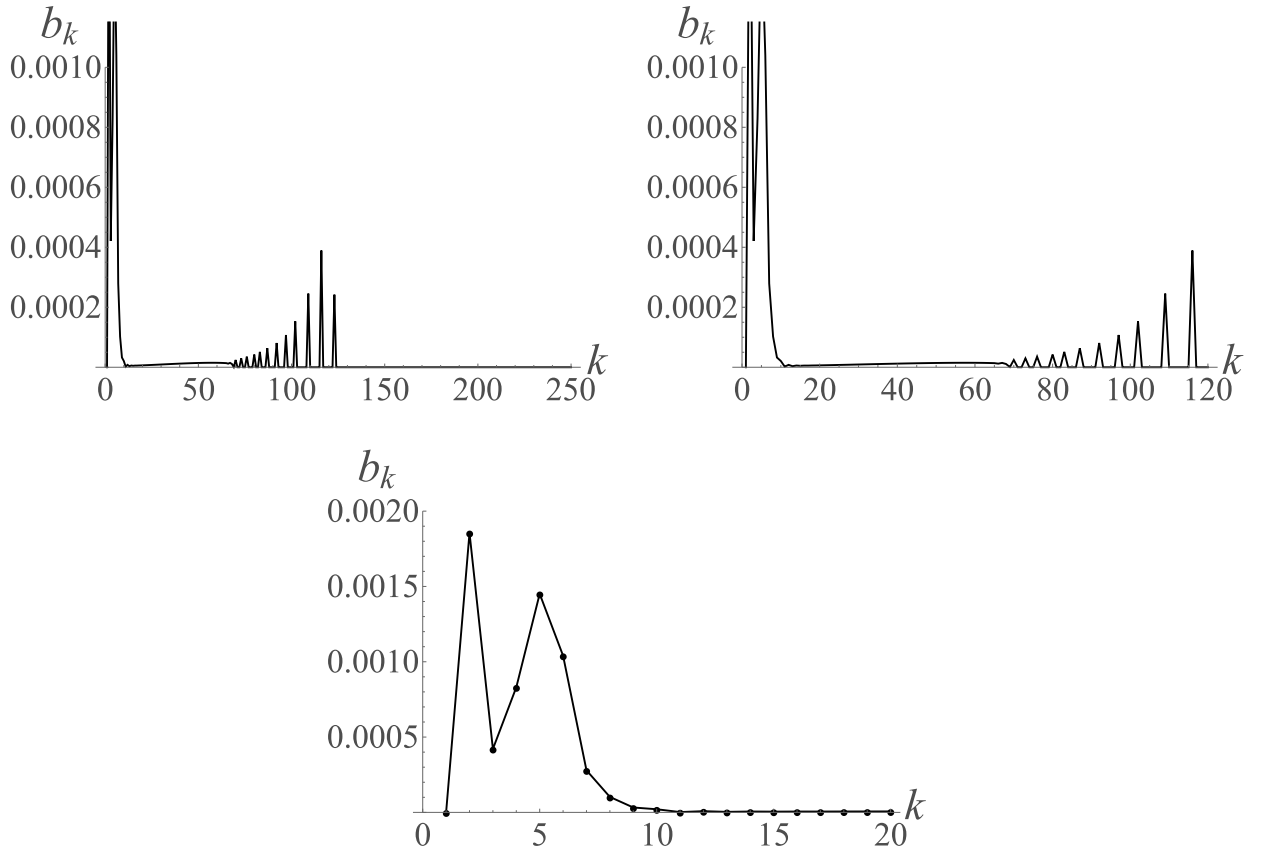


Рисунок 2.3 — Амплитуды b_k после разбавления равновесной системы в трёх различных масштабах.

После завершения стадии сверхбыстрой релаксации все экспоненты с собственными значениями (2.26) в решении (2.8) обратятся практически в ноль, и сумма в (2.8) будет задаваться преимущественно первыми 10 модами, значения которых практически не изменятся за фазу сверхбыстрой релаксации. Итоговое распределение $u_n^{(1)} = \chi_n^{(1)} \delta \tilde{c}_1$ изображено совместно с $u_n^{(0)}$ на рисунке 2.6 для обоих типов начальных условий. Чёрный пунктир изображает начальные распределения (2.18) и (2.25), красный пунктир показывает, как выглядят распределения после завершения стадии сверхбыстрой релаксации. Видно, что распределения изменились только в предмицеллярной области и заметные различия, которые существовали в этой области у двух начальных условий, сильно сгладились.

Покажем, что отмеченное выше выравнивание распределений связано с тем, что для обоих случаев начальных условий в предмицеллярной области после стадии сверхбыстрой релаксации устанавливается квазиравновесное распределение. Такое распределение $c_n^{(qe)} = \left(c_1^{(qe)}\right)^n e^{-\bar{W}_n}$ имеет вид равновесного распределения (1.11) с какой-то концентрацией мономеров $c_1^{(qe)} = \tilde{c}_1 + \delta c_1^{(qe)}$,

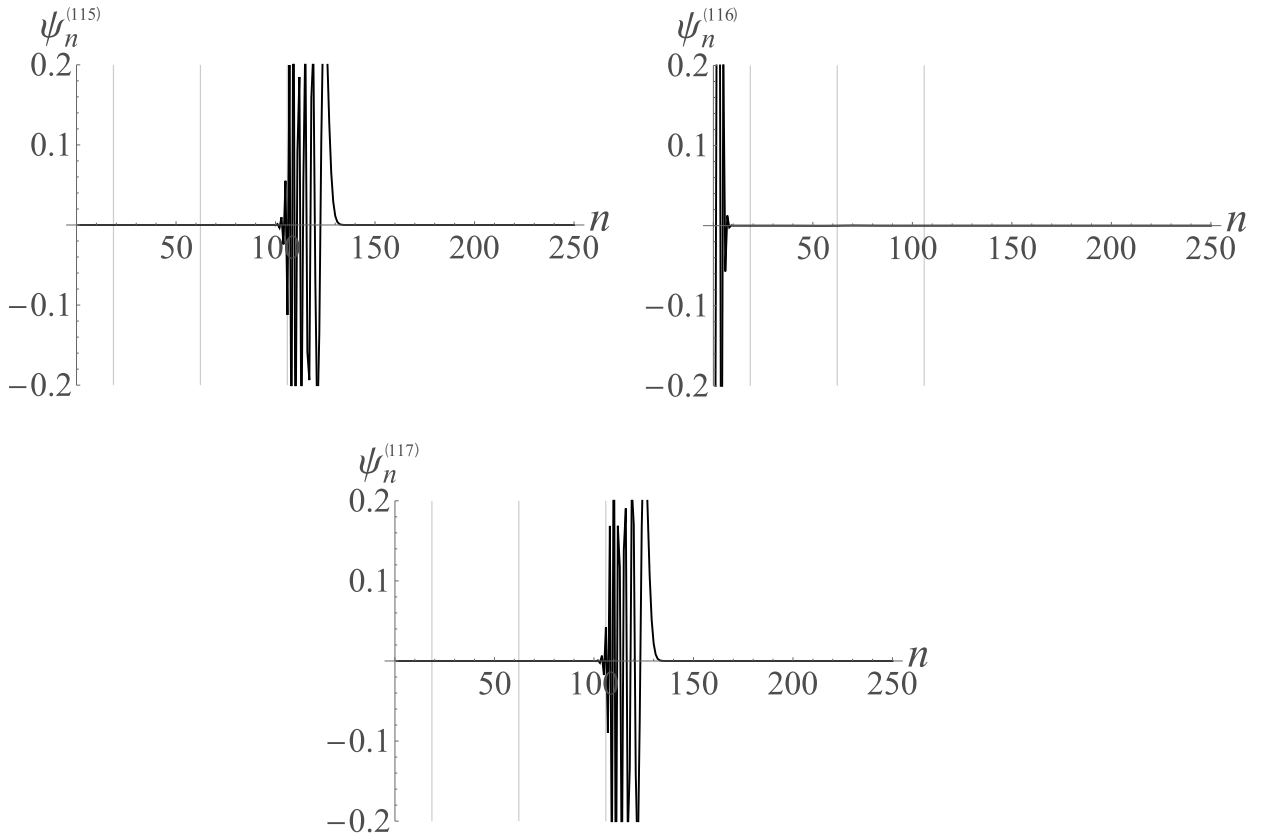


Рисунок 2.4 — Собственные вектора $\psi_n^{(115)}$, $\psi_n^{(116)}$ и $\psi_n^{(117)}$ как функции числа агрегации n . Здесь и далее вертикальные линии отмечают значения n_c , n_s и $2n_s - n_c$ (точки, симметричной n_c относительно n_s).

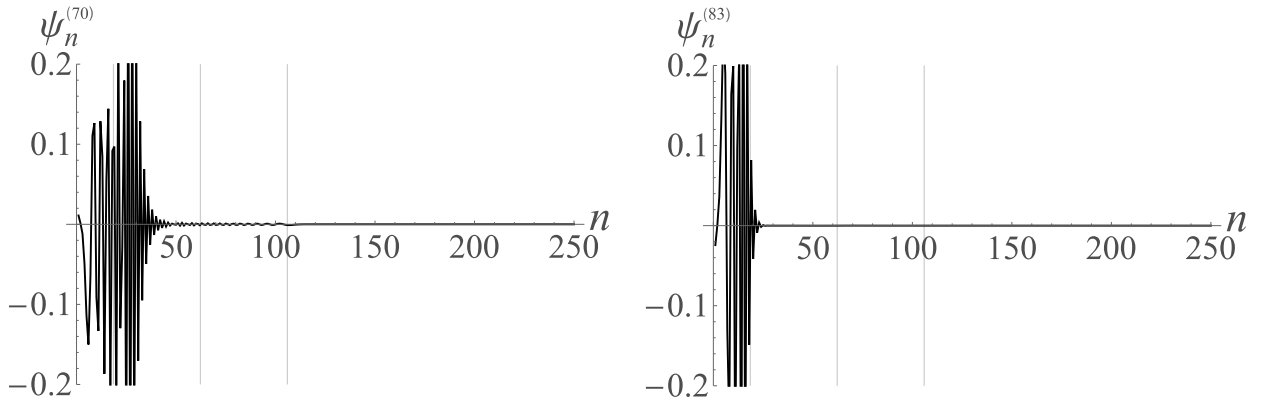


Рисунок 2.5 — Собственные вектора $\psi_n^{(70)}$ и $\psi_n^{(83)}$ как функции числа агрегации n .

поэтому

$$\delta c_n^{(qe)} \equiv c_n^{(qe)} - \tilde{c}_n \approx n \tilde{c}_1^{n-1} e^{-\bar{W}_n} \delta c_1^{(qe)}, \quad \delta c_1^{(qe)} \equiv c_1^{(qe)} - \tilde{c}_1. \quad (2.28)$$

Или, в терминах обозначений (2.2),

$$u_n^{(qe)} = n \tilde{c}_1^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{\bar{W}_n}{2}} \delta c_1^{(qe)}. \quad (2.29)$$

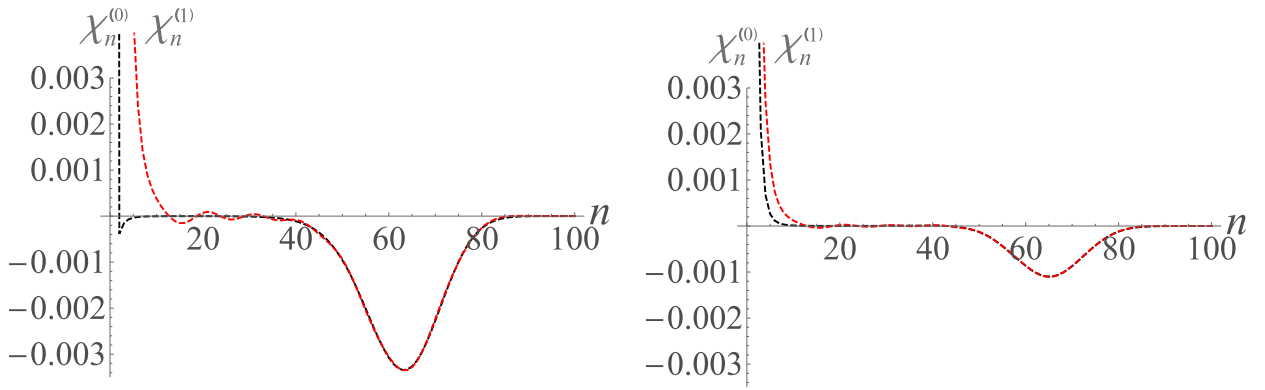


Рисунок 2.6 — Изменения в начальном распределении как функции числа агрегации n после завершения стадии сверхбыстрой релаксации для двух начальных условий: добавления мономеров (слева) и разбавления (справа).

Величина $\delta c_1^{(qe)}$ определяется условием равенства количества ПАВ в предмицеллярной области в начальный момент времени и после стадии сверхбыстрой релаксации, в ходе которой происходит только перераспределение ПАВ в этой области. В результате имеем:

$$\sum_{n=1}^{n_c} n \delta c_n^{(0)} = \delta c_1 \sum_{n=1}^{n_c} n \varphi_n^{(0)} = \delta c_1^{(qe)} \sum_{n=1}^{n_c} n^2 \tilde{c}_1^{n-1} e^{-\bar{W}_n}. \quad (2.30)$$

Подстановка вытекающего из (2.30) равенства $\delta c_1^{(qe)} = \frac{\delta c_1 \sum_{k=1}^{n_c} k \varphi_k^{(0)}}{\sum_{k=1}^{n_c} k^2 \tilde{c}_1^{k-1} e^{-\bar{W}_k}}$ в (2.29) даёт

$$u_n^{(qe)} = \chi_n^{(qe)} \delta c_1, \quad \chi_n^{(qe)} \equiv \frac{n \tilde{c}_1^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\bar{W}}{2}} \sum_{k=1}^{n_c} k \varphi_k^{(0)}}{\sum_{k=1}^{n_c} k^2 \tilde{c}_1^{k-1} e^{-\bar{W}_k}}. \quad (2.31)$$

Рисунок 2.7 показывает крупным планом начальное распределение $\chi_n^{(0)}$ (чёрная сплошная линия), распределение $\chi_n^{(1)}$, сформировавшееся после стадии сверхбыстрой релаксации (чёрный пунктир), и квазиравновесное распределение $\chi_n^{(qe)}$ (красный пунктир). Все они локализованы в предмицеллярной области. И для начального распределения с $\varphi_n^{(0)}$, определённым выражением (2.18), и для случая (2.25) графики $\chi_n^{(1)}$ и $\chi_n^{(qe)}$ совпадают в области чисел агрегации $1 \leq n \leq 10$, что и подтверждает установление квазиравновесия в этой области. Согласно (1.8), установление квазиравновесия в предмицеллярной области означает, что потоки $J_n \approx 0$ в области $1 \leq n \leq 10$.

За стадией сверхбыстрой релаксации следует стадия быстрой релаксации, спектр которой соответствует значимым собственным векторам с номерами

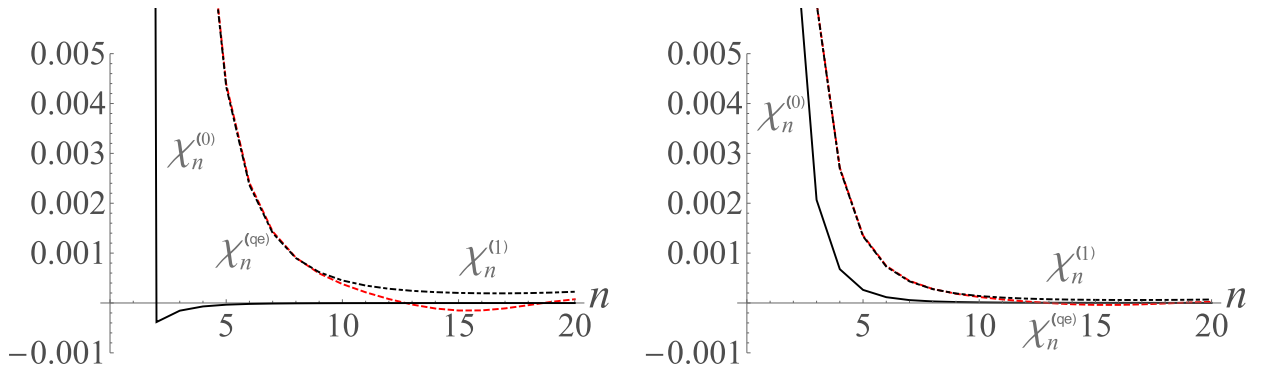


Рисунок 2.7 — Установление квазиравновесного распределения $\chi_n^{(qe)}$ после завершения стадии сверхбыстрой релаксации для двух начальных условий: добавления мономеров (слева) и разбавления (справа).

$k = 2, 3, \dots, 10$ на рисунке 2.1 (амплитуда b_{10} уже практически нулевая). Примеры собственных векторов, соответствующих временам быстрой релаксации, приведены на рисунке 2.8.

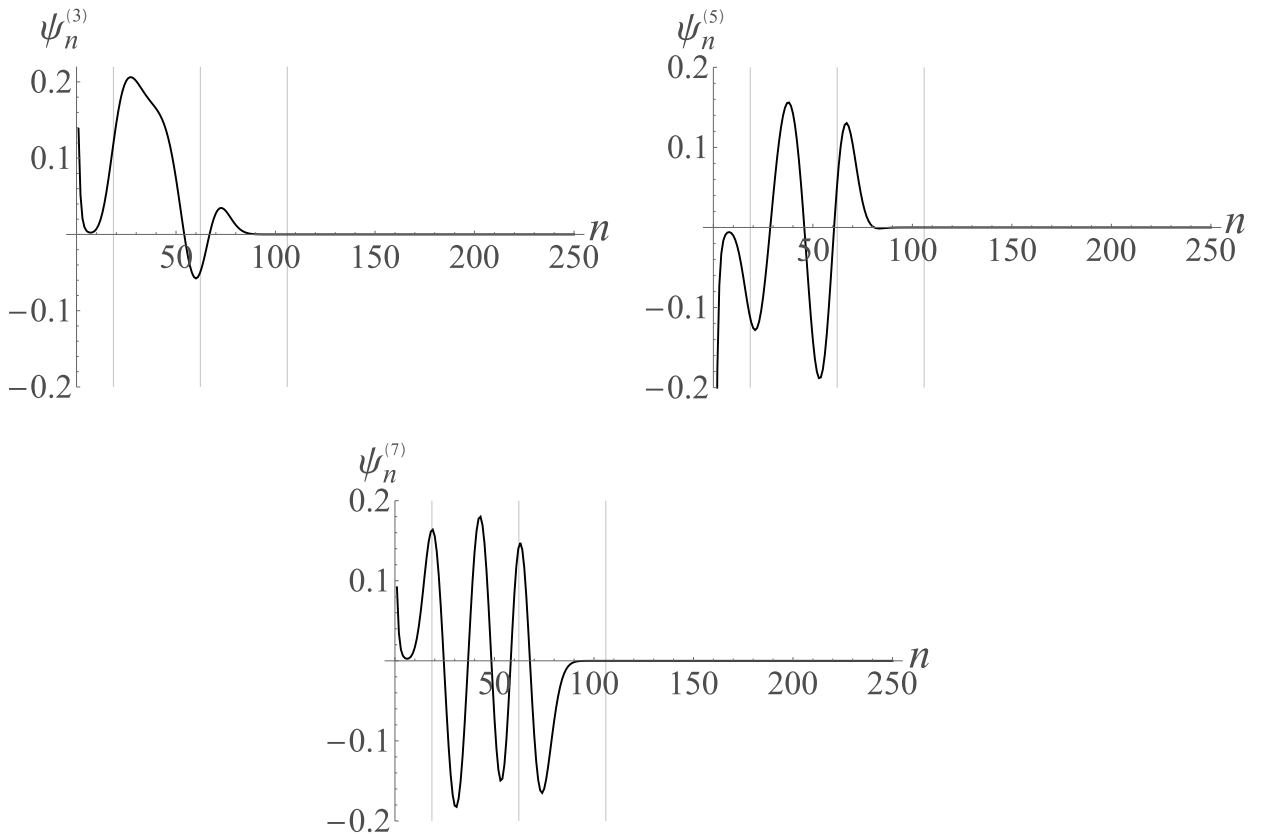


Рисунок 2.8 — Собственные вектора $\psi_n^{(3)}$, $\psi_n^{(5)}$ и $\psi_n^{(7)}$ как функции числа агрегации n .

Число осцилляций собственных векторов $\psi_n^{(k)}$ растёт вместе с номером k . В отличие от векторов, связанных со стадией сверхбыстрой релаксации, рассматриваемые сейчас собственные вектора $\psi_n^{(k)}$ также не равны нулю в

окрестности дна потенциальной ямы $n_s = 62$ работы агрегации W_n . Избыток числа мицелл (по сравнению с равновесным состоянием) для всех рассматриваемых $\psi_n^{(k)}$ крайне мал: $\sum_{n=n_c}^{\infty} \psi_n^{(k)} \sqrt{\tilde{c}_n} \approx 0$, $k = 3, 4, \dots, 10$. Этот факт соответствует хорошо известному закону сохранения числа мицелл на стадии быстрой релаксации.

Выпишем первые несколько обратных времён быстрой релаксации, полученных численно:

$$\{\lambda_2 = 0.0405, \quad \lambda_3 = 0.0521, \quad \lambda_4 = 0.0698, \quad \lambda_5 = 0.0766, \quad \lambda_6 = 0.0957\}. \quad (2.32)$$

В отличие от спектра сверхбыстрой релаксации (2.26), не существует простого способа получения этих значений численно. Получению аналитических предсказаний для спектра быстрой релаксации сферических мицелл посвящена глава 3 данной диссертации.

После завершения стадии быстрой релаксации решение (2.8) принимает вид $u_n(t) = b_2 \psi_n^{(2)} e^{-\lambda_2 t}$, и начинается стадия медленной релаксации. Собственный вектор $\psi_n^{(2)}$ и вектор $\varphi_n^{(2)} \equiv \frac{\psi_n^{(2)}}{\sqrt{\tilde{c}_n}}$ приведены на рисунке 2.9. Линейный вид правого графика в премицеллярной и мицеллярной областях указывает на квазиравновесное распределение, сформировавшееся в этих областях к моменту окончания стадии быстрой релаксации.

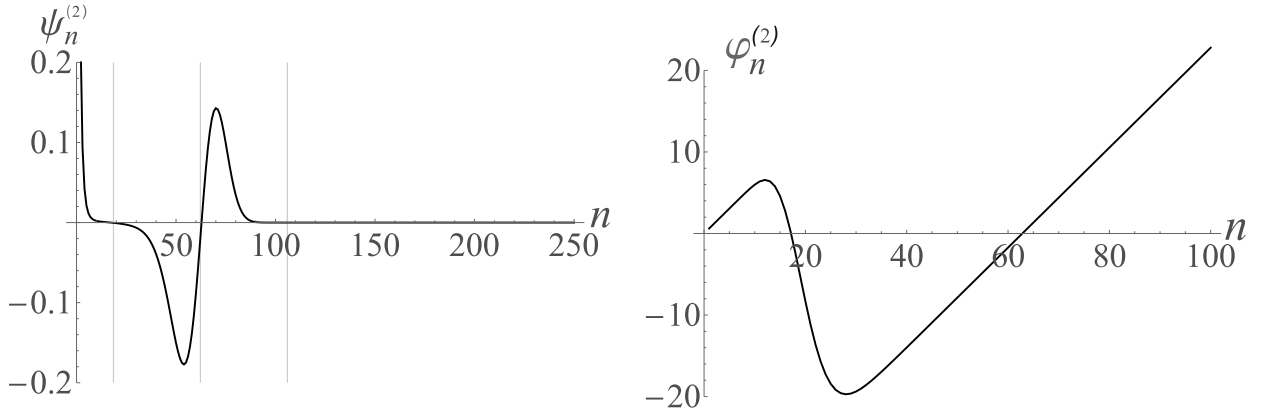


Рисунок 2.9 — Собственный вектор $\psi_n^{(2)}$ и вектор $\varphi_n^{(2)}$ как функции числа агрегации n .

Для безразмерного обратного времени медленной релаксации в работах [4; 31; 37] было получено следующее аналитическое выражение:

$$\lambda_2^{an} = \left(\frac{\tilde{C}_M}{\tilde{J}} \left(1 - \frac{\tilde{C}_M \tilde{n}_M^2}{\tilde{c}_1 + \tilde{C}_M [\tilde{n}_M^2 + (\Delta \tilde{n}_M)^2]} \right) \right)^{-1}, \quad (2.33)$$

где $\tilde{C}_M \equiv \sum_{n=n_c}^{\infty} \tilde{c}_n$ – полная концентрация мицелл, $\tilde{n}_M \equiv \frac{\sum_{n=n_c}^{\infty} \tilde{c}_n}{\tilde{C}_M}$ – среднее число агрегации в мицеллах, $\Delta\tilde{n}_M \equiv \sqrt{\sum_{n=n_c}^{\infty} (n - \tilde{n}_M) \frac{\tilde{c}_n}{\tilde{C}_M}}$ – стандартное отклонение от среднего числа агрегации, а $\tilde{J} \equiv \tilde{c}_1 \left(\sum_{n=2}^{n_s} \frac{1}{a_n \tilde{c}_n} \right)^{-1}$ – квазистационарный поток через потенциальный горб работы агрегации W_n в точке $n = n_c$. Результат расчётов по выражению (2.33) – $\lambda_2^{an} = 1.21 \cdot 10^{-6}$ – близок к результату численного расчёта спектра матрицы \hat{M} : $\lambda_2 = 1.13 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, можно для случая сферических мицелл из большого численно найденного спектра собственных значений выделить небольшое количество физически значимых, разбить их на три стадии релаксации и предсказывать значения времени медленной релаксации и спектра сверхбыстрой релаксации. Аналитические предсказания спектра быстрой релаксации будут обсуждаться в главе 3.

2.3 Цилиндрические агрегаты

Соотношения (2.1)-(2.25) остаются справедливыми и для цилиндрических мицелл, но для корректного определения времён релаксации из уравнения (2.6) требуется значительно увеличить размер матрицы \hat{M} вплоть до $N \sim 10000$ при высоких концентрациях. В процессе релаксации к равновесию раствора цилиндрических мицелл реализуются те же стадии, что и для сферических, и наблюдаются аналогичные группы собственных векторов. Примеры собственного вектора, описывающего быструю релаксацию (с номером $k = 4$), и собственного вектора, описывающего стадию сверхбыстрой релаксации (с номером $k = 1229$), приведены на рисунке 2.10. Эти вектора локализованы в области потенциальной ямы и предмицеллярной области соответственно.

Рассмотрим систему цилиндрических агрегатов с моделью работы агрегации (1.26) при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.2$ ($\tilde{\alpha} = 0.34$). Для такого значения концентрации достаточным оказывается выбрать $N = 4000$. Спектр сверхбыстрой релаксации, соответствующий собственным векторам, локализованным в предмицеллярной области, содержит 4 собственных значения:

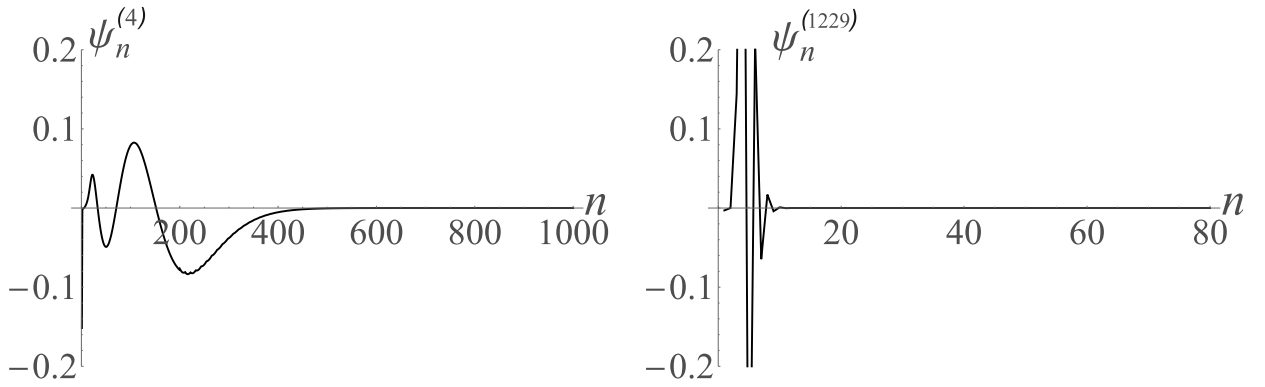


Рисунок 2.10 — Собственные вектора $\psi_n^{(4)}$, и $\psi_n^{(1229)}$ как функции числа агрегации n .

$$\{\lambda_{554} = 5.45, \quad \lambda_{687} = 8.16, \quad \lambda_{1229} = 25.2, \quad \lambda_{4000} = 10402\}. \quad (2.34)$$

С точностью до трёх значащих цифр все эти значения можно получить, если выделить из матрицы \hat{M} подблок размером 10×10 и отобразить 4 наибольших собственных значения соответствующей матрицы.

После прохождения стадии сверхбыстрой релаксации в предмицеллярной области устанавливается квазиравновесное распределение. Аналогичное распределение устанавливается в мицеллярной области после прохождения стадии быстрой релаксации, после чего наступает стадия медленной релаксации, на которой вид отклонения распределения от равновесного целиком определяется собственным вектором $\psi_n^{(2)}$, который в терминах $\varphi_n^{(2)} = \frac{\psi_n^{(2)}}{\sqrt{\bar{c}_n}}$ имеет вид, приведённый на рисунке 2.11. График полностью аналогичен рисунку 2.9, полученному для сферических агрегатов.

Обратное время медленной релаксации так же, как для сферических мицелл, может быть вычислено по формуле (2.33). Результат $\lambda_2^{an} = 6.781 \cdot 10^{-5}$ практически совпадает с точным значением $\lambda_2 = 6.786 \cdot 10^{-5}$. Значение получилось большим, чем в случае сферических мицелл, поскольку в этой модели работы агрегации высота потенциального горба оказывается несколько меньше, чем для квазикапельной модели.

Характерные времена быстрой релаксации, полученные таким образом, оказываются примерно в 5 раз больше для цилиндрических мицелл, чем для сферических. Причина такого различия – заметно возросшая ширина потенциальной ямы работы агрегации.

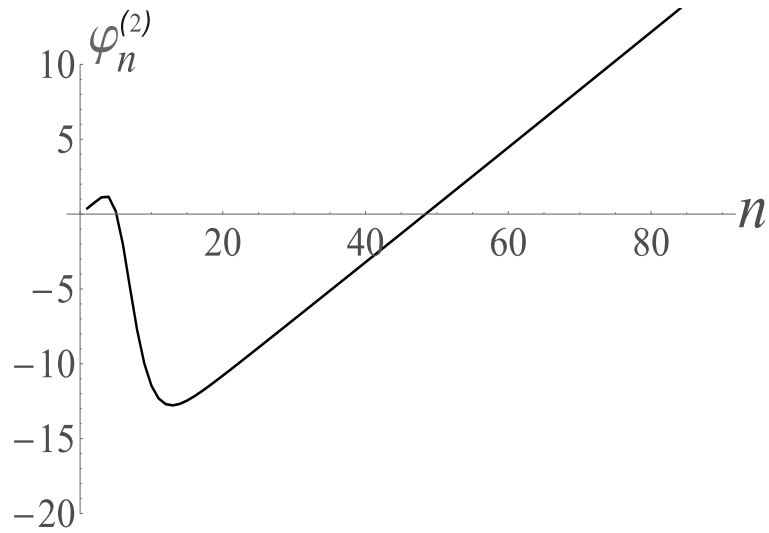


Рисунок 2.11 — Вектор $\varphi_n^{(2)}$ как функция числа агрегации n .

Таким образом, в рамках данной главы на основе анализа собственных векторов удалось выделить физические значимые времена релаксации как для сферических, так и для цилиндрических агрегатов.

Глава 3. Аналитические расчёты спектра времён быстрой релаксации сферических мицелл

3.1 Основные предположения, лежащие в основе аналитических расчётов времён быстрой релаксации

Количественный численный анализ спектра времён быстрой релаксации в зависимости от концентрации ПАВ ранее был проведен в [31] на основе решения уравнения (2.3) в рамках капельной модели сферических мицелл. Аналитические расчёты спектров времён быстрой релаксации основывались на следующих предположениях (смотри [4; 5; 40; 43]):

1. В области $1 \leq n \leq n_c$ в процессе сверхбыстрой релаксации устанавливается квазиравновесное распределение агрегатов [3], а потоки J_n в этой области обращаются в ноль. Тогда условие $J_{n_c} = 0$ приводит к сохранению общего числа мицелл при $n > n_c$, и, как следствие, уравнение (1.5) принимает вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{n=n_c}^{\infty} J_n. \quad (3.1)$$

2. Число агрегации n рассматривается как непрерывная переменная линеаризованного распределения агрегатов ξ_n , потоков J_n , коэффициентов присоединения a_n и работы агрегации W_n . Тогда конечные разности в уравнениях (1.2) и (2.1) можно заменить производными по числу агрегации n при $n > n_c$:

$$J_n - J_{n-1} \simeq -\frac{\partial J_n}{\partial n}, \quad \xi_{n+1} - \xi_n \simeq \frac{\partial \xi_n}{\partial n}. \quad (3.2)$$

3. Суммирование по n при $n > n_c$ можно заменить интегрированием.
4. Для работы агрегации W_n можно использовать квадратичное приближение вблизи дна потенциальной ямы при $n = n_s$:

$$W_n = W_s + w(r), \quad w(r) \simeq r^2, \quad r \equiv \frac{n - n_s}{\Delta n_s}, \quad \Delta n_s \equiv \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{d^2 W_n}{dn^2}\right)\bigg|_{n=n_s}}}. \quad (3.3)$$

Сравнение с результатами численного интегрирования уравнений Беккера-Дёринга показывает, что первое и третье предположения выполняются

на стадии быстрой релаксации с высокой точностью. Кроме того, можно пренебречь зависимостью коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n , поскольку замена a_n на значение, взятое на дне потенциальной ямы, не оказывает существенного влияния на численно рассчитанные времена релаксации. Для удобства будем далее считать $\forall n : a_n = 1$.

Для устранения значительных расхождений (смотри кривые (3) и (4) на рисунке 3.1) между результатами численного расчёта и полученными в [31] аналитическими результатами для времён быстрой релаксации для капельной модели работы агрегации в [32] была предпринята попытка учёта вторых производных в (3.2) и поправок к квадратичному приближению работы агрегации в уравнении (3.3). Было показано, что такой подход позволяет устранить вырождение в аналитическом спектре и улучшить согласие с численными расчётами. Однако позже обнаружилось, что сформулированный в [32] метод даёт значительно худшие результаты в применении к квазикапельной модели сферических мицелл [26]. Этот факт может быть объяснен большей асимметрией потенциальной ямы в квазикапельной модели относительно капельной модели. Схожие проблемы, как оказалось, наблюдаются и для других моделей сферических мицелл. Поэтому в данной главе поставлена задача модификации теории возмущений в применении к линеаризованному дифференциальному уравнению Беккера-Дёринга таким образом, чтобы она была применима для любой модели работы агрегации для мицелл различных форм, а также для других агрегационных явлений с релаксацией к состоянию равновесия, описывающейся молекулярным механизмом.

В связи с вышеизложенным для построения качественной аналитической теории первое и третье предположения сохраняются в анализе, а вместо второго и четвёртого строятся более аккуратные разложения. На базе новых предположений была построена уточнённая теория, которая даёт более качественные предсказания спектра быстрой релаксации. Отметим, что изложенный в [31] подход представляет из себя главное приближение новой теории, и тогда задача состоит в поиске поправок к этому главному приближению.

3.2 Общая схема перехода к дифференциальной форме линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга

В работе [8] была предложена общая схема перехода от конечно-разностных уравнений (1.2) и (1.5) к дифференциальным на основе использования соотношений

$$J_n - J_{n-1} = \hat{D}_-^{(n)} J_n, \quad (3.4)$$

$$\xi_{n+1} - \xi_n = \hat{D}_+^{(n)} \xi_n, \quad (3.5)$$

где введены операторы

$$\hat{D}_-^{(n)} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}, \quad \hat{D}_+^{(n)} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}. \quad (3.6)$$

В результате (1.2) и (1.5) принимают вид:

$$\tilde{c}_1 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = - \int_{n_-}^{+\infty} J_n dn, \quad (3.7)$$

$$\tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \hat{D}_-^{(n)} J_n, \quad (3.8)$$

а поток (2.1) –

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left[\xi_1 - \hat{D}_+^{(n)} \xi_n \right]. \quad (3.9)$$

Нижний предел интегрирования в (3.7) должен удовлетворять условиям $n_- \gg 1$ и $\sum_{n=1}^{n_-} J_n \ll \int_{n_-}^{+\infty} J_n dn$. Выбор такого n_- всегда возможен в связи с экспоненциальным убыванием равновесного распределения (1.9), стоящего в качестве множителя в выражении (3.9). По той же причине при расчётах можем расширить нижний предел интегрирования до $-\infty$.

Если определить скалярное произведение двух произвольных функций v_n и q_n как

$$(v_n, q_n) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} v_n \cdot q_n dn, \quad (3.10)$$

то операторы $\hat{D}_-^{(n)}$ и $\hat{D}_+^{(n)}$ являются сопряжёнными $(\hat{D}_-^{(n)})^+ = \hat{D}_+^{(n)}$:

$$\begin{cases} (v_n, \hat{D}_+^{(n)} q_n) = (\hat{D}_-^{(n)} v_n, q_n) , \\ (v_n, \hat{D}_-^{(n)} q_n) = (\hat{D}_+^{(n)} v_n, q_n) . \end{cases} \quad (3.11)$$

При заданном равновесном распределении соотношения (3.7), (3.8) с учётом (3.9) представляют замкнутую систему уравнений для величины ξ_1 и функции $\xi(r)$ (в дальнейшем вместо числа агрегации n будет использоваться переменная r (3.3)). Записывая искомые величины в виде вектора-столбца $\xi \equiv \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi(r) \end{pmatrix}$, можно представить указанную систему уравнений в виде $\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\hat{A}\xi$. Решать такую систему по теории возмущений удобно, если линейный оператор в правой части является самосопряжённым, чего можно достигнуть, проделав определённую замену переменных.

Сперва определим скалярное произведение двух произвольных векторов

$$\mathbf{v}(r) \equiv \begin{pmatrix} v^{(1)} \\ v(r) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}(r) \equiv \begin{pmatrix} q^{(1)} \\ q(r) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

соотношением

$$(\mathbf{v}, \mathbf{q}) \equiv v^{(1)}q^{(1)} + (v, q), \quad (3.13)$$

где, по аналогии с (3.10), можно написать

$$(v, q) = \int_{-\infty}^{\infty} v(r) \cdot q(r) dr. \quad (3.14)$$

Тогда условие самосопряжённости произвольного оператора \hat{A} запишется в виде

$$(\mathbf{v}, \hat{A}\mathbf{q}) = (\hat{A}\mathbf{v}, \mathbf{q}). \quad (3.15)$$

Удобным оказывается совершить переход, аналогичный (2.2), от функции $\xi(r)$ к $u(r) \equiv \xi(r) \sqrt{\tilde{c}(r)}$ и от ξ_1 к $u^{(1)} \equiv \xi_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\Delta n_s}}$, а время t заменить на переменную

$$\tau \equiv \frac{\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} t. \quad (3.16)$$

Уравнения (3.7), (3.8) принимают тогда вид:

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = -\frac{(\Delta n_s)^3}{\tilde{c}_1} u^{(1)} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) dr + (\Delta n_s)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{D}_- [\tilde{c}(r)]}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} u(r) dr, \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial u(r)}{\partial \tau} = \frac{(\Delta n_s)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} \hat{D}_- [\tilde{c}(r)] u^{(1)} - \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{u(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right]. \quad (3.18)$$

При получении второго слагаемого правой части (3.17) было использовано соотношение (3.11). Операторы \hat{D}_- и \hat{D}_+ в терминах переменной r имеют вид:

$$\hat{D}_- \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! (\Delta n_s)^{k-1}} \frac{\partial^k}{\partial r^k}, \quad \hat{D}_+ \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k! (\Delta n_s)^{k-1}} \frac{\partial^k}{\partial r^k}. \quad (3.19)$$

Малость параметра $\frac{1}{\Delta n_s}$ позволяет с заданной точностью учитывать в \hat{D}_+ и \hat{D}_- конечное число слагаемых. В определение этих операторов был включён дополнительный множитель Δn_s , так что теперь в главном приближении $\hat{D}_- \simeq -\frac{\partial}{\partial r}$, $\hat{D}_+ \simeq \frac{\partial}{\partial r}$.

Для сокращения размеров формул удобно ввести величины

$$S \equiv e^{-\frac{W_s}{2}} (\Delta n_s)^{\frac{3}{2}}, \quad U \equiv \frac{e^{W_s}}{\tilde{c}_1} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) dr = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w(r)} dr, \quad (3.20)$$

$$y(r) \equiv \frac{e^{\frac{W_s}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} \hat{D}_- [\tilde{c}(r)] = e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- \left[e^{-w(r)} \right] \quad (3.21)$$

и определить оператор \hat{H} соотношением

$$\hat{H} [v(r)] \equiv \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{v(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right]. \quad (3.22)$$

Используя (1.9) и (3.3), выражение (3.22) можно переписать в более удобном виде:

$$\hat{H} [v(r)] = e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- \left[e^{-w(r)} \hat{D}_+ \left[e^{\frac{w(r)}{2}} v(r) \right] \right]. \quad (3.23)$$

Оператор \hat{H} в рамках скалярного произведения (3.10) является самосопряжённым:

$$\begin{aligned} (v, \hat{H}q) &= \int_{-\infty}^{+\infty} v(r) \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{q(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right] dr = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{v(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \hat{D}_+ \left[\frac{q(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] dr. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Симметричность последнего выражения относительно перестановки $v \leftrightarrow q$ и означает самосопряжённость оператора \hat{H} . При доказательстве было использовано соотношение (3.11).

В обозначениях (3.20)-(3.23) уравнения (3.17), (3.18) принимают вид:

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = -US^2 u^{(1)} + S \int_{-\infty}^{+\infty} y(r) u(r) dr, \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial u(r)}{\partial \tau} = Sy(r) u^{(1)} - \hat{H}u(r).$$

В матричном виде система (3.25) может быть записана как

$$\partial_\tau \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u(r) \end{pmatrix} = -\hat{A} \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u(r) \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

где линейный оператор \hat{A} даётся матрицей

$$\hat{A} \equiv \begin{pmatrix} US^2 & -S(y, \dots) \\ -Sy(r) & \hat{H} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Этот оператор является самосопряжённым, то есть удовлетворяет соотношению (3.15). Действительно, вычисляя левую часть в (3.15), получаем:

$$\left(\mathbf{v}, \hat{A}\mathbf{q} \right) = US^2 v^{(1)} q^{(1)} - Sv^{(1)}(y, q) - Sq^{(1)}(y, v) + \left(v, \hat{H}q \right). \quad (3.28)$$

Это выражение, с учётом (3.24), симметрично по перестановке $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{q}$.

В дальнейшем потребуются соотношения, основанные на определениях (3.20)-(3.23), формуле (3.11) и очевидных равенствах $\hat{D}_+[1] = \hat{D}_-[1] = 0$, $\hat{D}_+[r] = 1$, $\hat{D}_-[r] = -1$, вытекающих из определения (3.19) операторов \hat{D}_+ и \hat{D}_- :

$$\hat{H}\sqrt{\tilde{c}_1} = 0, \quad (3.29)$$

$$\hat{H}g(r) = y(r), \quad g(r) \equiv \frac{e^{\frac{W_s}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1}} r \sqrt{\tilde{c}(r)} = r e^{-\frac{w(r)}{2}}, \quad (3.30)$$

$$\left(y(r), \sqrt{\tilde{c}(r)} \right) = 0, \quad (3.31)$$

$$\left(y(r), g(r) \right) = U. \quad (3.32)$$

Используя эти соотношения, можно найти нулевые моды $\hat{A}\zeta_i = 0$ оператора \hat{A} : вектор

$$\zeta_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-\frac{w(r)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

соответствующий закону сохранения числа мицелл, и вектор

$$\zeta_2 \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ S r e^{-\frac{w(r)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

соответствующий закону сохранения количества ПАВ.

3.3 Переход к матричной форме оператора эволюции. Общий вид уравнения на собственные значения, определяющие времена релаксации

Пусть E_k и $\psi_k(r)$ – собственные значения и нормированные собственные функции оператора \hat{H} :

$$\hat{H}\psi_k(r) = E_k\psi_k(r), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.35)$$

Используя определение (3.22) и свойство (3.24), можно получить для собственных значений E_i следующее представление:

$$E_k = \left(\psi_k, \hat{H}\psi_k \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) \left(\hat{D}_+ \left[\frac{\psi_k(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right)^2 dr, \quad (3.36)$$

из которого следует, что $\forall k : E_k \geq 0$. Будем считать, что собственные значения E_k расположены в порядке возрастания. Согласно (3.29) минимальное значение $E_0 = 0$ реализуется для собственной функции

$$\psi_0(r) = \frac{e^{-\frac{w(r)}{2}}}{U}. \quad (3.37)$$

Представим $y(r)$ и $u(r)$ в виде разложений по собственным функциям оператора \hat{H} :

$$y(r) = \sum_{k=0}^{\infty} y_k \Psi_k, \quad y_k \equiv (y, \Psi_k), \quad (3.38)$$

$$u(r) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \Psi_k, \quad u_k \equiv (u, \Psi_k). \quad (3.39)$$

В таком представлении скалярное произведение (3.14) запишется в виде:

$$(v, q) = \sum_{k=0}^{\infty} v_k q_k, \quad (3.40)$$

а система уравнений (3.25) перейдет в

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = -US^2 u^{(1)} + S \sum_{k=0}^{\infty} y_k u_k, \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial u_k}{\partial \tau} = S y_k u^{(1)} - E_k u_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

В матричной записи эта система имеет вид уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tau} = -\hat{A} \mathbf{u} \quad (3.42)$$

для вектора

$$\mathbf{u} \equiv \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u_k \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

где матрица

$$\hat{A} \equiv \begin{pmatrix} US^2 & -Sy_0 & -Sy_1 & -Sy_2 & \cdots & -Sy_k & \cdots \\ -Sy_0 & E_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ -Sy_1 & 0 & E_1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ -Sy_2 & 0 & 0 & E_2 & \cdots & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ -Sy_k & 0 & 0 & 0 & \cdots & E_k & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

– реализация оператора (3.27) в \hat{H} -представлении.

Выше было получено (смотри (3.33) и (3.34)), что оператор \hat{A} имеет двукратно вырожденное нулевое собственное значение. Напишем в явном виде

уравнение на собственные значения матрицы (3.44). Используя разложение по собственным функциям оператора \hat{H} в (3.30), с учётом (3.35) получаем

$$y_k = E_k g_k, \quad g_k \equiv (g, \psi_k). \quad (3.45)$$

Выражение (3.45) показывает, что $y_0 = 0$, поскольку $E_0 = 0$. Таким образом, вторая строка и второй столбец в матрице (3.44) состоят из нулей. Этот факт позволяет переписать характеристическое уравнение

$$\det(\hat{A} - \lambda \hat{I}) = 0 \quad (3.46)$$

в виде:

$$\lambda \left[(US^2 - \lambda) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(Sy_k)^2}{(E_k - \lambda)} \right] = 0, \quad (3.47)$$

где общий множитель λ в левой части соответствует нулевому решению.

Для упрощения уравнения на собственные значения можно воспользоваться соотношением (3.32), в котором скалярное произведение запишется в виде (3.40), и учесть (3.45). При умножении обеих частей на S^2 получится соотношение

$$US^2 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(Sy_k)^2}{E_k} = 0. \quad (3.48)$$

После вычитания (3.48) из характеристического уравнения (3.47), делённого на λ , и повторного деления на λ получится уравнение на ненулевые собственные значения матрицы (3.44), которое в дальнейшем будет именоваться основным уравнением быстрой релаксации:

$$1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(Sy_k)^2}{(E_k - \lambda)E_k} = 0. \quad (3.49)$$

Из (3.49) видно, что все корни этого уравнения должны быть положительными. Действительно, если положить $\lambda \leq 0$ в (3.49), то левая часть этого уравнения не может быть равна нулю в силу неравенства $\forall k : E_k \geq 0$ (3.36).

Для определения входящих в это уравнение величин для случая сферических мицелл в разделе 3.4 будет использована теория возмущений с главным приближением, в котором спектр уравнения (3.35) сводится к спектру квантового гармонического осциллятора. Учёт поправок позволяет заметно улучшить

согласие с точными значениями для наибольшего из времён релаксации. Дальнейшее развитие этого подхода предложено в разделе 4.3 в рамках теории возмущений, в которой главное приближение сводится к определению спектра оператора одномерного движения квантовой частицы в эффективном потенциале, определяемом работой агрегации. Собственные числа и собственные функции соответствующего оператора находятся при таком подходе при помощи метода Рунге-Кутты. В подразделе 5.1.2 к ним найдены поправки первого порядка.

Основное уравнение быстрой релаксации сохраняет свой вид и для системы цилиндрических мицелл. Использующийся в этой задаче эффективный потенциал позволяет воспользоваться решением задачи движения частицы в треугольной потенциальной яме, что и продемонстрировано в разделе 4.2. Численное решение этой задачи приведено в разделе 5.2.

3.4 Теория возмущений: параболическая модель работы агрегации в качестве главного приближения

Для аналитического расчёта спектра времён быстрой релаксации в [8] был предложен подход, в котором выражение для работы агрегации W_n в равновесном распределении в области справа от потенциального горба (при $n > n_c$) может быть записано в виде разложения в ряд Тейлора по переменной $r \equiv \frac{(n-n_s)}{\Delta n_s}$ на дне потенциальной ямы. Принимая во внимание не только квадратичный, как в выражении (3.3), но и последующие члены разложения, рассматриваемые как возмущения, получаем:

$$W_n = W_s + w(r), \quad w(r) \equiv r^2 + \varepsilon_3 r^3 + \varepsilon_4 r^4 + \dots, \quad (3.50)$$

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_s - r^2} \left(1 - \varepsilon_3 r^3 - \varepsilon_4 r^4 + \frac{1}{2} \varepsilon_3^2 r^6 + \dots \right), \quad (3.51)$$

где ε_i , $i = 3, 4, \dots$ – соответствующие коэффициенты разложения в ряд Тейлора для W_n при степенях r .

Проведем расчёт входящих в основное уравнение быстрой релаксации (3.49) параметров E_k и y_k^2 во втором порядке теории возмущений (в силу тривиальности поправок первого порядка малости для E_k (Б.3)). Для этого будет использоваться следующее представление оператора \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)}, \quad (3.52)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ – оператор в главном приближении, а $\hat{H}^{(1)}$ и $\hat{H}^{(2)}$ – поправочные операторы первого и второго порядка малости. При получении операторов $\hat{H}^{(1)}$ и $\hat{H}^{(2)}$ имеют место два источника поправок. Первый источник – переход от конечно-разностных уравнений к дифференциальным. Считая $\frac{1}{\Delta n_s}$ малым параметром, можно ограничиться учётом первых трёх слагаемых в выражениях (3.19) для операторов \hat{D}_- и \hat{D}_+ . Второй источник – аппроксимация (3.50) работы агрегации $W(r)$ в окрестности дна потенциальной ямы. Параметры $\varepsilon_3 \equiv \frac{1}{6} \frac{\partial^3 W(r)}{\partial r^3} \Big|_{r=0}$, $\varepsilon_4 \equiv \frac{1}{24} \frac{\partial^4 W(r)}{\partial r^4} \Big|_{r=0}$ в (3.50) будем считать величинами первого и второго порядка малости соответственно. Тогда из (3.23) для оператора $\hat{H}^{(0)}$ и поправочного оператора первого порядка $\hat{H}^{(1)}$ получаем:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + (r^2 - 1), \quad (3.53)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{1}{\Delta n_s} \left[-r \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial}{\partial r} + r(r^2 - 2) \right] + \varepsilon_3 [3r(r^2 - 1)]. \quad (3.54)$$

Оператор $\hat{H}^{(2)}$ можно записать в виде суммы

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}^{(2,0)} + \hat{H}^{(1,1)} + \hat{H}^{(0,2)}. \quad (3.55)$$

Здесь малость второго порядка в $H^{(2,0)}$ обусловлена поправками, создаваемыми учётом старших производных, в $H^{(0,2)}$ – поправками к работе агрегации, а в $H^{(1,1)}$ – смешанными поправками. В результате имеем:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2,0)} &= \frac{1}{(\Delta n_s)^2} \left[-\frac{1}{12} \frac{\partial^4}{\partial r^4} - \frac{1}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{12} (7r^4 - 24r^2 + 3) \right], \\ \hat{H}^{(1,1)} &= \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} \left[-\frac{3}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 3r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{9}{2} r^2 (r^2 - 2) \right], \\ \hat{H}^{(0,2)} &= \varepsilon_3^2 \left[\frac{9}{4} r^4 \right] + \varepsilon_4 [2r^2(2r^2 - 3)]. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Оператор $\hat{H}^{(0)}$ связан соотношением $\hat{H}^{(0)} = 2\hat{h} - 1$ с оператором гармонического квантового осциллятора $\hat{h} \equiv \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + r^2 \right)$, записанным в безразмерных

переменных. Это позволяет найти его собственные функции и собственные значения:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}, \quad E_k^{(0)} = 2k, \quad \psi_k^{(0)} = e^{-\frac{r^2}{2}} H_k(r), \quad k = 1, 2, \dots, \quad (3.57)$$

где $H_k(r) \equiv \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} e^{r^2} \frac{\partial^k}{\partial r^k} (e^{-r^2})$ – полиномы Эрмита, нормированные условием

$$\left(\psi_k^{(0)}, \psi_n^{(0)} \right) = \delta_{k,n}. \quad (3.58)$$

Отметим, что величина наименьшего собственного значения $E_0^{(0)} = 0$ является на самом деле, согласно (3.29), точным результатом, а соответствующая собственная функция $\psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{r^2}{2}}$ совпадает с главным приближением $\frac{1}{\sqrt{U}} e^{-\frac{w(r)}{2}}$ для точной функции ψ_0 .

Вычисления входящих в уравнение (3.49) величин E_k и y_k приведены в приложении А. С необходимой точностью имеем:

$$\begin{aligned} E_k^{(0)} &= 2k, & E_k^{(1)} &= 0, \\ E_k^{(2)} &= - \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + 6 \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{27}{2} \varepsilon_3^2 - 6\varepsilon_4 \right) k^2, \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} y_k^{(0)} &= \sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \delta_{1,k}, \\ y_k^{(1)} &= \sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \left(3\varepsilon_3 + \frac{2}{\Delta n_s} \right) \delta_{2,k}, \\ y_1^{(2)} &= -\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \left[\frac{3}{2(\Delta n_s)^2} + \frac{9}{2} \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{165}{32} \varepsilon_3^2 - \frac{9}{8} \varepsilon_4 \right]. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Как следует из (3.60), вклад главного порядка присутствует только в величине y_1 , вклады первого порядка малости – только в y_2 . Величины y_k^2 с $k > 2$ в основном уравнении быстрой релаксации (3.49) являются величинами четвёртого порядка малости, а значит, соответствующими слагаемыми можно пренебречь, если интересоваться наименьшим собственным значением λ_{min} (в этом случае знаменатели этих слагаемых не малы). Уравнение (3.49) тогда принимает простой вид:

$$1 + \frac{z_1}{(E_1 - \lambda)} + \frac{z_2}{(E_2 - \lambda)} = 0, \quad z_k \equiv \frac{(S y_k)^2}{E_i}. \quad (3.61)$$

Величины z_1, z_2 во втором порядке теории возмущений с учётом (3.59), (3.60) определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} z_1 &= \sqrt{\pi} (\Delta n_s)^3 e^{-W_s} \left(1 - \frac{2}{(\Delta n_s)^2} - \frac{6\varepsilon_3}{\Delta n_s} - \frac{57\varepsilon_3^2}{16} - \frac{3\varepsilon_4}{4} \right), \\ z_2 &= \sqrt{\pi} (\Delta n_s)^3 e^{-W_s} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{6\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{9\varepsilon_3^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.62)$$

Выбирая наименьший корень уравнения (3.61), находим:

$$\lambda_{min} = \frac{1}{2} \left[(E_1 + z_1 + E_2 + z_2) - \sqrt{(E_1 + z_1 - E_2 - z_2)^2 + 4z_1z_2} \right]. \quad (3.63)$$

Этот корень в дальнейшем будем называть обратным временем быстрой релаксации. Пренебрегая поправочными членами в (3.63), получаем:

$$\lambda_{min}^{(0)} = \frac{1}{2} \left[\bar{E}_1^{(0)} + E_2^{(0)} - \left| \bar{E}_1^{(0)} - E_2^{(0)} \right| \right], \quad (3.64)$$

где

$$\bar{E}_1^{(0)} = E_1^{(0)} + z_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, \quad E_2^{(0)} = 4. \quad (3.65)$$

Величина $z_1^{(0)} \equiv \sqrt{\pi} (\Delta n_s)^3 e^{-W_s}$ является монотонно возрастающей функцией концентрации мономеров \tilde{c}_1 и достигает значения $z_1^{(0)} = 2$ при некоторой концентрации \tilde{c}_1^* , при которой $\bar{E}_1^{(0)} = E_2^{(0)}$. Таким образом, получаем:

$$\lambda_{min}^{(0)} = \begin{cases} \bar{E}_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, & \tilde{c}_1 \leq \tilde{c}_1^*, \\ E_2^{(0)} = 4, & \tilde{c}_1 \geq \tilde{c}_1^*. \end{cases} \quad (3.66)$$

Концентрация \tilde{c}_1^* соответствует точке вырождения собственных значений в главном приближении. При достаточном удалении от этой точки, когда разность $\left| \bar{E}_1^{(0)} - E_2^{(0)} \right|$ значительно превышает величину поправочных вкладов, корень в соотношении (3.63) можно разложить в ряд. Однако в окрестности точки вырождения это недопустимо, и в дальнейшем во всем диапазоне концентраций будет использоваться выражение (3.63).

Отметим, что, оставив в основном уравнении быстрой релаксации (3.49) только главное приближение для E_k и y_k , можно получить результаты, приведённые в [31]: собственные значения будут задаваться выражением

$$\lambda_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, \quad \lambda_k^{(0)} = 2k \quad (k = 2, 3, \dots), \quad (3.67)$$

а выражение (3.66) будет повторять результат для наименьшего обратного времени быстрой релаксации.

3.5 Расчёты для конкретных моделей работы агрегации

В качестве иллюстрации подхода, рассмотренного в предыдущем разделе, можно найти уточнённое аналитическое выражение для времён быстрой

релаксации для трёх моделей сферических мицелл: капельной (1.14), квазикапельной (1.17) и диблок-сополимерной (1.19). Особенности этих моделей были рассмотрены в разделе 1.2.

Результаты расчётов при помощи выражения (3.63) будут сопоставлены со значением Λ_{\min}^{-1} наибольшего времени быстрой релаксации, найденным из спектра собственных значений матрицы \hat{M} линейных уравнений Беккера-Дёринга (2.3). При этом обратные времена релаксации λ_{\min} из выражения (3.63), полученные в терминах времени τ , будут переведены в "настоящее" время t при помощи соотношения $\Lambda_{\min} t = \lambda_{\min} \tau$, которое с учётом (3.16) даёт $\Lambda_{\min} = \frac{\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} \lambda_{\min}$. Оба времени – Λ_{\min}^{-1} и λ_{\min}^{-1} – описывают одну и ту же релаксацию, но их зависимость от концентрации ПАВ, очевидно, разная.

На рисунках 1.1, 1.2 и 1.3 показаны графики зависимости работы агрегации \overline{W}_n и её степенных приближений у дна потенциальной ямы от числа агрегации n в рамках капельной, квазикапельной и диблок-сополимерной модели соответственно.

Обратное время быстрой релаксации Λ_{\min} рассчитывалось во всех трёх моделях в диапазоне степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.10 \div 0.97$, что соответствует диапазону равновесной концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.01 \div 1.10$ для двух моделей прямых мицелл и $\tilde{c}_1 = 0.87 \div 1.019$ для модели диблок-сополимерных мицелл. Параметры, характеризующие форму потенциальной ямы работы агрегации (смотри выражения (3.3) и (3.50)), монотонно изменялись в этом диапазоне в интервалах $\Delta n_s = 12.43 \div 12.35$, $\varepsilon_3 = 0.012 \div 0.0036$, $\varepsilon_4 = -0.0052 \div -0.0031$ (для капельной модели), $\Delta n_s = 8.22 \div 7.89$, $\varepsilon_3 = 0.081 \div 0.066$, $\varepsilon_4 = -0.0042 \div -0.0031$ (для квазикапельной модели) и $\Delta n_s = 5.44 \div 5.39$, $\varepsilon_3 = 0.015 \div 0.0099$, $\varepsilon_4 = -0.0033 \div -0.0023$ (для диблок-сополимерной модели). Наиболее существенно изменялся параметр S (3.20): в интервалах $S = 0.4 \div 5.8$, $S = 0.29 \div 3.52$ и $S = 0.37 \div 3.53$ для трёх моделей соответственно.

На рисунках 3.1, 3.2 и 3.3 показана зависимость Λ_{\min} от степени мицеллизации. Кривые (1) и (2) демонстрируют поведение собственных значений в главном приближении (3.67), а пересечение этих кривых при $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}^*$ соответствует точке вырождения. Кривая (3) иллюстрирует поведение решения (3.64) уравнения (3.61) без поправочных членов, а кривая (5) показывает поведение решения (3.63) уравнения (3.61) с поправочными членами. Кривая (4) была получена путем численного определения наименьшего собственного значения

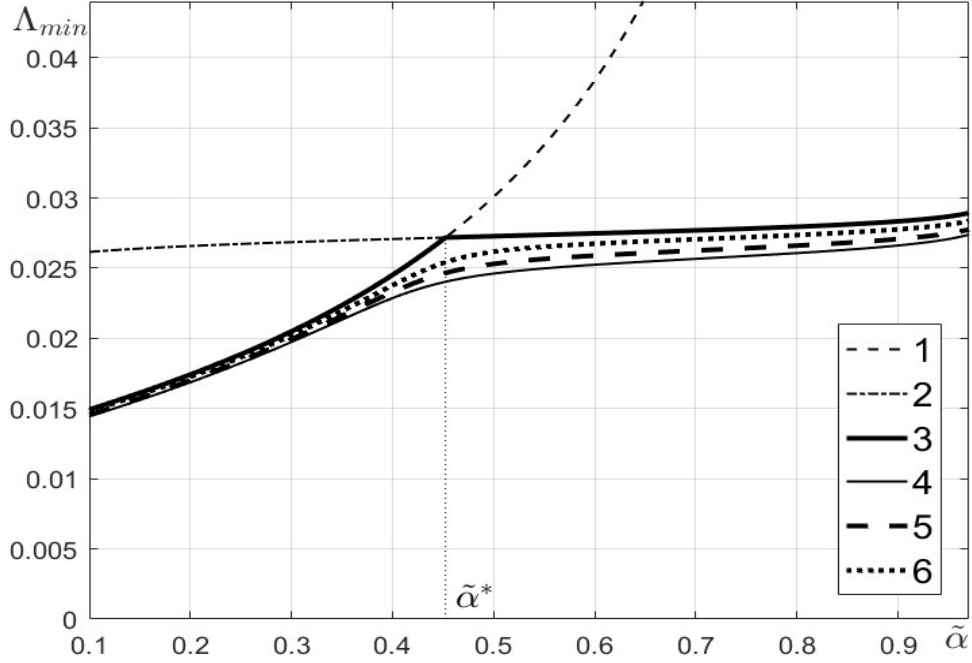


Рисунок 3.1 — Обратное время быстрой релаксации в капельной модели как функция степени мицеллизации $\tilde{\alpha}$.

быстрой релаксации матрицы \hat{M} линеаризованного уравнения Беккера-Дёринга (2.3). Кривая (6) была получена с помощью выражений (3.62), (3.63), в которых положили $\varepsilon_3 = 0$ (то есть в пренебрежении асимметрией потенциальной ямы работы агрегации, как это было сделано в [32]).

Как следует из рисунка 3.1, в капельной модели главное приближение находится в неплохом согласии с точным расчётом. Учет поправок делает согласие весьма хорошим (намного лучше, чем в [32]). Но в квазикапельной модели различие между главным приближением и точными значениями очень велико и достигает при высоких концентрациях 50%. Тот факт, что кривая (5) ближе кривой (6) к кривой (4) на рисунках 1.1 и 1.2, показывает, что улучшение результатов расчётов Λ_{min} по сравнению с результатами [32] связано с учётом асимметрии работы агрегации.

Как видно из рисунков 3.1, 3.2, в обеих моделях обратные времена быстрой релаксации демонстрируют монотонный рост с увеличением концентрации ПАВ (или степени мицеллизации). При минимальной рассматриваемой степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.1$ отношение обратных времён, полученных в рамках квазикапельной и капельной модели, равно $\frac{\Lambda_{min}^{(q)}}{\Lambda_{min}^{(d)}} = 1.91$, а при максималь-

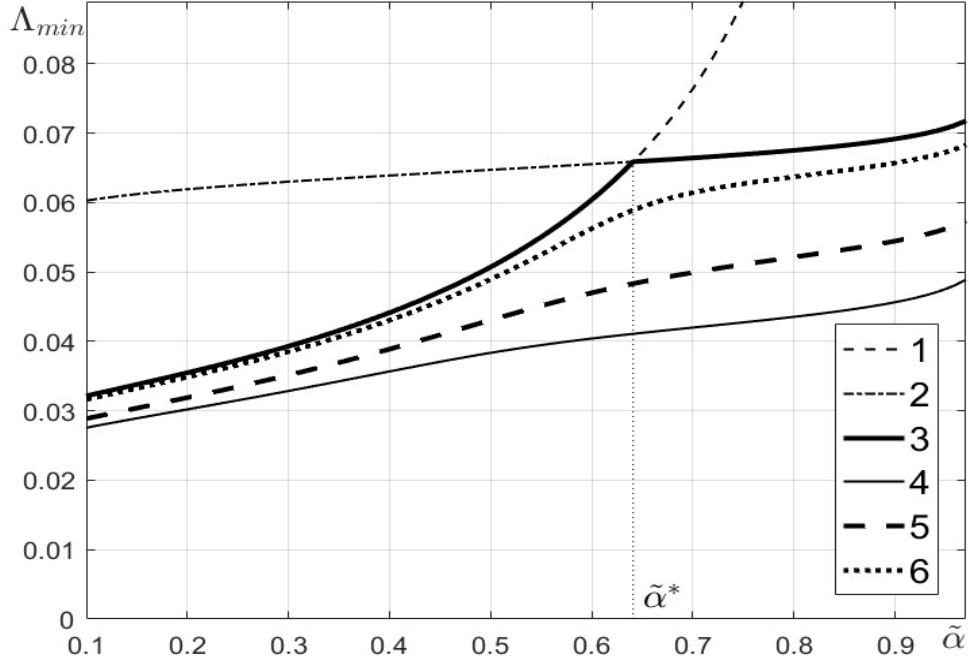


Рисунок 3.2 — Обратное время быстрой релаксации в квазикапельной модели как функция степени мицеллизации $\tilde{\alpha}$.

ной степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.97$ это отношение несколько снижается до $\frac{\Lambda_{min}^{(q)}}{\Lambda_{min}^{(d)}} = 1.79$. Большее значение времени быстрой релаксации в капельной модели обеспечивается большей шириной потенциальной ямы работы агрегации. Если учесть этот фактор путем перехода к обратному времени релаксации λ_{min} (в терминах τ), то отношение времён становится ближе к единице: $\frac{\lambda_{min}^{(q)}}{\lambda_{min}^{(d)}} = 0.84$ при $\tilde{\alpha} = 0.1$ (это та величина степени мицеллизации, при которой можно говорить о влиянии формы работы агрегации на времена релаксации, поскольку в этой точке высота горба и глубина ямы в обеих моделях равны), и тогда время релаксации $\left(\lambda_{min}^{(q)}\right)^{-1}$ становится больше чем $\left(\lambda_{min}^{(d)}\right)^{-1}$. Это связано со значительной асимметрией работы агрегации в квазикапельной модели, которая увеличивает ширину ямы с одной из сторон. Если вычислить ширину ямы r_* из условия $w(r_*) = 1$ и оставить два члена в разложении $w(r) = r^2 + \varepsilon_3 r^3$ в выражении (3.50), то в главном приближении получится $r_*^{(0)} = 1$ и $n_*^{(0)} - n_s = \Delta n_s$, а с учётом поправки, выбрав большее решение, найдём $r_*^2 = 1 + |\varepsilon_3|$ и $(n_* - n_s)^2 = (\Delta n_s)^2 (1 + |\varepsilon_3|)$. Учёт этого результата приводит отношение времён практически к единице: $\frac{\lambda_{min}^{(q)}}{\lambda_{min}^{(d)}} \approx 0.9$.

Как видно из рисунка 3.3, кривая (5) практически совпадает с численно найденной точной кривой (4). При этом кривая (6) также близка к (4), так что можно сделать вывод, что в случае диблок-сополимерной модели агрегатов основной вклад в поправки даёт учёт высших производных при переходе к непрерывному описанию, а поправки за счёт учёта асимметрии работы агрегации \overline{W}_n составляют меньшую часть.

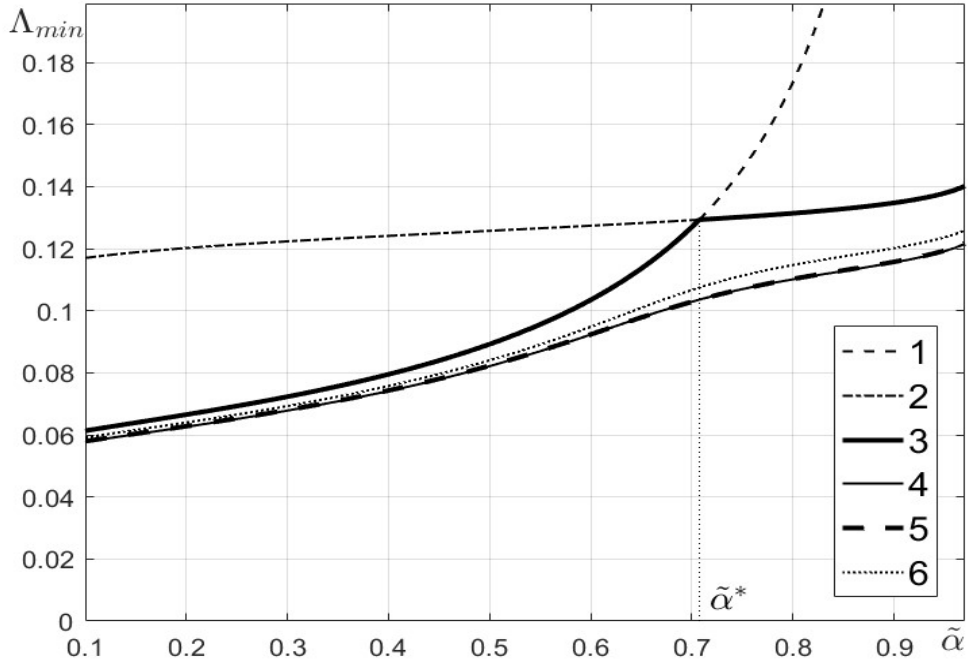


Рисунок 3.3 — Обратное время быстрой релаксации в диблок-сополимерной модели как функция степени мицеллизации $\tilde{\alpha}$.

Основным результатом данной главы является приведение усовершенствованной общей схемы кинетического описания быстрой релаксации в ансамбле сферических мицелл в растворах ПАВ. Эта схема основана на приведении линеаризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга (2.3) к дифференциальному уравнению произвольного порядка (3.25) и дальнейшем разложении по базисным функциям оператора \hat{H} (3.49). Уравнение быстрой релаксации (3.49) будет далее использоваться как основное при получении аналитических результатов для спектра времён быстрой релаксации различных мицеллярных систем. Относительная простота решения этого уравнения обеспечивается благодаря быстрому убыванию входящих в него величин y_k . Было показано, что решение этого уравнения можно найти с помощью теории возмущений, где глав-

ное приближение соответствует кинетическому уравнению Анианссона в случае симметричной потенциальной ямы работы агрегации.

Для иллюстрации применения основного уравнения быстрой релаксации было аналитически рассчитано наибольшее время быстрой релаксации (3.63) как функция концентрации мономеров ПАВ во втором порядке теории возмущений для капельной и квазикапельной модели прямых сферических мицелл и звездчатой модели диблок-сополимерных мицелл. Результаты, полученные для капельной и особенно для квазикапельной модели, представленные на рисунках 3.1 и 3.2, показывают, что учёт асимметрии работы агрегации позволяет значительно улучшить результаты, полученные ранее в [32]. Для модели диблок-сополимерных мицелл получено практически точное согласие между наибольшими временами быстрой релаксации, полученными аналитически в рамках теории возмущений и найденными численно из линеаризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга.

Глава 4. Аналитические расчёты спектра времён быстрой релаксации цилиндрических мицелл

4.1 Специфика аналитических расчётов времён быстрой релаксации

В данной главе рассмотрим растворы ПАВ, в котором сферические предмицеллярные молекулярные агрегаты сосуществуют с полидисперсными цилиндрическими мицеллами. Численное исследование мицеллизации и релаксации к равновесию в растворах ПАВ с неионными цилиндрическими мицеллами на основе конечно-разностной формы кинетических уравнений Беккера-Дёринга демонстрирует, как и в случае сферических мицелл, существование дискретного спектра характерных времён мицеллярной релаксации [34] и иерархию времён медленной, быстрой и сверхбыстрой релаксации в таких системах (смотри раздел 2.3).

В то время как зависимость характерного времени медленной релаксации от общей концентрации ПАВ хорошо согласуется с аналитическими расчётами [4; 37], построение аналитической теории для вычисления времён быстрой релаксации является довольно трудоёмкой задачей. Это связано с рядом особенностей моделей цилиндрических мицелл. Линейный рост работы агрегации приводит к широкому спектру размеров мицелл (полидисперсности), что требует учёта зависимости коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n (как будет показано в разделе 4.4, в модели $a_n \equiv \text{const}$ релаксация в системе цилиндрических мицелл вообще отсутствует).

Потенциальная яма работы агрегации демонстрирует сильную асимметрию, поэтому удобным оказывается рассмотрение упрощённой модели работы на полуоси чисел агрегации с бесконечной стенкой слева и линейным ростом в области цилиндрических мицелл [6; 17; 18; 33; 34; 46; 48; 51], и пренебрежение ПАВ, накопленным в предмицеллярных сферических агрегатах, по сравнению с количеством ПАВ в цилиндрических мицеллах. Для коэффициентов присоединения естественной является простейшая линейная модель (1.29). В работе [34] из соображений математического удобства в этой формуле было положено $f_{lin} = hx$, что позволило провести вычисление спектра времён быстрой релаксации с ис-

пользованием полиномов Лагерра. Однако полученный таким образом спектр показывает заметные расхождения с точными значениями, найденными из (2.4).

В работах [9; 11] было показано, что именно использование условия $f_{lin} = hx$ приводит к указанным расхождениям. Однако отказ от этого условия не только сильно усложняет вычисления спектра, но и приводит к нарушению закона сохранения числа цилиндрических мицелл в ходе стадии быстрой релаксации. Указанное нарушение не позволяет использовать непосредственно основное уравнение быстрой релаксации (3.49), требуя пересмотра определения скалярного произведения на полуоси и условия эрмитовости оператора эволюции. В работе [9] была предложена модификация вышеописанного подхода с использованием полиномов Лагерра в качестве базисных функций и были сформулированы граничные условия, обеспечивающие выполнение закона сохранения числа мицелл. Полученные таким образом результаты приведены в разделе 4.2. Накопленный опыт позволил корректно поставить задачу на поиск спектра релаксации на основе уравнения (3.49). Соответствующие результаты изложены в разделе 4.4.

4.2 Формулировка скалярного произведения и граничного условия на полуоси чисел агрегации. Использование полиномов Лагерра как базисных функций

4.2.1 Линейная модель коэффициентов присоединения

Будем рассматривать задачу на примере кусочно-заданной модели работы агрегации цилиндрических мицелл (1.20). Как упоминалось выше, при рассмотрении систем с цилиндрическими мицеллами необходимо учитывать зависимость коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n . В качестве простейшей модели такой зависимости выберем линейную модель (1.29), отражающую рост a_n с ростом n .

В этом разделе изучается процесс установления квазиравновесия в области цилиндрических мицелл $n \geq n_0$. Предполагая, что значительно более быстрый процесс установления квазиравновесия в предмицеллярной области с

числами агрегации $n < n_c$ для сферических агрегатов завершился, можно считать, что в этой области $J_n = 0$. Узкую область $n_c < n < n_s$ будем эффективно учитывать как граничное условие к области $n \geq n_0$, обусловленное требованием сохранения полного числа мицелл на стадии быстрой релаксации.

В области $n \geq n_0$ аналитическое вычисление спектра времён релаксации основано на переходе к континуальному приближению, в котором число агрегации n считается непрерывной величиной. Используя определение ξ (2.1), можно получить линейризованное дифференциальное кинетическое уравнение Беккера-Дёринга в форме Фоккера-Планка:

$$\tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = -\frac{\partial J_n}{\partial n}, \quad (4.1)$$

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right). \quad (4.2)$$

Число мицелл в области $n \geq n_0$ определяется интегралом $c_M(n_0) = \int_{n_0}^{\infty} c_n dn$. Как следует из определения ξ и (4.1), $\frac{\partial c_M(n_0)}{\partial t} = J_{n_0}$. Поток J_{n_0} отличен от нуля, так что число мицелл в области $n \geq n_0$ не сохраняется. В то же время, если начальную точку интегрирования даже незначительно сдвинуть в область меньших чисел агрегации, то, вследствие быстрого роста работы агрегации, равновесная концентрация \tilde{c}_n в потоке (4.2) становится очень малой величиной, что ведёт к сохранению числа мицелл в области $n \geq n_0$. Пользуясь узостью области $n_c < n < n_0$, можно учесть её влияние на область $n \geq n_0$, введя ступенчатую функцию Хевисайда $\theta(n - n_0 - 0)$ как дополнительный множитель в (4.2):

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right) \theta(n - n_0 - 0). \quad (4.3)$$

Граничное условие для J_n в (4.3) предполагает, что работа агрегации в точке $n = n_0$ резко обращается в бесконечность, а поток – в ноль.

Подставляя (4.3) в (4.1), получаем:

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \hat{R}^{(n)} \xi_n + \xi_1 F_n, \quad (4.4)$$

где оператор $\hat{R}^{(n)}$, действующий на произвольную функцию v_n , и функция F_n определены равенствами

$$\hat{R}^{(n)} v_n \equiv \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_n} \frac{\partial}{\partial n} \left[a_n \tilde{c}_n \theta(n - n_0 - 0) \frac{\partial v_n}{\partial n} \right], \quad F_n \equiv -\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_n} \frac{\partial}{\partial n} [a_n \tilde{c}_n \theta(n - n_0 - 0)]. \quad (4.5)$$

Заметим, что в рамках скалярного произведения двух произвольных функций v_n и q_n

$$(v_n, q_n) \equiv \int_{n_0}^{\infty} \tilde{c}_n v_n q_n dn \quad (4.6)$$

оператор $\hat{R}^{(n)}$ является самосопряжённым:

$$(v_n, \hat{R}^{(n)} q_n) = -\tilde{c}_1 \int_{n_0}^{\infty} \frac{\partial v_n}{\partial n} a_n \tilde{c}_n \frac{\partial q_n}{\partial n} dn. \quad (4.7)$$

Рассмотрим (4.4) в рамках линейной аппроксимации коэффициентов a_n . Подставляя (1.28), (1.29) в (4.4) и (4.5) и используя новые переменные

$$r \equiv \frac{n - n_0}{n_* - n_0}, \quad \tau \equiv \frac{a_{n_0} h \tilde{c}_1}{n_0 (n_* - n_0)} t, \quad (4.8)$$

можно получить

$$\frac{\partial \xi(r)}{\partial \tau} = \hat{R} \xi(r) + (n_* - n_0) \xi_1 F(r), \quad (4.9)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{R} v(r) &\equiv e^r \frac{\partial}{\partial r} \left[(r + \varepsilon) e^{-r} \theta(r - 0) \frac{\partial v(r)}{\partial r} \right], \\ F(r) &\equiv -e^r \frac{\partial}{\partial r} \left[(r + \varepsilon) e^{-r} \theta(r - 0) \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

а

$$\varepsilon \equiv \frac{n_0}{h (n_* - n_0)}. \quad (4.11)$$

В терминах новых переменных r и τ скалярное произведение (4.6) принимает вид:

$$(v, q) = \int_0^{\infty} e^{-r} v(r) q(r) dr, \quad (4.12)$$

а условие самосопряжённости оператора \hat{R} (4.7) заменяется на

$$(v, \hat{R} q) = - \int_0^{\infty} e^{-r} \frac{\partial v(r)}{\partial r} (r + \varepsilon) \frac{\partial q(r)}{\partial r} dr = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial r}, (r + \varepsilon) \frac{\partial q(r)}{\partial r} \right). \quad (4.13)$$

В пространстве функций со скалярным произведением (4.12) полной системой функций являются полиномы Лагерра $L_k(r)$, удовлетворяющие уравнению

$$r \frac{\partial^2 L_k(r)}{\partial r^2} + (1 - r) \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = -k L_k(r) \quad (4.14)$$

и условию ортонормированности

$$(L_k, L_m) = \delta_{k,m}. \quad (4.15)$$

В частности,

$$L_0(r) = 1, \quad L_1(r) = -r + 1, \quad L_2(r) = \frac{1}{2}(r^2 - 4r + 2). \quad (4.16)$$

Будем искать решение уравнения (4.9) в виде разложения по полиномам Лагерра:

$$\xi(r) = \sum_{k=0}^{\infty} B_k L_k(r), \quad B_k \equiv (\xi(r), L_k(r)). \quad (4.17)$$

Подставляя (4.17) в (4.9) и используя (4.10), (4.11) и (4.15), можно получить следующее уравнение на коэффициенты B_k :

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = \sum_{l=0}^{\infty} R_{k,l} B_l + (n_* - n_0) \xi_1 F_k, \quad k \geq 0, \quad (4.18)$$

где

$$\begin{aligned} R_{k,l} &\equiv (L_k, \hat{R}L_l) = - \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, (r + \varepsilon) \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right), \\ F_k &\equiv (F(r), L_k(r)) = \left((r + \varepsilon), \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Для вычисления величин (4.19) используем известное соотношение для полиномов Лагерра

$$r \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = k L_k(r) - k L_{k-1}, \quad (4.20)$$

а также соотношение

$$\frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = - \sum_{l=0}^{k-1} L_l, \quad (4.21)$$

следующее из равенства

$$\frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = -L_{k-1} - \frac{\partial L_{k-1}(r)}{\partial r}. \quad (4.22)$$

С учётом условия ортонормированности (4.15) выражение (4.21) позволяет написать:

$$\left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right) = \min\{k, l\}, \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, r \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right) = k \delta_{k,l}. \quad (4.24)$$

Используя (4.23) и (4.24), можно получить из (4.19):

$$R_{k,l} = -k \delta_{k,l} - \varepsilon \min\{k, l\}, \quad (4.25)$$

$$F_0 = 0, \quad F_1 = -1 - \varepsilon, \quad F_k = -\varepsilon, \quad k > 1. \quad (4.26)$$

Подставляя (4.25) и (4.26) в уравнения (4.18), получаем:

$$\frac{\partial B_0}{\partial \tau} = 0, \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial \tau} = -(1 + \varepsilon) [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1] - \varepsilon \sum_{l=2}^{\infty} B_l, \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = -\varepsilon [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1] - k(1 + \varepsilon) B_k - \varepsilon \sum_{l=2, l \neq k}^{\infty} \min(k, l) B_l, \quad k > 1. \quad (4.29)$$

Уравнение на ξ_1 можно получить, перейдя в (1.4) к отклонениям ξ :

$$\tilde{c}_1 \xi_1 + \sum_{n=2}^{\infty} \tilde{c}_n n \xi_n = 0. \quad (4.30)$$

Дифференцируя это соотношение по времени и заменяя суммирование по n интегрированием, получаем с учётом (1.9), (1.21) и (4.8):

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial \tau} = -e^{-W_0} (n_* - n_0) \int_0^{\infty} [n_* + (r - 1)(n_* - n_0)] e^{-r} \frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} dr. \quad (4.31)$$

С учётом (4.12), (4.16) и (4.17) уравнение (4.31) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial \tau} = -e^{-W_0} (n_* - n_0) \left[n_* \frac{\partial B_0}{\partial \tau} - (n_* - n_0) \frac{\partial B_1}{\partial \tau} \right], \quad (4.32)$$

откуда, используя (4.27), получается:

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial \tau} = e^{-W_0} (n_* - n_0)^2 \frac{\partial B_1}{\partial \tau}. \quad (4.33)$$

Перейдем от переменных B_1 и ξ_1 к их более удобным линейным комбинациям. В качестве первой выберем сохраняющуюся, согласно (4.33), величину

$$\chi_0 \equiv \xi_1 - e^{-W_0} (n_* - n_0)^2 B_1. \quad (4.34)$$

Учитывая, что величины ξ_1 и B_1 входят в одинаковой комбинации $B_1 + (n_* - n_0) \xi_1$ в правые части уравнений (4.28), (4.29), естественно выбрать эту сумму

в качестве второй независимой переменной χ_1 . Чтобы получить симметричную запись оператора эволюции, нужно ввести в эту переменную дополнительный множитель α^{-1} :

$$\chi_1 \equiv \alpha^{-1} [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1], \quad (4.35)$$

где

$$\alpha \equiv (1 + S^2)^{\frac{1}{2}}, \quad S^2 \equiv e^{-W_0} (n_* - n_0)^3. \quad (4.36)$$

Наконец, используя (4.28), (4.35) и (4.36), можно получить уравнение на χ_1 :

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \tau} = -\alpha^2 (1 + \varepsilon) \chi_1 - \alpha \varepsilon \sum_{l=2}^{\infty} B_l. \quad (4.37)$$

А уравнения (4.29) тогда примут вид:

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = -\alpha \varepsilon \chi_1 - k (1 + \varepsilon) B_k - \varepsilon \sum_{l=2, l \neq k}^{\infty} \min(k, l) B_l, \quad k > 1. \quad (4.38)$$

Соотношения (4.37), (4.38) образуют замкнутую систему уравнений для набора переменных χ_1, B_2, B_3, \dots . Рассматривая этот набор как вектор-столбец \mathbf{v} , запишем систему уравнений в матричном виде:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \tau} = -\hat{Q} \mathbf{v}, \quad \mathbf{v} \equiv \{\chi_1, B_2, B_3, \dots\}, \quad (4.39)$$

где матрица \hat{Q} имеет вид:

$$\hat{Q} \equiv \begin{pmatrix} \alpha^2 (1 + \varepsilon) & \alpha \varepsilon & \alpha \varepsilon & \alpha \varepsilon & \dots \\ \alpha \varepsilon & 2(1 + \varepsilon) & 2\varepsilon & 2\varepsilon & \dots \\ \alpha \varepsilon & 2\varepsilon & 3(1 + \varepsilon) & 3\varepsilon & \dots \\ \alpha \varepsilon & 2\varepsilon & 3\varepsilon & 4(1 + \varepsilon) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

Собственные значения матрицы \hat{Q} определяют спектр времён релаксации. В работе [34] он был вычислен в предположении выполнения неравенства $n_* \gg n_0$. В этом случае параметр ε , определённый в (4.11), мал ($\varepsilon \ll 1$). При $\varepsilon = 0$ матрица (4.40) диагональна и имеет собственные значения

$$\lambda_1 = \alpha^2, \quad \lambda_k = k, \quad k > 1, \quad (4.41)$$

что соответствует результату, полученному в [34].

Как следует из (1.23), величина n_* является растущей функцией концентрации \tilde{c}_1 , однако параметр ε становится малым ($\varepsilon \approx 0.31$) только на правом конце интервала значений концентрации $\tilde{c}_1 = 1.025$, в то время как при ККМ $\varepsilon \approx 5.83$. Результаты расчёта обратных времён быстрой релаксации с использованием матрицы \hat{Q} будем сравнивать с обратными временами, которые могут быть найдены из линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга (2.3). Ввиду (4.39) необходимо только перейти к масштабированному времени τ и переписать (2.3) как $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tau} = \hat{M}^* \mathbf{u}$, где, согласно (4.8), матрица \hat{M}^* определяется как $\hat{M}^* \equiv \frac{n_0(n_* - n_0)}{a_{n_0} h \tilde{c}_1} \hat{M}$.

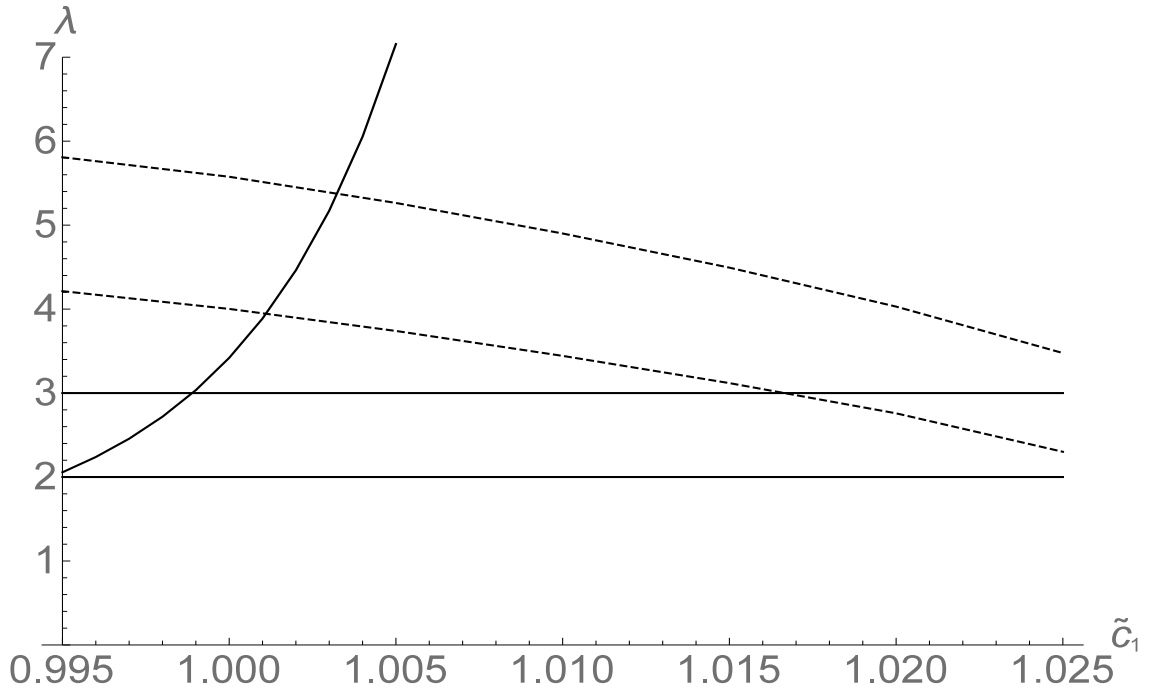


Рисунок 4.1 — Два наименьших собственных значения матрицы \hat{M}^* для линейного приближения a_n (пунктирные линии) и три наименьших собственных значения матрицы \hat{Q} при $\varepsilon = 0$ (сплошные линии) как функции равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 .

На рисунке 4.1 показано сравнение зависимости от концентрации \tilde{c}_1 трёх собственных значений, полученных при $\varepsilon = 0$ (4.41), (сплошные линии) и двух наименьших собственных значений λ_{min} и λ_{next} (пунктирные линии) матрицы \hat{M}^* системы линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга (2.3). При численном определении последних матрица ограничивалась размерами $N \times N$, а число N увеличивалось до тех пор, пока рассматриваемые собственные значения

практически не переставали меняться (в данном случае этому соответствовали значения $N > 10000$). Как видно из рисунка 4.1, собственные значения λ_{min} и λ_{next} матрицы \hat{M}^* сближаются со значениями $\lambda_2 = 2$ и $\lambda_3 = 3$ из (4.41) на правом краю интервала рассматриваемых равновесных концентраций мономеров \tilde{c}_1 . При таких больших значениях концентраций собственное значение λ_1 из (4.41) столь велико, что оно теряет физический смысл обратного времени быстрой релаксации.

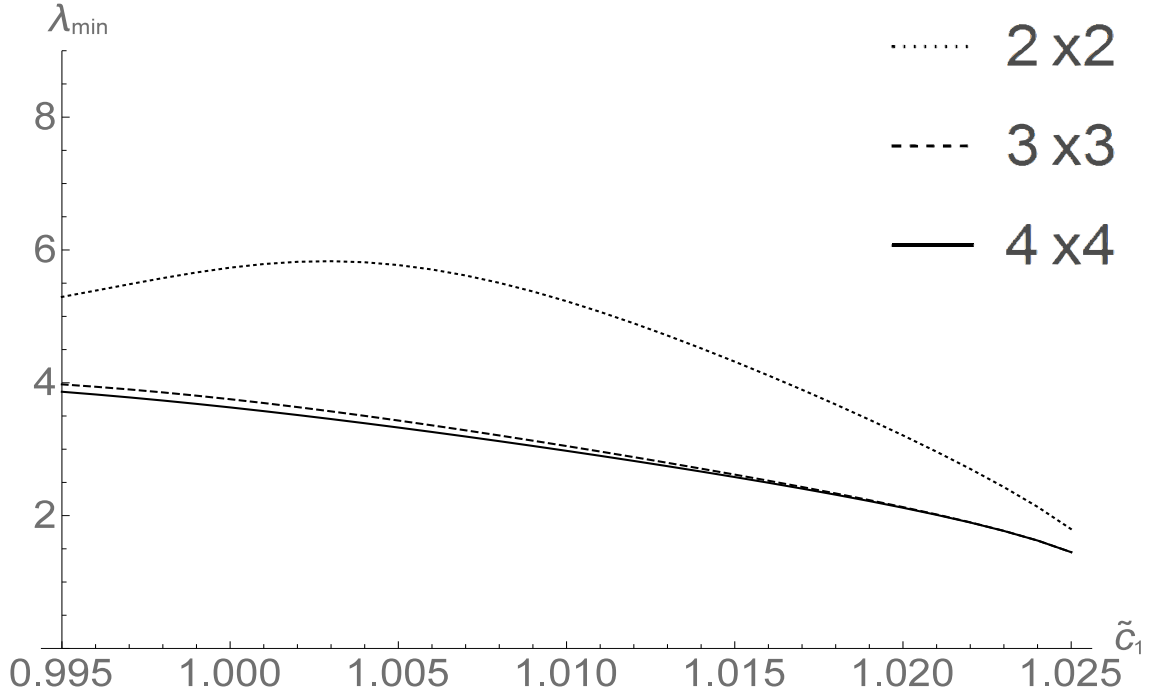


Рисунок 4.2 — Наименьшее собственное значение λ_{min} матрицы \hat{Q} для $N = 2, 3, 4$ как функция \tilde{c}_1 .

Большие значения параметра ε в области низких концентраций можно частично учесть, записав собственные значения матрицы (4.40) в виде $\lambda \equiv (1 + \varepsilon)\bar{\lambda}$ и перейдя к уравнению на собственные значения λ . Для примера можно ограничиться матрицей размера 4×4 и получить такое уравнение в форме:

$$\begin{vmatrix} \alpha^2 - \bar{\lambda} & \alpha s & \alpha s & \alpha s \\ \alpha s & 2 - \bar{\lambda} & 2s & 2s \\ \alpha s & 2s & 3 - \bar{\lambda} & 3s \\ \alpha s & 2s & 3s & 4 - \bar{\lambda} \end{vmatrix} = 0, \quad s \equiv \frac{\varepsilon}{(1 + \varepsilon)}. \quad (4.42)$$

Однако, несмотря на то, что $s < 1$ при любых концентрациях ПАВ, этот метод не устраняет значительного расхождения со спектром матрицы \hat{M}^* .

Эффективным решением проблемы оказывается процедура приближённого нахождения низших собственных значений с учётом конечного числа первых слагаемых в разложении (4.17), что соответствует обрезанию матрицы \hat{Q} . На рисунках 4.2 и 4.3 показаны зависимости минимального λ_{min} и следующего по величине λ_{next} обратных времён релаксации от концентрации \tilde{c}_1 , рассчитанные при различных обрезаниях матрицы \hat{Q} . При нахождении λ_{min} оказывается достаточным учёт матрицы размера 3×3 , расчёт с матрицей размера 4×4 практически не меняет результата. Решение соответствующего кубического уравнения даёт аналитическое выражение для λ_{min} :

$$\lambda_{min} = \frac{1+\varepsilon}{3} \left\{ \alpha^2 + 5 - 2 \left(\alpha^4 + 6\alpha^2 y^2 - 5\alpha^2 + 12y^2 + 7 \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \left[\frac{\pi}{6} + \frac{1}{3} \arccos \left(\frac{2\alpha^6 + (18y^2 - 15)\alpha^4 + (108y^3 - 117y^2 + 33)\alpha^2 + 180y^2 - 20}{2(\alpha^4 + 6\alpha^2 y^2 - 5\alpha^2 + 12y^2 + 7)^{\frac{3}{2}}} \right) \right] \right\}. \quad (4.43)$$

Для λ_{next} оказывается достаточным учёт матрицы размера 5×5 .

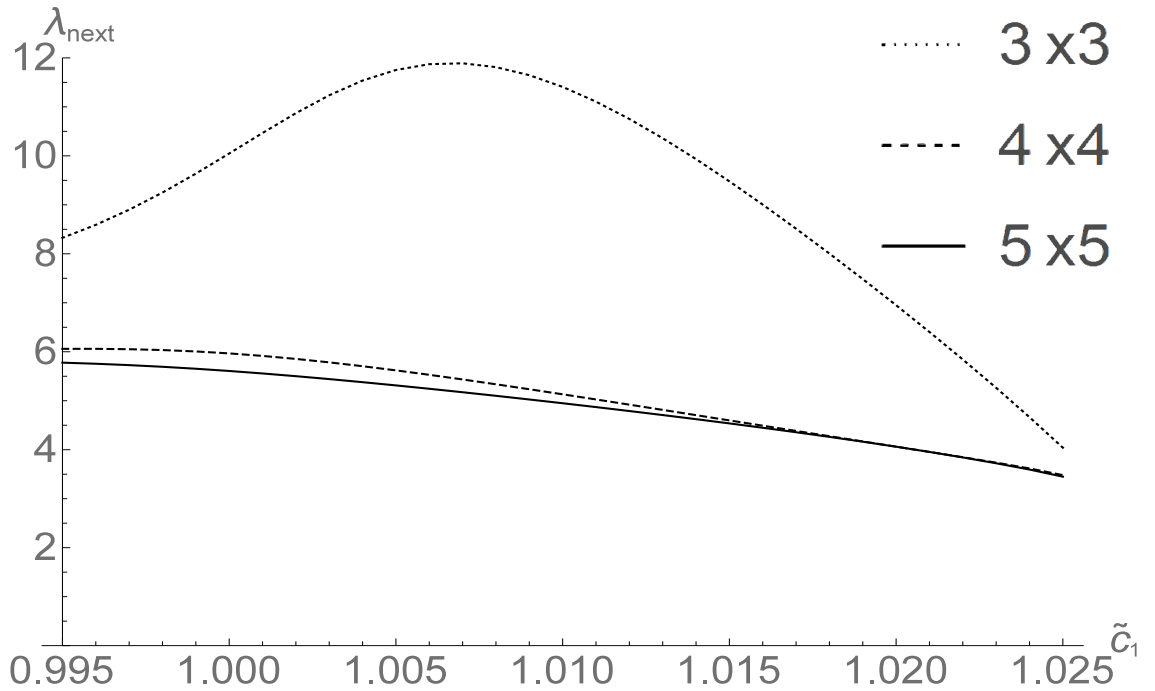


Рисунок 4.3 — Следующее за наименьшим собственное значение λ_{next} матрицы \hat{Q} для $N = 3, 4, 5$ как функция \tilde{c}_1 .

На рисунке 4.4 показано сравнение вычисленных таким способом значений λ_{min} и λ_{next} (пунктирные линии) с результатами численного расчёта по линеаризованному уравнению Беккера-Дёринга (красные линии).

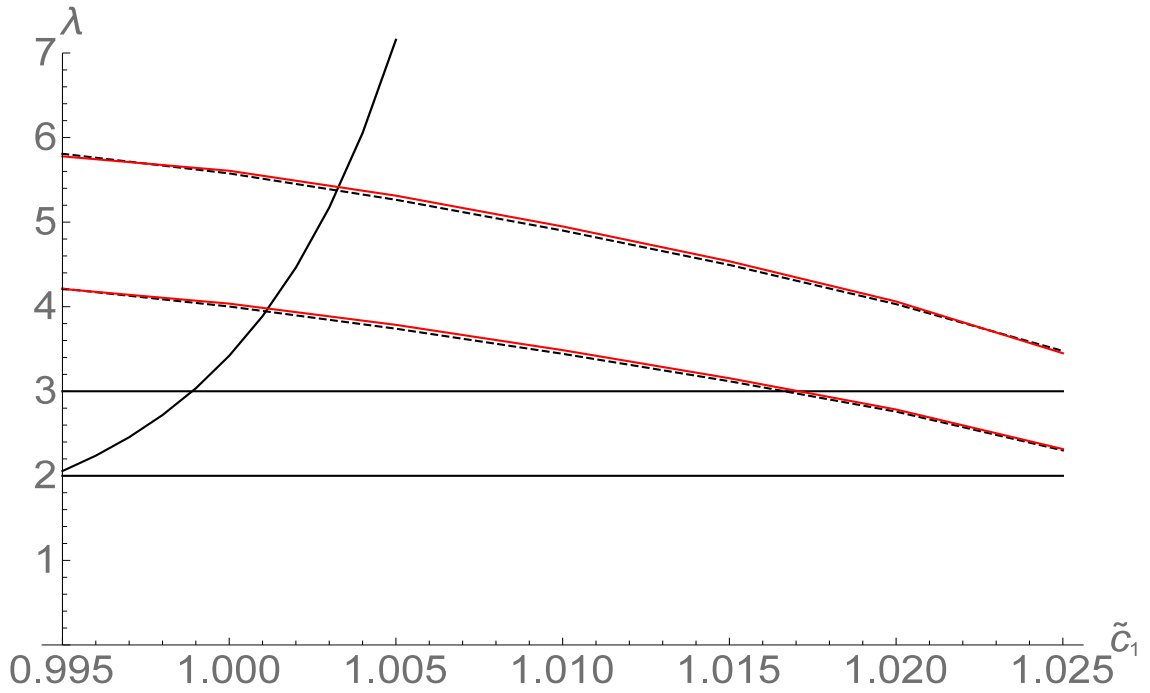


Рисунок 4.4 — Два наименьших собственных значения λ_{min} и λ_{next} при линейном приближении a_n для кусочно-заданной работы агрегации с параметрами (1.24) (пунктирные линии относятся к собственным значениям усечённой матрицы \hat{Q} при $\varepsilon > 0$, красные линии показывают собственные значения матрицы \hat{M}^*) и три наименьших собственных значения матрицы \hat{Q} при $\varepsilon = 0$ (сплошные линии) как функции \tilde{c}_1 .

Как следует из рисунка 4.4, описанная в данном разделе теория при произвольном $\varepsilon > 0$ (с линейным приближением (1.29) для коэффициентов присоединения a_n) даёт отличное согласие с численными результатами для линеаризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга. В то же время аналогичное согласие трёх наименьших собственных значений (4.41) матрицы \hat{Q} при $\varepsilon = 0$ на всём диапазоне концентраций не является удовлетворительным.

4.2.2 Сфероидальная модель коэффициентов присоединения

Можно применить приведённую в предыдущем разделе схему вычислений для более сложной и реалистичной модели коэффициентов присоединения (1.30), полученной в приложении А для модели сфероидальных агрегатов. В

терминах переменных (4.8) переход от линейной модели (1.29) к (1.30) сводится к замене в (4.19) множителя $(r + \varepsilon)$ на функцию

$$\tilde{f}(r) \equiv \frac{3 \left((1 + br)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{b \log \left(1 + br + \left((1 + br)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right)}, \quad b \equiv \frac{n_* - n_0}{n_0}. \quad (4.44)$$

В результате находим:

$$\begin{aligned} R_{k,l} &= \left(L_k, \hat{R}L_l \right) = - \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \tilde{f}(r) \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right), \\ F_k &= (F(r), L_k(r)) = \left(\tilde{f}(r), \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (4.45)$$

Поскольку $\frac{\partial L_0}{\partial r} = 0$, имеем $R_{0,l} = 0$, $F_0 = 0$, откуда, как и в предыдущем разделе, из уравнения (4.18) следует:

$$\frac{\partial B_0}{\partial \tau} = 0. \quad (4.46)$$

С учётом равенства

$$R_{k,1} = - \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \tilde{f}(r) \frac{\partial L_1(r)}{\partial r} \right) = \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \tilde{f}(r) \right) = F_k, \quad (4.47)$$

можно заметить, что величины B_1 и ξ_1 входят в уравнение на $\frac{\partial B_k}{\partial \tau}$ (которое аналогично (4.18)) в прежней комбинации $B_1 + (n_* - n_0) \xi_1$:

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = F_k [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1] + \sum_{l=2}^{\infty} R_{k,l} B_l. \quad (4.48)$$

Принимая во внимание (4.35)-(4.37), можем переписать (4.48) как

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = \alpha F_k \chi_1 + \sum_{l=2}^{\infty} R_{k,l} B_l, \quad k = 1, 2, \dots. \quad (4.49)$$

Соотношение (4.33) было получено без использования явного вида коэффициентов a_n и остаётся верным. Используя его совместно с уравнением (4.48) при $k = 1$, можно получить следующее уравнение на переменную χ_1 , определённую в (4.35):

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \tau} = \alpha^2 F_1 \chi_1 + \alpha \sum_{l=2}^{\infty} R_{1,l} B_l. \quad (4.50)$$

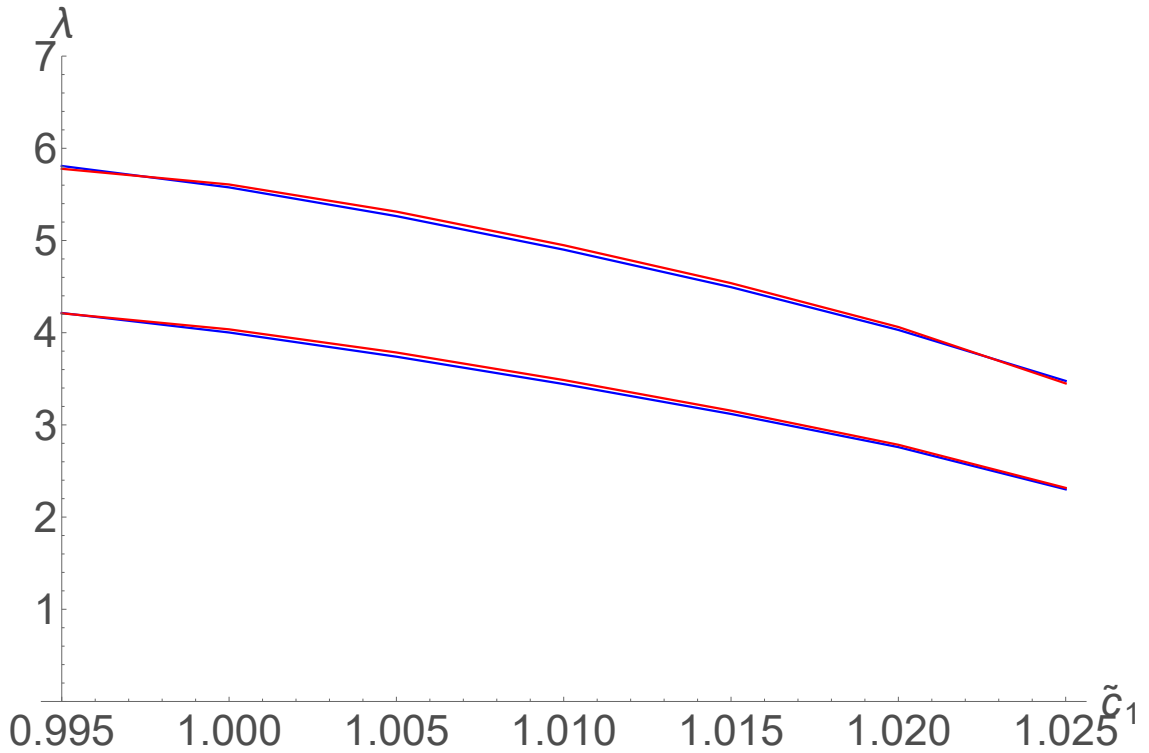


Рисунок 4.5 — Два наименьших собственных значения λ_{min} и λ_{next} как функции \tilde{c}_1 для сфероидальной модели a_n (1.30). Красные кривые построены для собственных значений матрицы \tilde{Q} , а синие кривые показывают соответствующие собственные значения для линейризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга.

Соотношения (4.49) при $k > 1$ и (4.50) образуют замкнутую систему уравнений, которую можно переписать в матричном виде в форме (4.39). Соответствующая новая матрица \tilde{Q} будет определяться выражениями (4.44) и (4.45) и будет отличаться от (4.40).

Выполненный в [9] расчёт показал, что, как и в предыдущем случае, для нахождения наименьших собственных значений матрицы \tilde{Q} достаточно использовать обрезанную матрицу $m \times m$. Скорость сходимости результатов с увеличением размерности матрицы m хуже в случае новой матрицы, но результат по-прежнему практически совпадает с прямыми вычислениями по матрице линейризованных уравнений Беккера-Дёринга с коэффициентами a_n для сфероидальных агрегатов. Для низшего собственного значения достаточным оказалось использовать $m = 10$, для следующего значения — $m = 15$. На рисунке 4.5 показаны результаты этих вычислений.

В данном разделе было показано, что аналитическое описание ступенчатой агрегации и быстрой релаксации цилиндрических мицелл в растворах

ПАВ может быть значительно улучшено с помощью специального граничного условия (обеспечивающего сохранение общего числа мицелл) и обрезания матрицы \hat{Q} . Описанный подход позволяет найти наибольшие времена быстрой релаксации как функции равновесной концентрации мономеров (или общей концентрации ПАВ) для любой модели коэффициентов присоединения для цилиндрических мицелл. Для модели, линейной по числу агрегации, характерное время быстрой релаксации было найдено аналитически. Для более реалистичной модели a_n теория была расширена как полуаналитическая. Сравнение обратного времени, рассчитанного с помощью дифференциальных операторов, и обратного времени, рассчитанного с помощью конечно-разностных кинетических уравнений Беккера-Дёринга, при одинаковых a_n показывает практически полное их совпадение. В отличие от случая сферических мицелл, описанного в главе 3, в данном подходе не возникло необходимости использовать теорию возмущений, чтобы получить отличное согласие в широком диапазоне общих концентраций ПАВ вблизи и выше ККМ. Это связано с тем, что числа агрегации для цилиндрических мицелл существенно больше, чем для сферических, поэтому замена конечных разностей на производные становится более оправданной.

Описанный выше подход легко может быть распространён на другие модели работы агрегации цилиндрических мицелл.

4.3 Введение понятия эффективного потенциала, определяющего параметры основного уравнения для спектра времён быстрой релаксации

Прежде чем переходить к расчётам спектра быстрой релаксации цилиндрических мицелл с использованием основного уравнения быстрой релаксации (3.49) необходимо ввести важное для дальнейшего разговора понятие эффективного потенциала [11], которое будет в дальнейшем использоваться не только для цилиндрических, но и для сферических агрегатов.

Полученное в главе 3 уравнение (3.49) является универсальным с точки зрения модели работы агрегации. Заложенное при его выводе приближение $\forall n : a_n = 1$ не является необходимым, можно повторить все рассуждения, используя

выражение $a_n = a_{n_0} f(r)$ для коэффициентов присоединения. Вид уравнения (3.49) не изменится, но вместо (3.23) для оператора \hat{H} получим:

$$\hat{H}[v(r)] = \frac{e^{w(r)}}{2} \hat{D}_- \left[f(r) e^{-w(r)} \hat{D}_+ \left[e^{\frac{w(r)}{2}} v(r) \right] \right], \quad (4.51)$$

а вместо (3.20) и (3.21) для величин U и $y(r)$:

$$U \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(r) e^{-w(r)} dr, \quad y(r) \equiv -e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- \left[f(r) e^{-w(r)} \right]. \quad (4.52)$$

Из вида операторов \hat{D}_- и \hat{D}_+ в (3.19) заключаем, что при $\Delta n_s \gg 1$ решение системы дифференциальных кинетических уравнений мицеллообразования (3.17), (3.18) возможно построить, используя теорию возмущений по малому параметру $\frac{1}{\Delta n_s} \ll 1$.

В главном приближении по малому параметру $\frac{1}{\Delta n_s}$ операторы $\hat{D}_+ \simeq \frac{\partial}{\partial r}$ и $\hat{D}_- \simeq -\frac{\partial}{\partial r}$, и, согласно (4.51), задачу (3.35) на собственные значения можно записать как

$$\hat{H}^{(0)} \psi_k^{(0)}(r) = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(r), \quad (4.53)$$

в которой

$$\hat{H}^{(0)} [v(r)] \simeq -\frac{\partial}{\partial r} \left(f(r) \frac{\partial}{\partial r} v(r) \right) + V(r) v(r), \quad (4.54)$$

где

$$V(r) \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left(f(r) \frac{\partial}{\partial r} w(r) \right) + \frac{1}{4} f(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} w(r) \right)^2. \quad (4.55)$$

Уравнение (4.53) имеет вид уравнения на собственные функции и собственные значения квантовой частицы переменной массы $f(r)$ в поле с потенциалом $V(r)$ (4.55). Оно остаётся справедливым как для случая сферических, так и для случая цилиндрических мицелл, но в этих различных случаях будут отличаться граничные условия, а также выражения для потенциала $V(r)$ и массы $f(r)$.

4.4 Поиск спектра быстрой релаксации при помощи эффективного потенциала на примере системы цилиндрических мицелл

Рассмотрим задачу о нахождении спектра (4.53), (4.55) для системы цилиндрических мицелл [11] в рамках кусочно-заданной модели работы агрегации

W_n (1.20) и линейной модели коэффициентов присоединения a_n (1.29). Соответствующий потенциал $V(n)$ изображён на рисунке 4.6. В области $n > n_0$,

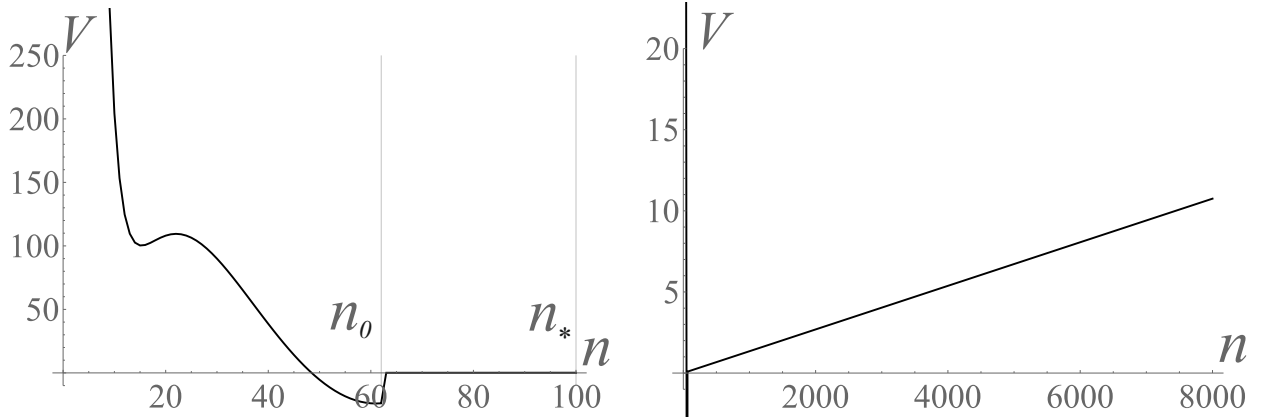


Рисунок 4.6 — Потенциал V для цилиндрических агрегатов как функция числа агрегации n в двух различных масштабах при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.01$, что соответствует $\tilde{\alpha} = 0.4$.

определяющей спектр времён быстрой релаксации, наблюдается медленный линейный рост потенциала V . Этот рост обусловлен исключительно зависимостью коэффициентов присоединения a_n от n . При $a_n = \text{const}$ потенциал $V(n) \rightarrow \text{const}$ при больших значениях чисел агрегации n , и спектр задачи становится непрерывным.

По сравнению с медленной скоростью возрастания потенциала при $n > n_0$ быстрый рост потенциала при $n < n_0$ можно моделировать потенциалом «твёрдой стенки»:

$$V(n) \simeq \infty, \quad n \leq n_0. \quad (4.56)$$

Переходя к переменным (4.8), можно записать линейную модель коэффициентов присоединения в форме:

$$a(n) = a_{n_0} (1 + \gamma r), \quad \gamma \equiv h \frac{n_* - n_0}{n_0} = \frac{1}{\varepsilon}, \quad r > 0. \quad (4.57)$$

Как следует из (1.20) и (4.8), работа агрегации в терминах переменной r в области $r > 0$ записывается в простом виде $W(r) = W_0 + r$, а потенциал V и оператор \hat{H} даются выражениями

$$V(r) = \frac{1}{4} \gamma r + \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2}, \quad (4.58)$$

$$\hat{H} = -\frac{\partial}{\partial r} \left[f(r) \frac{\partial}{\partial r} \right] + V(r). \quad (4.59)$$

Как и для сферических мицелл, основное уравнение быстрой релаксации (3.49) описывает спектр времён быстрой релаксации. При его выводе для цилиндрических мицелл вместо (3.14) скалярное произведение будет определяться как $(v, q) = \int_0^\infty v(r) \cdot q(r) dr$, в рамках которого оператор \hat{H} (3.23) является самосопряжённым за счёт условия (4.56). В уравнении (3.35) на собственные функции ставятся граничные условия $\psi_k(0) = \psi_k(\infty) = 0$. Вместо определений r (3.3) и τ (3.16) используются (4.8). Тогда для случая цилиндрических мицелл выражения для величин z_k , y_k , S^2 и $y(r)$ примут вид:

$$z_k \equiv \frac{(Sy_k)^2}{E_k}, \quad y_k = \int_0^\infty y(r) \psi_k(r) dr, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.60)$$

$$S^2 = e^{-W_0}(n_* - n_0)^3, \quad y(r) = -e^{\frac{r}{2}} \frac{\partial}{\partial r} [f(r) e^{-r}] = e^{-\frac{r}{2}}(1 + \gamma r - \gamma). \quad (4.61)$$

В соотношении (4.61) ψ_k и E_k – собственные функции и собственные значения оператора \hat{H} в (4.59). Этот оператор имеет вид оператора одномерного движения квантовой частицы с линейно растущей массой в треугольной потенциальной яме [52; 53]:

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left[(1 + \gamma r) \frac{\partial}{\partial r} \right] \psi_k(r) + \left(\frac{1}{4} \gamma r + \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} \right) \psi_k(r) = E_k \psi_k(r). \quad (4.62)$$

Для приближённого аналитического решения уравнения (4.62) существенно значение входящего в него параметра γ . Для двух предельных случаев $\gamma \ll 1$ и $\gamma \gg 1$ известно точное решение этого уравнения. В случае $\gamma \gg 1$ ($\varepsilon = \frac{1}{\gamma} \ll 1$) $1 + \gamma r \approx \gamma r$ в (4.62), и решение этого уравнения сводится к полиномам Лагерра [34]. В разделе 4.1 было показано, что теория возмущений по малому параметру ε не предоставляет достаточно хороших результатов. Это объясняется графиком зависимости этого параметра от концентрации \tilde{c}_1 , приведённом на рисунке 4.7. Как и следовало ожидать, согласно рисунку 4.7 значения (4.41) приближаются к точным с ростом концентрации, но остаются всё же довольно далёкими от них.

Небольшие значения параметра γ в широкой области концентраций дают основание для построения теории возмущений по этому параметру. Однако непосредственно положить $\gamma = 0$ в (4.62) нельзя, так как только при $\gamma > 0$ имеет место необходимое возрастание потенциала при больших r . Чтобы преодолеть это затруднение, нужно привести уравнение (4.62) к более удобному

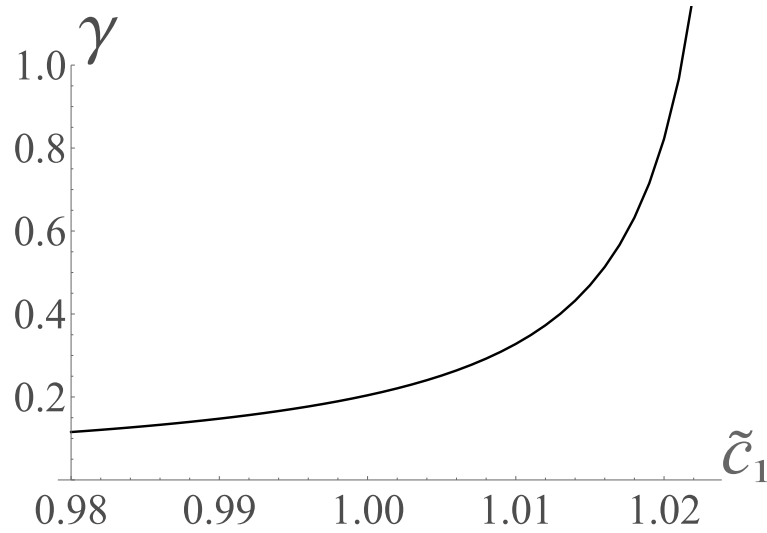


Рисунок 4.7 — Зависимость параметра γ от равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 .

виду. Переносим $\frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2}$ в правую часть, деля обе части на $(\frac{\gamma}{4})^{\frac{2}{3}}$ и вводя $x \equiv (\frac{\gamma}{4})^{\frac{1}{3}}r$, можно получить:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(1 + (2\gamma)^{\frac{2}{3}} x \right) \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi_k(x) + x \psi_k(x) = \bar{E}_k \psi_k(x), \quad (4.63)$$

где

$$\bar{E}_k \equiv \frac{E_k - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{2}}{\gamma^{\frac{2}{3}}}. \quad (4.64)$$

Полагая $\gamma = 0$ в (4.63), получаем уравнение

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_k(x) + x \psi_k(x) = \bar{E}_k \psi_k(x), \quad (4.65)$$

которое имеет точное решение [53] со следующими собственными функциями и собственными значениями:

$$\psi_k(x) = \Phi(x - \zeta_k), \quad \bar{E}_k = \zeta_k. \quad (4.66)$$

Здесь $\Phi(x)$ — функция Эйри, $(-\zeta_k)$ — корни этой функции: $\zeta_1 = 2.338$, $\zeta_2 = 4.088$, $\zeta_3 = 5.5206$, $\zeta_4 = 6.787$, $\zeta_5 = 7.944$, \dots . Первая $\psi_1(x) = \Phi(x - \zeta_1)$ и вторая $\psi_2(x) = \Phi(x - \zeta_2)$ собственные функции приведены на рисунке 4.8. Из определений (4.64) и $x = (\frac{\gamma}{4})^{\frac{1}{3}}r$ следует:

$$E_k \simeq \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} + \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \zeta_k, \quad \psi_k(r) = \Phi_k \left(\left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{1}{3}} r - \zeta_k \right). \quad (4.67)$$

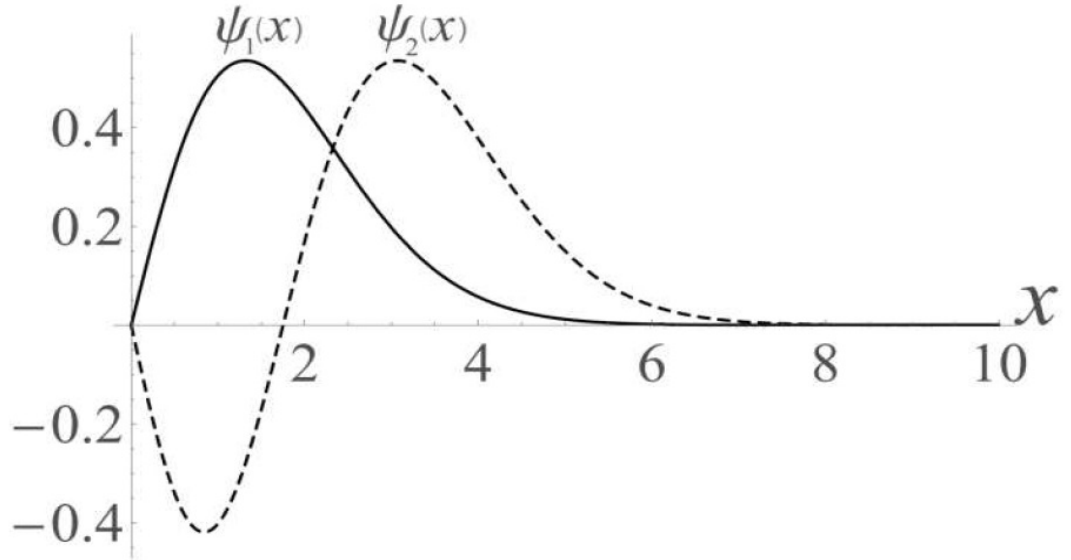


Рисунок 4.8 — Первая $\psi_1(x) = \Phi(x - \zeta_1)$ и вторая $\psi_2(x) = \Phi(x - \zeta_2)$ собственные функции оператора \hat{H} как функции переменной x .

Заметим, что приравнивание γ к нулю в уравнении (4.63) не означает пренебрежения зависимостью коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n . Как видно из выражения для переменной $x = \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{1}{3}} r$, пренебрежение слагаемым $(2\gamma)^{\frac{2}{3}} x$ в (4.63) требует $x \ll (2\gamma)^{-\frac{2}{3}}$ или же $r \ll \gamma^{-1}$. С учётом определений (4.8) и (4.57), $\gamma r = \frac{n-n_0}{3n_0}$ не является функцией концентрации \tilde{c}_1 , и сильное неравенство $r \ll \gamma^{-1}$ преобразуется в $n - n_0 \ll 3n_0$, которое может быть выполнено с достаточной силой. Как видно из рисунка 4.8, функция $\psi_1(x)$ локализована на $0 \leq x \leq 5$, а неравенство $x \ll (2\gamma)^{-\frac{2}{3}}$ выполняется при $\gamma \leq 0.06$. Для рассмотрения диапазона $0.06 \leq \gamma \leq 0.2$ необходимо построить теорию возмущений.

Для учёта оператора $-(2\gamma)^{\frac{2}{3}} \frac{\partial}{\partial x} x \frac{\partial}{\partial x}$ в левой части (4.63) при $\gamma \ll 1$ можно использовать теорию возмущений и получить для поправки к собственным значениям $\bar{E}_k^{(1)} \equiv \zeta_k - \bar{E}_k$ следующее выражение:

$$\bar{E}_k^{(1)} = -(2\gamma)^{\frac{2}{3}} \frac{(\Phi_k, \frac{\partial}{\partial x} (x \frac{\partial}{\partial x} \Phi_k))}{(\Phi_k, \Phi_k)} = (2\gamma)^{\frac{2}{3}} \frac{\int_0^{\infty} x \left(\frac{\partial}{\partial x} \Phi_k(x)\right)^2 dx}{\int_0^{\infty} (\Phi_k(x))^2 dx}. \quad (4.68)$$

Подстановка уточнённого значения $\bar{E}_k = \zeta_k + \bar{E}_k^{(1)}$ в (4.64) даёт

$$E_k \simeq \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} + \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\zeta_k + \bar{E}_k^{(1)}\right). \quad (4.69)$$

С использованием функций (4.66) были вычислены величины z_k (4.60). Они оказались быстро убывающими с увеличением номера k , поэтому при нахождении наименьших корней уравнения (4.62) достаточно было ограничиваться небольшим числом членов ряда. Для наименьшего корня оказалось достаточным оставить два слагаемых, для следующего — три и так далее. На рисунке 4.9 показана зависимость от концентрации полученных таким образом четырёх наименьших обратных времён быстрой релаксации. Аналитическое решение для наименьшего собственного значения практически совпадает с точным на всей рассмотренной области концентраций: от ККМ до концентрации $\tilde{c}_1 = 1.023$, при которой степень мицеллизации составляет $\tilde{\alpha} = 0.91$. Согласие для более следующих времён несколько ухудшается. Выражение для наиболее интересного, наименьшего собственного значения записано в явном виде в (3.63).

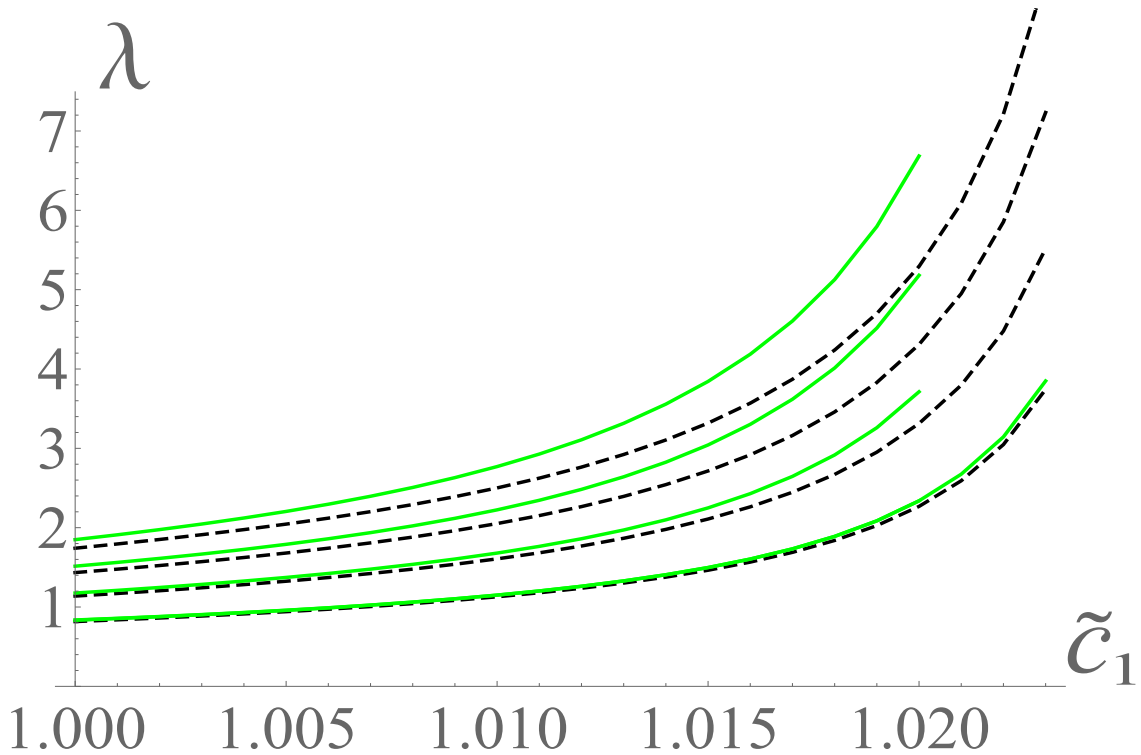


Рисунок 4.9 — Обратные времена релаксации для цилиндрических агрегатов как функции концентрации мономеров \tilde{c}_1 : аналитические результаты (сплошные зелёные линии) и точные численные ответы (пунктирные линии).

Таким образом, в данном разделе описан альтернативный метод решения линеаризованного уравнения Беккера-Дёринга для цилиндрических мицелл при помощи теории возмущений, основанный на точно решаемой краевой задаче в главном приближении. Предлагается точное решение кинетического

уравнения для цилиндрических мицелл на основе сведения исходной задачи к уравнению (4.65) для функции Эйри. Высокая степень согласия результатов для наименьшего обратного времени быстрой релаксации с точными значениями была продемонстрирована на всём диапазоне рассматриваемых концентраций.

Глава 5. Применение метода эффективного потенциала для расчёта спектра времён быстрой релаксации без использования приближений для работы агрегации и коэффициентов присоединения

5.1 Сферические агрегаты

В данном разделе предложен метод решения основного уравнения быстрой релаксации (3.49), позволяющий свести процедуру нахождения спектра времён релаксации мицеллярных систем к подходу, в котором численно решается задача Штурма-Лиувилля для линейного оператора, определяемого аналитическим заданием работы агрегации и коэффициентов присоединения мономеров ПАВ к агрегатам. Такой подход не привязан к аппроксимации работы агрегации в окрестности минимума работы агрегации. Необходимые для решения (3.49) собственные функции $\psi_k(r)$ и собственные значения E_k определяются решениями уравнения (4.53) с граничными условиями $\psi_k(-\infty) = \psi_k(\infty) = 0$.

В рамках этого метода уже главное приближение по $\frac{1}{\Delta n_s} \ll 1$ даёт достаточно полный учёт специфики работы агрегации для каждой конкретной мицеллярной модели. В подразделе 5.1.2 приведён расчёт поправок первого порядка к главному приближению, значительно улучшающий согласие с точными значениями.

Приведённый подход является достаточно универсальным и позволяет провести анализ спектра быстрой релаксации в системах с различными видами мицеллярных агрегатов, при этом он заметно быстрее, чем расчёт спектра по матрице \hat{M} (2.4), описанный в главе 2.

5.1.1 Эффективный потенциал в квазикапельной модели сферических агрегатов

В качестве примера имеет смысл рассмотреть квазикапельную модель работы агрегации (1.17), для которой было получено наихудшее согласие анали-

тических предсказаний времён быстрой релаксации с результатами численных расчётов. Как и ранее, будем использовать предположение $f(r) \equiv 1$. Рассмотрим потенциал (4.55), получающийся для случая квазикапельной модели сферических мицелл, график которого приведён на рисунке 5.1.

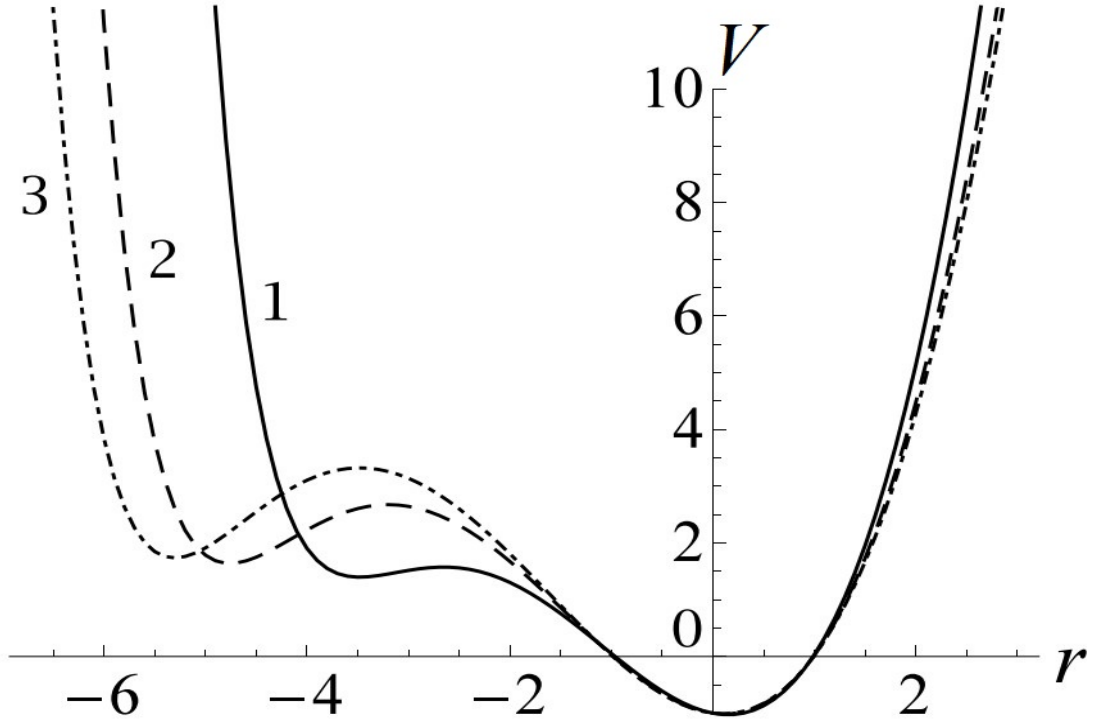


Рисунок 5.1 — Потенциал $V(r)$ в квазикапельной модели как функция r при трёх значениях степени мицеллизации: 1 — при $\tilde{\alpha} = 0.0001$, 2 — при $\tilde{\alpha} = 0.1$ (ККМ), 3 — при $\tilde{\alpha} = 0.8$.

Рисунок 5.1 показывает зависимость потенциала V от переменной r при трёх концентрациях мономеров ПАВ, охватывающих весь диапазон значений степени мицеллизации. Как видно из этого рисунка, потенциал $V(r)$ имеет два минимума при заданной концентрации мономеров ПАВ и соответствующей степени мицеллизации. Положения этих минимумов на оси r отличается от положений максимума и минимума работы на рисунке 1.17. При увеличении степени мицеллизации левый и правый минимумы на кривой (1) для $V(r)$ расходятся. При этом величина левого минимума растёт, а положение и величина правого минимума потенциала $V(r)$ практически не зависят от степени мицеллизации. Ниже ККМ левый минимум и максимум потенциала сливаются в точку перегиба.

Использованным ранее аппроксимациям работы агрегации соответствуют аппроксимации потенциала $V(n)$. В частности, (3.3) приводит к квадратичной

аппроксимации потенциала. Согласие потенциала с его квадратичной и кубической аппроксимациями приведено на рисунке 5.2.

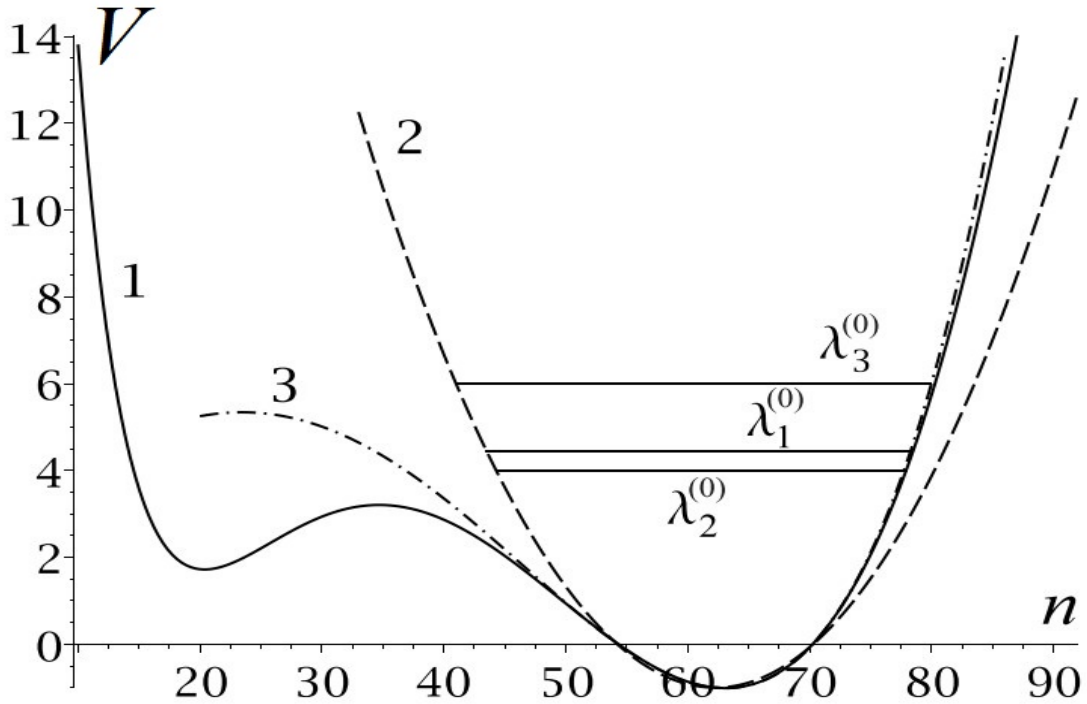


Рисунок 5.2 — Зависимость потенциала $V(n)$ в квазикапельной модели от числа агрегации n при полной работе агрегации (кривая 1), её квадратичной (кривая 2) и кубической (кривая 3) аппроксимациях в окрестности минимума работы. График построен при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.07$, что соответствует степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.69$. Прямыми линиями показаны три минимальных обратных времени быстрой релаксации при квадратичной аппроксимации $W(r)$ в выражении для потенциала.

Кривая (1) на рисунке 5.2 построена по полной работе агрегации W_n в квазикапельной модели при $\tilde{c}_1 = 1.07$. Кривые (2) и (3) построены при квадратичной и кубической аппроксимациях работы агрегации W_n , привязанных к точке минимума работы агрегации. Из рисунка видно, что ни одно из собственных значений $\lambda_k^{(0)}$ (3.67) не попадает в область, где квадратичная аппроксимация потенциала является удовлетворительной, причём ситуация ухудшается с ростом номера k . Это объясняет наблюдавшийся в работе [31] рост с увеличением k отклонений величин $\lambda_k^{(0)}$ от точных значений, полученных при численных расчётах собственных значений матрицы \hat{M} в (2.3). Учтенные в [8] поправки приводят к хорошему описанию потенциала $V(r)$ в области $r > 0$,

но лишь частично улучшают ситуацию при $r < 0$, поэтому их учёт даёт лишь незначительное улучшение согласия с точными значениями.

Метод эффективного потенциала позволяет полностью учитывать вид работы агрегации и коэффициентов присоединения. Решение задачи (4.53) при потенциале, построенном согласно (4.55) по полной работе агрегации W_n для квазикапельной модели, определённой соотношениями 1.17, было найдено численно по методу Рунге-Кутты при $\tilde{c} = 1.058$. Как следует из рисунка (5.1), полный потенциал $V(r)$ быстро возрастает при $|r| \rightarrow \infty$, поэтому при решении уравнения (4.53) использовались граничные условия $\psi_k(-\infty) = \psi_k(\infty) = 0$. С учётом неоднозначности в нормировке решения однородного уравнения (4.53) решение искалось с начальными условиями $\psi_k(0) = 1$ и $\left. \frac{\partial \psi_k}{\partial r} \right|_{r=0} = b$. Параметр b и собственное значение E_k выбирались так, чтобы удовлетворить граничным условиям, а затем полученное решение нормировалось условием $(\psi_k, \psi_k) = 1$.

Вычисленные собственные значения E_k оказались меньшими, чем значения $E_k^{(0)} = 2k$, полученные при квадратичной аппроксимации работы агрегации W_n , что объясняется большей эффективной полушириной полного потенциала $V(r)$ относительно полуширины в окрестности второго минимума. Приведём в качестве примера найденные значения E_k при концентрации мономеров ПАВ $\tilde{c}_1 = 1.058$ (степень мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.523$), указывая в скобках отношение $\frac{2k}{E_k}$: $E_1 = 1.875$ (1.07), $E_2 = 2.893$ (1.38), $E_3 = 3.579$ (1.67), $E_4 = 4.823$ (1.66), $E_5 = 5.947$ (1.66).

Сравнение рассчитанных численно собственных функций $\psi_k(r)$ с функциями $\psi_k^{(0)}(r) = e^{-\frac{r^2}{2}} H_k(r)$ (3.57) при квадратичной аппроксимации $w(r)$ в (4.55) показало, что, как и ожидалось, наиболее близки функции $\psi_1(r)$ и $\psi_1^{(0)}(r)$, которые приведены на рисунке 5.3.

5.1.2 Расчёт главного приближения и первой поправки при переходе к непрерывному описанию при точном учёте работы агрегации

Рассмотрим реализацию предлагаемого подхода к описанию быстрой релаксации в мицеллярных системах при учёте слагаемых главного и первого порядка малости по параметру $\frac{1}{\Delta n_s}$. Согласно (4.51), учёт вторых слагаемых в

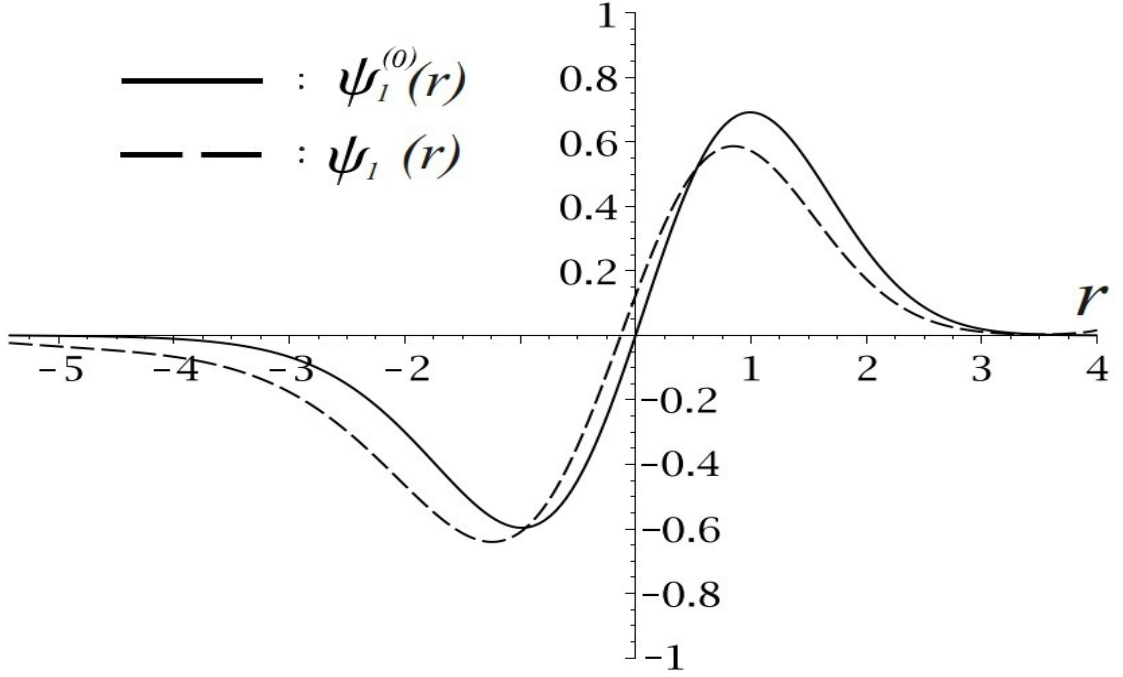


Рисунок 5.3 — Сравнение собственных функций $\psi_1^{(0)}(r)$ и $\psi_1(r)$ в квазикапельной модели. График получен при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.07$, что соответствует $\tilde{\alpha} = 0.69$.

операторах \hat{D}_- и \hat{D}_+ даёт следующую поправку $\hat{H}^{(1)}$ к оператору $\hat{H}^{(0)}$ (4.54):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad \hat{H}^{(1)} \equiv \frac{1}{2\Delta n_s} \left(\frac{1}{4} \left(\frac{\partial w}{\partial r} \right)^3 - \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right). \quad (5.1)$$

Отметим, что операторы $\hat{H}^{(0)}$ (4.54) и $\hat{H}^{(1)}$ (5.1) переходят в использованные при построении теории возмущений в разделе 3.4 операторы (3.53), (3.54) при квадратичной аппроксимации работы агрегации. В рассматриваемой в данном разделе теории возмущений отсутствуют поправки, пропорциональные ε_3 и ε_4 (3.54), (3.56), поскольку для работы агрегации теория возмущений не используется.

Поправки первого порядка $\psi_k^{(1)}$ и $E_k^{(1)}$ на собственные функции и собственные значения (3.35) выражаются через матричные элементы $H_{j,k}^{(1)} \equiv \left(\psi_j^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_k^{(0)} \right)$ оператора $\hat{H}^{(1)}$:

$$E_k^{(1)} = H_{k,k}^{(1)}, \quad \psi_k^{(1)} = \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}. \quad (5.2)$$

Интегрированием по частям одной из производных $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$ выражение для матричных элементов $H_{j,k}^{(1)}$ приводится к явно симметричному виду:

$$H_{j,k}^{(1)} = \frac{1}{2\Delta n_s} \left[\left(\psi_j^{(0)}, \left(\frac{1}{4} \left(\frac{\partial w}{\partial r} \right)^3 - \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right) \psi_k^{(0)} \right) + \left(\frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} \psi_j^{(0)}, \frac{\partial}{\partial r} \psi_k^{(0)} \right) \right]. \quad (5.3)$$

При численном решении уравнения (4.53) методом Рунге-Кутты, описанным в предыдущем подразделе, были найдены не только собственные значения $E_k^{(0)}$, собственные функции $\psi_k^{(0)}$, но также и производные $\frac{\partial}{\partial r} \psi_k^{(0)}$, что позволило вычислить матричные элементы (5.3), определяющие поправки (5.2).

Чтобы воспользоваться основным уравнением быстрой релаксации (3.49) и найти спектр времён быстрой релаксации для мицеллярной системы, нужно определить величины y_k . Согласно (3.38) и (5.2), в первом порядке теории возмущений имеем:

$$y_k = y_k^{(0)} + y_k^{(1)}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.4)$$

где

$$y_k^{(0)} \equiv \left(y, \psi_k^{(0)} \right), \quad (5.5)$$

$$y_k^{(1)} \equiv \left(y, \psi_k^{(1)} \right) = \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} y_j^{(0)}. \quad (5.6)$$

Выражения для величин $y_k^{(0)}$ и $y_k^{(1)}$ позволяют решить уравнение (3.49) и найти спектр быстрой релаксации.

В [10] были проведены соответствующие численные расчёты для квазикапельной мицеллярной модели и при $f(r) \equiv 1$ для нескольких концентраций мономеров. В отличие от случая квадратичной аппроксимации $w(r)$ в (4.55), в случае полного потенциала $V(r)$ не только величина y_1 в уравнении (3.49) оказывается не равной нулю, но и все y_k с $k > 1$. Тем не менее, рассчитанные по ним при помощи определения (3.61) величины z_k с $k > 1$ оказываются малыми и быстро убывающими с ростом k . В качестве примера можно привести набор z_k при концентрации $\tilde{c}_1 = 1.058$: $z_1 = 1.191$, $z_2 = 0.0281$, $z_3 = 0.0373$, $z_4 = 0.00248$, $z_5 = 0.000128$. Такое убывание позволяет ограничиться при вычислениях конечным числом слагаемых в сумме в (3.49).

Численные расчёты обратных времён релаксации λ_k при помощи уравнения (3.49) были проведены для трёх концентраций мономеров ПАВ: $\tilde{c}_1 = 1.04$ (степень мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.280$), $\tilde{c}_1 = 1.058$ ($\tilde{\alpha} = 0.523$) и $\tilde{c}_1 = 1.07$

($\tilde{\alpha} = 0.686$). В основном уравнении быстрой релаксации (3.49) учитывались 5 первых слагаемых суммы, что позволило определить 5 наименьших значений λ_k . Эти значения, полученные в главном и первом приближениях предложенной выше схемы теории возмущений, обратные времена быстрой релаксации, полученные для квазикапельной модели с помощью численных расчётов собственных значений матрицы \hat{M} в (2.3) ("точные" значения) при тех же параметрах модели, и времена, найденные способом, описанным в разделе 3.4, приведены в таблицах 1-3. Процентами указано относительное отклонение результатов от точных значений.

Собственные значения	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Точные	2.058	2.573	3.419	4.635	6.070
В главном порядке	2.273 (10.4%)	2.844 (10.5%)	3.603 (5.4%)	4.855 (4.7%)	6.234 (2.7%)
В первом порядке	2.128 (3.4%)	2.474 (3.8%)	3.390 (0.8%)	4.540 (2.0%)	5.980 (1.5%)
Согласно 3.4	2.194 (6.6%)	3.310 (28.6%)	4.291 (25.5%)	4.961 (7.0%)	5.252 (13.5%)

Таблица 1 — Значения λ_k ($k = 1, 2, \dots, 5$) при $\tilde{c}_1 = 1.04$.

Собственные значения	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Точные	2.397	2.803	3.538	4.593	5.947
В главном порядке	2.785 (16.2%)	3.118 (11.2%)	3.698 (4.5%)	4.828 (5.1%)	6.148 (3.4%)
В первом порядке	2.387 (0.4%)	2.855 (1.8%)	3.546 (0.2%)	4.483 (2.4%)	5.851 (1.6%)
Согласно 3.4	2.714 (13.2%)	3.631 (29.5%)	4.364 (23.3%)	4.092 (10.9%)	5.457 (8.2%)

Таблица 2 — Значения λ_k ($k = 1, 2, \dots, 5$) при $\tilde{c}_1 = 1.058$.

Собственные значения	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Точные	2.521	3.073	4.035	4.704	6.099
В главном порядке	2.906 (15.2%)	3.455 (12.4%)	4.475 (10.9%)	4.846 (3.0%)	6.100 (0.01%)
В первом порядке	2.447 (2.9%)	3.139 (2.1%)	4.210 (4.3%)	4.632 (1.5%)	5.777 (5.3%)
Согласно 3.4	2.991 (18.6%)	4.409 (43.5%)	4.583 (13.6%)	5.171 (9.9%)	5.580 (8.5%)

Таблица 3 — Значения λ_k ($k = 1, 2, \dots, 5$) при $\tilde{c}_1 = 1.07$.

Как видно из таблиц 1-3, предлагаемая схема теории возмущений позволяет весьма существенно снизить погрешность определения обратных времён, в ряде случаев вплоть до почти двух порядков по величине. При этом порядок погрешности не меняется при очень заметном изменении степени мицеллизации

раствора и сохраняется примерно одинаковым для всех рассмотренных обратных времён быстрой релаксации. Тем не менее, главное приближение тоже даёт хороший результат, равномерный относительно степени мицеллизации и номера k собственного значения λ_k .

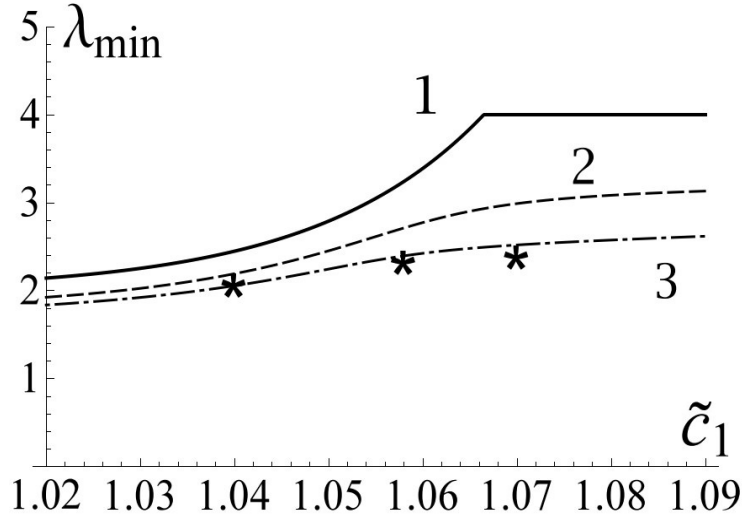


Рисунок 5.4 — Обратное время быстрой релаксации λ_{min} в квазикапельной модели мицелл как функция концентрации мономеров \tilde{c}_1 .

На рисунке 5.4 показана зависимость от концентрации \tilde{c}_1 обратного времени быстрой релаксации λ_{min} . Сплошная кривая (1) показывает значения (3.66), полученные при квадратичной аппроксимации работы агрегации, штриховая кривая (2) – результаты расчётов по основному уравнению быстрой релаксации (3.49), штрих-пунктирная кривая (3) – точные значения (результат вычисления спектра матрицы \hat{M} в (2.3)). Символами ”*” показаны результаты, полученные методом, описанным в данной главе, и видно, что они весьма хорошо согласуются с точными значениями.

Таким образом, предложенный в главе 3 подход был модифицирован таким образом, чтобы стало возможным его использование без привязки к аппроксимации работы агрегации в окрестности минимума, причём уже первое приближение давало бы достаточно полный учёт специфики работы агрегации для каждой конкретной мицеллярной модели. Этот модифицированный подход позволяет существенно повысить точность расчёта времён релаксации и универсальность анализа быстрой релаксации в системах с различными типами мицелл и молекулярных агрегатов.

5.2 Цилиндрические агрегаты

Описанный в предыдущем разделе метод вычисления времён быстрой релаксации также возможно применить [11] и к системе цилиндрических агрегатов. Используя в качестве модели работы агрегации W_n выражение (1.20), рассмотрим для коэффициентов присоединения a_n как линейную модель (1.29), так и более сложную сфероцилиндрическую (1.32).

Для численного интегрирования уравнения (4.62) можно использовать подход, предложенный в [9]. При таком подходе дифференциальное уравнение второго порядка $-\frac{\partial}{\partial r} \left[(1 + \gamma r) \frac{\partial}{\partial r} \right] \psi_k(r) + \left(\frac{1}{4} \gamma r + \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} - E \right) \psi_k(r) = 0$ численно решалось методом Рунге-Кутты с граничными условиями $\psi_k(0) = \psi_k(\infty) = 0$ и $\frac{\partial \psi_k}{\partial r} \Big|_{r=0} = b$. Произвольность выбора b во втором условии устранялась последующей нормировкой решения. Подбирались значения $E = E_k$, при которых решение затухало на бесконечности, что и определило спектр собственных значений E_k . На основе найденных собственных значений и собственных функций были вычислены величины z_k (4.60). Эти величины оказались быстро убывающими с ростом номера k , поэтому для нахождения наименьших корней уравнения (3.49) было достаточно учёта нескольких первых членов суммы.

Описанный алгоритм позволил найти численное решение уравнения (4.59) как для простой (1.29), так и для более сложной модели (1.32) коэффициентов присоединения. Отметим, что в последнем случае γr в уравнении (4.62) заменяется на более сложную функцию r , а само уравнение несколько видоизменяется.

На рисунке 5.5 приведено сравнение вычисленных таким методом обратных времён релаксации с точными значениями, полученными при помощи матрицы \hat{M} в выражении (2.3) для двух моделей коэффициентов присоединения. Пунктирными линиями на рисунке 5.5 показаны точные значения – собственные значения матрицы \hat{M} (умноженные на $\frac{(n_* - n_0)^2}{a_{n_0} \tilde{c}_1}$ с целью учёта перехода от t к τ), а символами ” * ” показаны значения, полученные на основе метода Рунге-Кутты. Обе модели демонстрируют качественно похожую зависимость обратных времён релаксации от концентрации мономеров, а найденные в рамках данной главы решения хорошо согласуются с точными для всех приведённых времён релаксации при различных значениях концентрации.

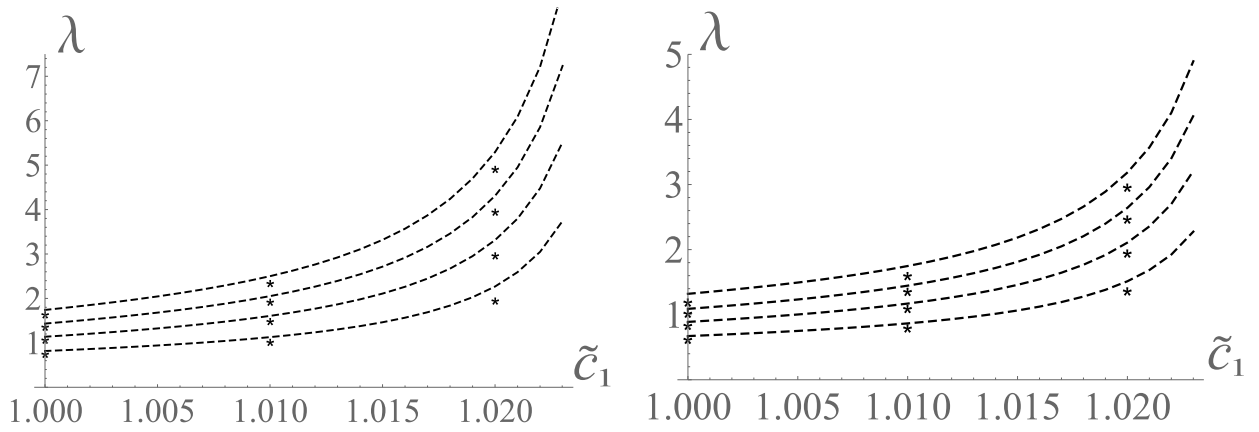


Рисунок 5.5 — Обратные времена быстрой релаксации для цилиндрических агрегатов как функции концентрации мономеров \tilde{c}_1 при численном решении с линейной (левый график) и сфероцилиндрической (правый график) моделью коэффициентов присоединения a_n .

Предложенный в данной главе альтернативный подход к решению основного уравнения быстрой релаксации (3.49) показывает хорошее согласие с точными значениями спектра быстрой релаксации как для сферических, так и для цилиндрических агрегатов, являясь при этом значительно менее ресурсоёмким. Простота учёта различных моделей работы агрегации W_n и коэффициентов присоединения a_n и является основным достоинством описанного подхода.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. На основе минимизации работы агрегации по параметрам формы сфероцилиндрической мицеллы получена модель работы, описывающая гладкий переход от сферических к цилиндрическим агрегатам. Для коэффициентов присоединения цилиндрических агрегатов получено аналитическое решение для сфероидальной модели и приближённое для сфероцилиндрической.
2. Найдено решение линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга в виде разложения по собственным векторам оператора эволюции. В полученном решении выделены стадии сверхбыстрой, быстрой и медленной релаксации и на основе анализа собственных векторов определены соответствующие этим стадиям времена релаксации.
3. Выведено основное уравнение быстрой релаксации, позволяющее найти времена релаксации для мицеллярной системы с произвольными моделями работы агрегации и коэффициентов присоединения при помощи теории возмущений.
4. Основное уравнение быстрой релаксации успешно применено в аналитических и полуаналитических расчётах спектра быстрой релаксации для систем сферических и цилиндрических агрегатов с различными моделями коэффициентов присоединения. С его помощью получены результаты, хорошо согласующиеся с предсказаниями, полученными при численном решении уравнений Беккера-Дёринга.

Дальнейшее развитие приведённых результатов состоит в применении описанной теории к другим мицеллярным системам.

В заключение автор выражает благодарность и глубокую признательность Аджемяну Л. Ц. за научное руководство, продуктивную совместную работу, ценные советы и содействие на протяжении всех лет обучения, а также Щёкину А. К. за неоценимый вклад в работы, которые легли в основу данной диссертации.

Отдельную благодарность автор выражает своей бесконечно терпеливой жене Орешонок В. Л. за понимание, поддержку и помощь в вычитке и корректуре текста диссертации.

Список литературы

1. *Zana Raoul*. Dynamics of Surfactant Self-assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. — CRC press, 2005. — 537 pp.
2. *Rosen Milton, Kunjappu Joy*. Surfactants and Interfacial Phenomena. — Wiley, 2012. — 600 pp.
3. *Adzhemyan Ludmila, Kim Tatyana, Shchekin Alexander*. The stage of ultrafast relaxation in micellar surfactant solutions // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2018. — Vol. 80. — Pp. 243–247.
4. *Aniansson E.A. Gunner*. Theory of micelle formation kinetics // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1978. — Vol. 82. — P. 981–988.
5. Nucleation Theory and Application: chapter 9 (Nucleation in Micellization Processes) / Alexander Shchekin, Fedor Kuni, Alexander Grinin, Anatoly Rusanov. — Wiley, 2005. — 314–374 pp.
6. *Kshevetskiy Mikhail, Shchekin Alexander*. Nonlinear kinetics of fast relaxation in solutions with short and lengthy micelles // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 131. — P. 074114.
7. *Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander, Babintsev Ilya*. The “fine structure” of the slow micellar relaxation mode and the aggregation rates in the range between a potential hump and well in the work of aggregation // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2017. — Vol. 79. — Pp. 295–302.
8. Analytical description of molecular mechanism of fast relaxation of spherical micelles with the extended Becker–Döring differential equation / Loran Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Ilya Babintsev, Alexander Shchekin // *Journal of Molecular Liquids*. — 2019. — Vol. 284. — Pp. 725–734.
9. Improved kinetic description of fast relaxation of cylindrical micelles / Loran Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Ilya Babintsev, Alexander Shchekin // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2019. — Vol. 518. — Pp. 299–311.

10. *Eroshkin Yuriy, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. A General Approach to Describing Fast Relaxation with Regard to Specific Features of Micellar Models // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2020. — Vol. 82. — Pp. 513–521.
11. *Adzhemyan Loran, Eroshkin Yuriy, Shchekin Alexander*. Localization and transformation of physically significant modes in relaxation of ensembles of spherical and cylindrical micelles // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2021. — Vol. 572. — P. 125912.
12. Molecular Dynamics of Decane Solubilization and Diffusion of Aggregates Consisting of Surfactant and Decane Molecules in Aqueous Solutions / Nikolai Volkov, Yuriy Eroshkin, Alexander Shchekin et al. // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2021. — Vol. 83. — Pp. 406–417.
13. A Numerical Description of Fast Relaxation in Micellar Solutions on the Basis of the Spherocylinder Model / Ludmila Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Tatyana Kim, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2019. — Vol. 81. — Pp. 205–210.
14. Work of formation of direct and inverse micelle as a function of aggregation number / Alexander Shchekin, Loran Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Nikolai Volkov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2022. — Vol. 84. — Pp. 109–119.
15. *Nagarajan Ramkumar, Ruckenstein Eli*. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach // *Langmuir*. — 1991. — Vol. 7. — P. 2934.
16. *Rusanov Anatoly, Kuni Fedor, Shchekin Alexander*. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 1. General aspects // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2000. — Vol. 62. — Pp. 167–171.
17. System of relaxation equations for materially isolated surfactant solution containing spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2005. — Vol. 67. — Pp. 32–40.

18. Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions in the absence of activation barrier between spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2005. — Vol. 67. — Pp. 146–158.
19. Zhang Xiaokun, Arce Nunez Jorge, Kindt James. Derivation of micelle size-dependent free energies of aggregation for octyl phosphocholine from molecular dynamics simulation // *Fluid Phase Equilibria*. — 2019. — Vol. 485. — Pp. 83–93.
20. Aniansson E.A. Gunner, Wall S.N. Kinetics of step-wise micelle association // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1974. — Vol. 78. — Pp. 1024–1030.
21. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // *Annalen der Physik*. — 1935. — Vol. 416. — Pp. 719–752.
22. Blankschtein Daniel, Thurston George, Benedek George. Phenomenological theory of equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solutions // *The Journal of Chemical Physics*. — 1986. — Vol. 85. — P. 7268.
23. Tanford Charles. Theory of micelle Formation in aqueous solutions // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1974. — Vol. 78. — Pp. 2469–2479.
24. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate / Anatoly Rusanov, Fedor Kuni, Alexander Grinin, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2002. — Vol. 64. — Pp. 605–615.
25. Nanostructural models of micelles and primicellar aggregates / Anatoly Rusanov, Alexander Grinin, Fedor Kuni, Alexander Shchekin // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2002. — Vol. 72. — Pp. 607–621.
26. Thermodynamic characteristics of a spherical molecular surfactant aggregate in a quasi-droplet model / Alexander Grinin, Anatoly Rusanov, Fedor Kuni, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2003. — Vol. 65. — Pp. 145–154.

27. Thermodynamic characteristics of the micellization in droplet and quasi-droplet models of surfactant molecular aggregates with account of experimental data on equilibrium micelle distribution / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Alexander Grinin, Anatoly Rusanov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2003. — Vol. 65. — Pp. 459–468.
28. *Nyrkova Irina, Semenov Alexander*. On the theory of micellization kinetics // *Macromolecular Theory and Simulations*. — 2005. — Vol. 14. — Pp. 569–585.
29. *Halperin Avraham*. Polymeric micelles: a star model // *Macromolecules*. — 1987. — Vol. 20. — Pp. 2943–2946.
30. Thermodynamic and kinetic Foundations of the micellization theory: 5. Hierarchy of kinetic times / Fedor Kuni, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2001. — Vol. 63. — Pp. 723–730.
31. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker–Döring equations at different total surfactant concentrations // *The Journal of Chemical Physics*. — 2012. — Vol. 137. — P. 044902.
32. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Extension of the analytical kinetics of micellar relaxation: improving a relation between the Becker–Döring difference equations and their Fokker–Planck approximation // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2017. — Vol. 479. — Pp. 551–562.
33. Concentrations of monomers and cylindrical micelles above the second cmc / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2004. — Vol. 66. — Pp. 174–185.
34. Kinetics of fast relaxation of cylindrical micelles / Alexander Shchekin, Fedor Kuni, Alexander Grinin, Anatoly Rusanov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2006. — Vol. 68. — Pp. 248–252.

35. *May Sylvio, Ben-Shaul Avinoam*. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous micellar solutions // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — Vol. 105. — Pp. 630—640.
36. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker-Doring equation // *Soft Matter*. — 2014. — Vol. 10. — Pp. 2619–2631.
37. *Shchekin Alexander, Kuni Fedor, Shakhnov Kirill*. Power-law stage of slow relaxation in solutions with spherical micelles // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2008. — Vol. 70. — Pp. 244–256.
38. *Smoluchowski Marian*. Versucheiner Mathematischen Theorie der Koagulations Kinetic Kolloider Lousungen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1917. — Vol. 92. — Pp. 129–168.
39. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles according to the difference Becker-Doring kinetic equations // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141. — P. 064901.
40. Kinetics of aggregation in micellar solutions / Fedor Kuni, Anatoly Rusanov, Alexander Shchekin, Alexander Grinin // *Russian Journal of Physical Chemistry*. — 2005. — Vol. 79. — Pp. 833–853.
41. *Zakharov Anatoly, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Relaxation times and modes of disturbed aggregate distribution in micellar solutions with fusion and fission of micelles // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143. — P. 124902.
42. *Shchekin Alexander, Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran*. Kinetics of aggregation and relaxation in micellar surfactant solutions // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145. — P. 174105.
43. Kinetics of aggregation and relaxation in micellar surfactant solutions / Alexander Shchekin, Loran Adzhemyan, Ilya Babintsev, Nikolai Volkov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2018. — Vol. 80. — Pp. 107—140.

44. *Shchekin Alexander, Rusanov Anatoly, Kuni Fedor*. Kinetic theory of molecular mechanism of micellar relaxation // *Chemistry Letters*. — 2012. — Vol. 41. — Pp. 1081–1083.
45. Large micelles in concentrated solutions. The second critical micellar concentration / Porte Gregoire, Yves Poggi, Jacqueline Appell, Georg Maret // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1984. — Vol. 88. — Pp. 5713—5720.
46. *Kshevetskiy Mikhail, Shchekin Alexander*. The aggregation work and shape of molecular aggregates upon the transition from spherical to globular and cylindrical micelles // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2005. — Vol. 67. — P. 324–336.
47. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker–Döring equation // *Soft Matter*. — 2014. — Vol. 10. — Pp. 2619–2631.
48. The Boltzmann distributions and slow relaxation in systems with spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Langmuir*. — 2006. — Vol. 22. — Pp. 1534—1543.
49. Growth of wormlike micelles in nonionic surfactant solutions: Quantitative theory vs. experiment / Krassimir Danov, Peter Kralchevskya, Simeon Stoyanov et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2018. — Vol. 256. — Pp. 1–22.
50. *Wall S.N., Aniansson E.A. Gunner*. Numerical calculations on the kinetics of stepwise micelle association // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1980. — Vol. 84. — Pp. 727–736.
51. Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions with spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2005. — Vol. 67. — Pp. 41–50.
52. *Landau Lev, Lifshitz Evgeny*. Quantum mechanics: non-relativistic theory - Volume 3 (Course of Theoretical Physics). — Butterworth-Heinemann, 1984. — 672 pp.

53. *Davies John*. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: an Introduction.
— Cambridge University Press, 1998. — 438 pp.
54. *Landau Lev, Lifshitz Evgeny*. Electrodynamics of continuous media - Volume 8
(Course of Theoretical Physics). — Butterworth-Heinemann, 1984. — 480 pp.

Приложение А

Нелинейные модели коэффициентов присоединения для цилиндрических мицелл

В качестве модели устройства цилиндрической мицеллы часто [35;45] рассматривается сфероцилиндр. Будем полагать, что R – это радиус сферических крышек и тела цилиндра, а L – полная длина агрегата. Пренебрегая подвижностью агрегата по сравнению с подвижными мономерами ПАВ, можем свести проблему нахождения коэффициентов присоединения a_n к задаче поиска полного диффузионного потока мономеров на агрегат. К сожалению, сфероцилиндр не является координатной поверхностью, а значит поставленная задача не имеет аналитического решения, зато аналитический результат может быть получен для вытянутого сфероида. Поэтому удобно сперва рассмотреть именно эту, более простую, задачу. Таким образом, удобным оказывается рассмотрение [9;13] цилиндрической мицеллы как сфероида с большей полуосью $a = \frac{L}{2}$ и меньшими полуосями $b = c = R$.

Принимая во внимание формулу объёма сфероида $V = \frac{4\pi ab^2}{3}$ и считая, что объём v_0 , приходящийся на один мономер в агрегате, не зависит от числа агрегации n , получаем:

$$n = \frac{4\pi ab^2}{3v_0}, \quad \frac{a}{R} = \frac{n}{n_0}, \quad (\text{A.1})$$

в т где $n_0 \equiv \frac{4\pi R^3}{3v_0}$ – число агрегации в сферической мицелле радиуса R .

Полный диффузионный поток P мономеров ПАВ на поверхность S неподвижной цилиндрической мицеллы может быть выражен как

$$P = a_n \tilde{c}_1 = D \int \left. \frac{\partial c_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} \right|_S dS. \quad (\text{A.2})$$

Здесь $\left. \frac{\partial c_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} \right|_S$ – производная локальной концентрации мономеров $c_1(\mathbf{r})$ по направлению нормали \mathbf{n} к поверхности сфероида, а D – коэффициент диффузии мономеров ПАВ.

Локальная концентрация мономеров $c_1(\mathbf{r})$ подчиняется стационарному уравнению диффузии $\Delta c_1(\mathbf{r}) = 0$ (здесь Δ – оператор Лапласа) с граничными условиями $c_1(\mathbf{r})|_S = 0$ и $c_1(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = \tilde{c}_1$. Решение такой задачи с граничными условиями может быть получено с использованием известного [54] решения

задачи о нахождении электростатического потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ проводящего сфероида с зарядом e . Такой потенциал удовлетворяет уравнению $\Delta\varphi(\mathbf{r}) = 0$ и граничным условиям $\varphi(\mathbf{r})|_S = \varphi_s$, $\varphi(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. Связь полного заряда сфероида e и потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ определяется соотношением, аналогичным (A.2):

$$e = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\partial\varphi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} \Big|_S dS. \quad (\text{A.3})$$

Согласно решению, приведённому в [54], потенциал φ_s на поверхности выражается через полный заряд сфероида соотношением

$$\varphi_s = \frac{e}{R} \cdot \frac{1}{f\left(\frac{a}{R}\right)}, \quad f(x) = \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\log(x + \sqrt{x^2 - 1})}. \quad (\text{A.4})$$

Задача диффузии сводится к задаче электростатики при помощи замен

$$\varphi(\mathbf{r}) = c_1(\mathbf{r}) - \tilde{c}_1, \quad e = \frac{-P}{4\pi D}, \quad \varphi_s = \tilde{c}_1. \quad (\text{A.5})$$

В результате получаем:

$$P = \frac{4\pi b D \tilde{c}_1 \sqrt{\frac{a^2}{R^2} - 1}}{\log\left(\frac{a}{R} + \sqrt{\frac{a^2}{R^2} - 1}\right)}. \quad (\text{A.6})$$

В пределе $a \rightarrow R$ выражение (A.6) превращается в выражение для стационарного диффузионного потока на неподвижную сферу:

$$P^{(sph)} = 4\pi b D \tilde{c}_1. \quad (\text{A.7})$$

Пользуясь соотношением $P = a_n \tilde{c}_1$ и равенствами (A.1), (A.6) и (A.7), можем написать выражение для a_n в модели вытянутых сфероидов в области с числами агрегации $n > n_0$:

$$a_n = a_{n_0} \cdot f_{spheroid}(x), \quad f_{spheroid}(x) \equiv \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\log(x + \sqrt{x^2 - 1})}, \quad x \equiv \frac{n}{n_0}. \quad (\text{A.8})$$

С линейной по $(n - n_0)$ точностью получаем из (A.8):

$$a_n = a_{n_0} \left(1 + \frac{1}{3}(n - n_0) + \dots \right), \quad (\text{A.9})$$

что и объясняет выбор множителя $h = \frac{1}{3}$ в выражении (1.29).

Задача нахождения диффузионного потока на сфероцилиндр, как и в рассмотренном выше случае сфероида, эквивалентна определению поля $\varphi(\mathbf{r})$ заряженного сфероцилиндра. Её удобно решать в сферической системе координат с полярной осью (ось z), направленной по оси цилиндра, и началом координат в центре симметрии сфероцилиндра. В силу симметрии задачи поле $\varphi(\mathbf{r})$ зависит только от полярного угла θ и расстояния r от начала координат: $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r, \theta)$. Симметрия задачи относительно отражения $z \leftrightarrow -z$ означает, что $\varphi(r, \theta) = \varphi(r, \pi - \theta)$, и тогда выполнение граничного условия $\varphi(r, \theta)|_S = \varphi_s$ достаточно потребовать на правой границе сечения сфероцилиндра, показанного на рисунке А.1.

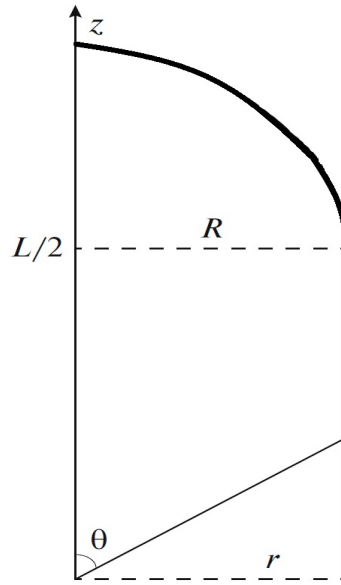


Рисунок А.1 — Сечение сфероцилиндра. Жирной линией показана граница, на которой ставится условие $\varphi(\mathbf{r})|_S = \varphi_s$.

Число мономеров в сфероцилиндре задаётся выражением $n = \frac{\left(\frac{4\pi R^3}{3} + \pi R^2 L\right)}{v_0}$, поэтому отношение

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{3L}{4R} \quad (\text{A.10})$$

зависит только от $\frac{L}{R}$. В силу масштабной инвариантности отношение $\frac{a_n}{a_{n_0}} = \frac{P_n}{P_{n_0}}$ также зависит только от этого параметра, поэтому все расчёты проводились при $R = 1$ с соответствующим переходом к аргументу $\frac{n}{n_0}$ согласно (А.10).

Будем искать решение в виде разложения по системе гармонических функций $\psi_n(r, \theta) = r^{-1-n} P_n(\cos \theta)$, где $P_n(\cos \theta) = \frac{1}{2^n n!} \frac{\partial^n}{\partial (\cos \theta)^n} (\cos^2 \theta - 1)^n$ — полиномы Лежандра. Функции $\psi_n(r, \theta)$ удовлетворяют уравнению $\Delta \psi_n(r, \theta) = 0$

и условию $\psi_n(r, \theta) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Для выполнения условия $\varphi(r, \theta) = \varphi(r, \pi - \theta)$ нужно использовать чётные значения n . Таким образом, запишем решение в виде:

$$\varphi(\theta, r) = \varphi_s \sum_{n=0} A_n r^{-1-2n} P_{2n}(p), \quad p \equiv \cos \theta, \quad (\text{A.11})$$

множитель φ_s выделен для удобства. Приближённое решение найдём, ограничиваясь в сумме конечным числом слагаемых до N и выбирая коэффициенты A_n из требования наилучшего выполнения условия $\sum_{n=0}^N A_n r_s^{-1-2n} P_{2n}(p_s) = 1$, где (r_s, p_s) – точки, лежащие на поверхности сфероцилиндра. Используем для этого метод наименьших квадратов: выберем на поверхности некоторый набор точек $[(r_s)_k, (p_s)_k]$, $k = 1, 2, \dots, M$, $M > N$ и найдем коэффициенты A_n , минимизирующие величину $\sum_{k=1}^M \left[\left(\sum_{n=0}^N A_n (r_s^{(k)})^{-1-2n} P_{2n}(p_s^{(k)}) \right) - 1 \right]^2$. Искомую связь потенциала на поверхности φ_s с полным зарядом e проще всего найти, рассматривая потенциал (A.11) в далёкой области. Учитывая, что $P_0(p) = 1$, находим из (A.11) следующее выражение: $\varphi(\theta, r) \simeq \frac{A_0 \varphi_s}{r}$, $r \rightarrow \infty$, которое и определяет искомую связь $e = A_0 \varphi_s$.

Точность полученного решения оценивалась по отклонениям потенциала на поверхности $\varphi(r, \theta)|_S$ от значения φ_s . Для контроля было проведено сравнение аналогичного приближённого расчёта для модели сфероида с точным решением (A.8). Погрешность расчёта возрастала по мере увеличения отношения $\frac{L}{R}$ (то есть с ростом $\frac{n}{n_0}$). Расчёты были доведены до значения $\frac{L}{R} = 4$ ($\frac{n}{n_0} = 4$). Максимальная относительная погрешность составила 0.1%.

Представим результаты в виде (1.28). Функция $f_{sc}(x)$ в области $1 \leq x \leq \frac{11}{8}$ ($0 \leq \frac{L}{R} \leq \frac{1}{2}$) достаточно хорошо аппроксимируется полиномом $f_{sc} \simeq 1 + \frac{1}{3}(x-1) - 0.051(x-1)^2$ (заметим, что множитель при линейном члене такой же, как и в (A.9)). Соответствующее разложение функции $f_{spheroid}(x)$ имеет вид $f_{spheroid}(x) \simeq 1 + \frac{1}{3}(x-1) - \frac{1}{45}(x-1)^2$ с тем же начальным наклоном. В области $x > \frac{11}{8}$ ($\frac{L}{R} > \frac{1}{2}$) отношение $\frac{f_{spheroid}(x)}{f_{sc}(x)}$ хорошо аппроксимируется линейной функцией. Нормируя эту функцию в точке $x = \frac{7}{4}$ ($\frac{L}{R} = 1$), в которой рассчитанное значение отношения $\frac{f_{spheroid}(x)}{f_{sc}(x)}$ равно 1.0114, получаем окончательно:

$$f_{sc}(x) = \begin{cases} 1 + \frac{1}{3}(x-1) - 0.051(x-1)^2, & 1 \leq x \leq \frac{11}{8} \\ \frac{f_{spheroid}(x)}{1.0114 + 0.021(x-1.75)}, & x > \frac{11}{8} \end{cases}. \quad (\text{A.12})$$

Такое аналитическое представление результата удобно для дальнейших расчётов и может рассматриваться как экстраполяция в область $\frac{n}{n_0} > 4$ (до тех пор, пока поправка в знаменателе (A.12) не становится велика).

Точные расчёты [13] показывают, что коэффициенты присоединения для сфероцилиндров всюду меньше коэффициентов для вытянутых эллипсоидов (отличие возрастает с ростом x и достигает 6% при $x = 4$). Это можно интерпретировать как следствие того, что при одинаковых объёмах площадь сфероида больше площади сфероцилиндра (при одинаковых значениях R). Попробуем учесть этот факт в виде поправочного множителя к (A.8).

Предполагая, что средние потоки мономеров на единицу поверхности сфероцилиндра и сфероида близки, добавим в выражение для $f_{spheroid}$ (A.8) поправочный множитель β , равный отношению площадей сфероцилиндра S_{sc} и сфероида $S_{spheroid}$. Условие равенства объёмов сфероцилиндра и сфероида записывается в виде $\frac{4\pi}{3}R^2a = \frac{4\pi}{3}R^3 + \pi R^2L$, откуда непосредственно следует соотношение $L = \frac{4}{3}(a - R)$. Площадь поверхности сфероцилиндра $S_{sc} = 2\pi R(2R + L) = \frac{2\pi R}{3}(2R + 4a)$, тогда как при $x = \frac{a}{R} \geq 1$ площадь поверхности сфероида $S_{spheroid} = 2\pi R^2 \left[1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right) \right]$. Таким образом, получаем:

$$\beta \equiv \frac{S_{sc}}{S_{spheroid}} = \frac{2}{3} \frac{1 + 2x}{1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right)}. \quad (\text{A.13})$$

В итоге имеем следующую аппроксимацию для $f_{sc}(x)$:

$$f_{sc}(x) = \frac{\sqrt{x^2-1}}{\log(x + \sqrt{x^2-1})} \cdot \frac{2}{3} \frac{1 + 2x}{1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right)}, \quad x \equiv \frac{n}{n_0}. \quad (\text{A.14})$$

На рисунке A.2 изображены графики функции $f_{sc}(x)$, полученные двумя способами – при помощи выражения (A.12) (сплошная линия) и при помощи (A.14) (пунктирная линия). Видно, что выражение (A.14) работает хорошо: максимальное относительное различие достигается при $x = 4$ (что соответствует очень большим агрегатам с низкой концентрацией) и равно всего 6%.

Выражения (A.12) и (A.14) используются для нахождения наименьшего обратного времени λ_{min} в спектре быстрой релаксации цилиндрических агрегатов в главах 4 и 5. В качестве модели работы агрегации рассматривается

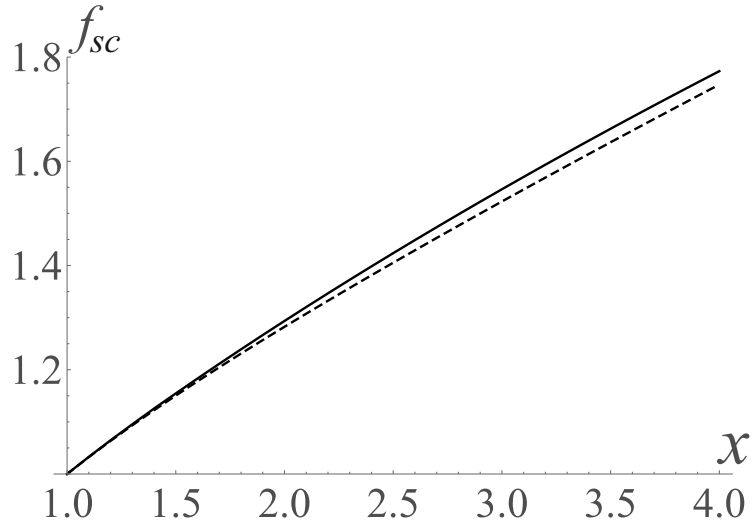


Рисунок А.2 — Зависимость коэффициентов присоединения от $x = \frac{a}{R}$: сплошная и пунктирная линии соответствуют величине f_{sc} , полученной при помощи выражений (А.12) и (А.14) соответственно.

выражение (1.20) со значениями параметров (1.24). Зависимость λ_{min} от равновесной концентрации мономеров приведена на рисунке А.3. Время здесь измеряется в единицах $\tau = \frac{3n_0(n_* - n_0)}{a_{n_0}\tilde{c}_1}$.

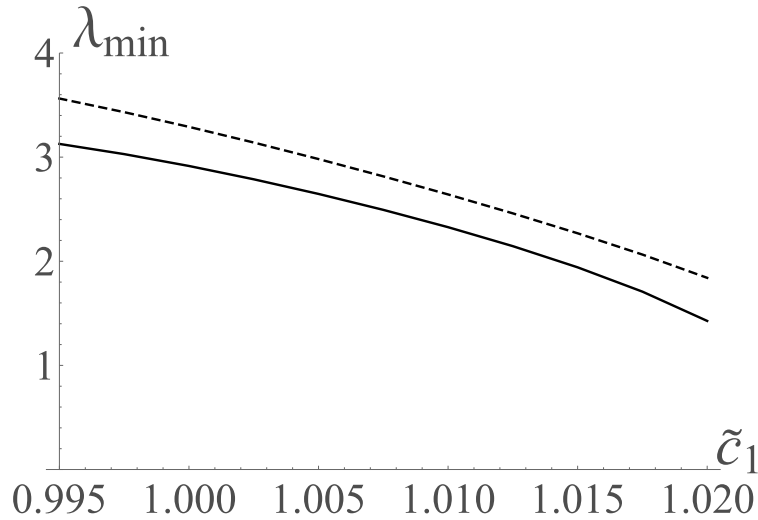


Рисунок А.3 — Зависимость минимального обратного времени быстрой релаксации от равновесной концентрации \tilde{c}_1 мономеров ПАВ: сплошная и пунктирная линии демонстрируют результаты расчётов для сфероцилиндрических и сферических агрегатов соответственно.

В рассматриваемом диапазоне концентраций \tilde{c}_1 степень мицеллизации возрастает от значения $\tilde{\alpha} = 0.11$ при $\tilde{c}_1 = 0.995$ до $\tilde{\alpha} = 0.83$ при $\tilde{c}_1 = 1.02$,

в то время как средний размер агрегатов вырастает от значения $n_* = 94$ до $n_* = 215$. Заметим, что обе кривые, демонстрирующие поведение λ_{min} , ведут себя схожим образом и имеют сходные значения, но результат для сфероцилиндров всегда меньше, в среднем на 10%, поскольку значение a_n для сфероцилиндрических агрегатов несколько ниже.

Приложение Б

Нахождение спектра оператора развития во втором порядке теории возмущений

Для нахождения собственных функций и собственных значений оператора (3.52) во втором порядке теории возмущений требуется воспользоваться стандартными формулами, приведёнными, например, в [52]. При этом надо учитывать, что в данном случае оператор возмущения в (3.52) состоит из вкладов первого и второго порядка малости. Поправка первого порядка к собственным значениям имеет вид:

$$E_k^{(1)} = H_{k,k}^{(1)}, \quad (\text{Б.1})$$

где $H_{j,k}^{(i)}$ – матричные элементы операторов возмущения:

$$H_{j,k}^{(i)} \equiv \left(\psi_j^{(0)}, \hat{H}^{(i)} \psi_k^{(0)} \right), \quad i = 1, 2. \quad (\text{Б.2})$$

Учитывая, что оператор (3.54) является нечётным по переменной r , можно заключить, что

$$E_k^{(1)} = 0, \quad \forall : k \geq 1. \quad (\text{Б.3})$$

Поправки второго порядка к собственным значениям определяются выражениями

$$E_k^{(2)} = \sum_{j \neq k} \frac{|H_{j,k}^{(1)}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} + H_{k,k}^{(2)}, \quad (\text{Б.4})$$

в которых сумма – обычная поправка второго порядка, а второе слагаемое – вклад второго порядка, порождаемый $\hat{H}^{(2)}$.

Вычисления матричных элементов с помощью (3.54)-(3.56) дают

$$\begin{aligned} H_{j,k}^{(1)} = & \sqrt{2k+2} \left[\frac{k}{\Delta n_s} - \frac{3}{2} \varepsilon_3 + \frac{9}{4} \varepsilon_3 (k+1) \right] \delta_{j,k+1} + \\ & + \sqrt{2k} \left[\frac{k-1}{\Delta n_s} - \frac{3}{2} \varepsilon_3 + \frac{9}{4} \varepsilon_3 k \right] \delta_{j,k-1} + \\ & + \frac{3}{8} \varepsilon_3 \sqrt{(2k+6)(2k+4)(2k+2)} \delta_{j,k+3} + \\ & + \frac{3}{8} \varepsilon_3 \sqrt{(2k-4)(2k-2)2k} \delta_{j,k-3}, \end{aligned} \quad (\text{Б.5})$$

$$H_{k,k}^{(2)} = \left[\left(\frac{1}{(\Delta n_s)^2} + \frac{15\varepsilon_3}{2\Delta n_s} + \frac{27}{8}\varepsilon_3^2 + 6\varepsilon_4 \right) k^2 + \left(-\frac{1}{(\Delta n_s)^2} - \frac{3\varepsilon_3}{2\Delta n_s} + \frac{27}{8}\varepsilon_3^2 \right) k + \frac{27}{16}\varepsilon_3^2 \right]. \quad (\text{Б.6})$$

Подстановка (Б.5) и (Б.6) в (Б.4), с учётом (3.57) приводит к окончательному выражению (3.59) для поправки второго порядка малости к собственным значениям. Можно отметить простую зависимость ответа от k^2 , возникшую благодаря значительным упрощениям при сложении двух вкладов в (Б.4).

Собственные функции ψ_k оператора \hat{H} во втором порядке теории возмущений определяются соотношениями

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)}, \quad (\text{Б.7})$$

где $\psi_k^{(1)}$ и $\psi_k^{(2)}$ – поправки первого и второго порядка малости соответственно:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}, \quad (\text{Б.8})$$

$$\begin{aligned} \psi_k^{(2)} = & \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(2)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} + \sum_{l \neq k} \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)} H_{l,j}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})} \psi_l^{(0)} - \\ & - \sum_{l \neq k} \frac{H_{k,k}^{(1)} H_{l,k}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \psi_l^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{|H_{j,k}^{(1)}|^2}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{Б.9})$$

Первое слагаемое в (Б.9) аналогично (Б.8) с точностью до замены $H_{j,k}^{(1)}$ на $H_{j,k}^{(2)}$.

Для вычисления величин y_k будет использовано соотношение $y_k = E_k g_k$, полученное в (3.45). При вычисленных выше E_k это требует нахождения величин $g_k = (g, \psi_k)$ для всех возможных k . Величина g_0 не представляет интереса, поскольку $E_0 = 0$, а, следовательно, и $y_0 = 0$ (что является строгим результатом, справедливым во всех порядках теории возмущений).

Для вычисления g_k для $k \neq 0$ во втором порядке теории возмущений достаточно использовать соотношения (Б.7)–(Б.9) и разложение величины $g(r)$ до второго порядка:

$$g(r) = g^{(0)}(r) + g^{(1)}(r) + g^{(2)}(r). \quad (\text{Б.10})$$

Из (3.30) и (3.31) можно найти:

$$\begin{aligned} g^{(0)}(r) &= r e^{-\frac{r^2}{2}}, & g^{(1)}(r) &= -\frac{1}{2} \varepsilon_3 r^4 e^{-\frac{r^2}{2}}, \\ g^{(2)}(r) &= \frac{1}{8} (\varepsilon_3^2 r^7 - 4\varepsilon_4 r^5) e^{-\frac{r^2}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{Б.11})$$

Функции $g^{(0)}(r)$ и $g^{(1)}(r)$ удобно использовать в виде разложения по $\psi_k^{(0)}$:

$$g^{(0)}(r) = \frac{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{2}}{2}\psi_1^{(0)}, \quad g^{(1)}(r) = -\frac{\sqrt[4]{\pi}}{8}\varepsilon_3 \left(3\psi_0^{(0)} + 6\sqrt{2}\psi_2^{(0)} + 2\sqrt{6}\psi_4^{(0)} \right). \quad (\text{Б.12})$$

Как следует из (Б.12), в главном порядке тогда можно получить:

$$g_k^{(0)} = \left(g^{(0)}, \psi_k^{(0)} \right) = \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}}\delta_{k,1}, \quad (\text{Б.13})$$

то есть только величина $g_1^{(0)}$ отлична от нуля. Первая поправка определяется суммой

$$g_k^{(1)} = \left(g^{(1)}, \psi_k^{(0)} \right) + \left(g^{(0)}, \psi_k^{(1)} \right). \quad (\text{Б.14})$$

Первое слагаемое находим из (Б.12) с учётом (3.58):

$$\left(g^{(1)}, \psi_k^{(0)} \right) = -\varepsilon_3 \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{3\sqrt{2}}{8}\delta_{k,0} + \frac{3}{2}\delta_{k,2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\delta_{k,4} \right). \quad (\text{Б.15})$$

Вычисление второго слагаемого в (Б.14) требует также учёта (Б.5) и (Б.8). В результате получается:

$$\left(g^{(0)}, \psi_k^{(1)} \right) = \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left[-\frac{3\sqrt{2}}{8}\varepsilon_3\delta_{k,0} + \left(\frac{1}{\Delta n_s} + 3\varepsilon_3 \right) \delta_{k,2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_3\delta_{k,4} \right]. \quad (\text{Б.16})$$

После подстановки (Б.15) и (Б.16) в (Б.14) окончательно получаем:

$$g_k^{(1)} = -\frac{3\sqrt[4]{\pi}}{4}\varepsilon_3\delta_{k,0} + \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\Delta n_s} + \frac{3}{2}\varepsilon_3 \right) \delta_{k,2}. \quad (\text{Б.17})$$

Таким образом, поправка первого порядка малости содержится только в величине $g_2^{(1)}$ (как было сказано выше, величина $g_0^{(1)}$ не представляет интереса). Величины g_k с $k > 2$ не содержат ни главного вклада, ни первой поправки и не дают вклада в основное уравнение быстрой релаксации (3.49), в которое они входят в квадратичной комбинации $y_k^2 = E_k^2 g_k^2$.

Вторую поправку необходимо вычислить только для величины g_1 , она содержит 3 вклада:

$$g_1^{(2)} = \left(g^{(2)}, \psi_1^{(0)} \right) + \left(g^{(1)}, \psi_1^{(1)} \right) + \left(g^{(0)}, \psi_1^{(2)} \right). \quad (\text{Б.18})$$

Используя (3.57) и (Б.11), можно найти выражение для первого вклада в (Б.18):

$$\left(g^{(2)}, \psi_1^{(0)} \right) = \frac{15\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(\frac{7}{2}\varepsilon_3^2 - 4\varepsilon_4 \right). \quad (\text{Б.19})$$

Использование (3.58), (Б.5), (Б.8) и (Б.12) позволяет второй вклад в (Б.18) написать в виде:

$$(g^{(1)}, \psi_1^{(1)}) = \frac{3\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(\frac{16 \varepsilon_3}{\Delta n_s} + 53 \varepsilon_3^2 \right). \quad (\text{Б.20})$$

Третий вклад определяется при помощи соотношений (3.58), (Б.5), (Б.6), (Б.9) и (Б.12):

$$(g^{(0)}, \psi_1^{(2)}) = \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(-\frac{16}{(\Delta n_s)^2} - \frac{96 \varepsilon_3}{\Delta n_s} - \frac{321}{2} \varepsilon_3^2 \right). \quad (\text{Б.21})$$

Подставляя (Б.19)–(Б.21) в (Б.18), получаем:

$$g_1^{(2)} = \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(-\frac{16}{(\Delta n_s)^2} - \frac{48 \varepsilon_3}{\Delta n_s} + 51 \varepsilon_3^2 - 60 \varepsilon_4 \right). \quad (\text{Б.22})$$

Учитывая полученные результаты ((Б.13), (Б.17) и (Б.22)) и переходя к $y_k = E_k g_k$, приходим к приведённым в (3.60) соотношениям.

Saint Petersburg State University

As Manuscript

Eroshkin Yuriy Andreevich

**Extension of thermodynamic and kinetic models for micellar
systems**

Scientific specialization 1.3.3
theoretical physics

Dissertation for the degree of
Candidate of Physical and Mathematical Sciences

Translation from Russian

Scientific supervisor:
Doctor of Physics and Mathematics, Professor
Adzhemyan Loran Tsovakovich

Saint Petersburg — 2022

Contents

Стр.

Introduction	114
Chapter 1. Becker-Döring kinetic equations and thermodynamic models of an aggregation work for micellar aggregates .	119
1.1 The main statements of the kinetics of micellar formation	119
1.2 Spherical aggregates models	122
1.2.1 The droplet model	122
1.2.2 The quasidroplet model	124
1.2.3 Model for diblock copolymer micelles	126
1.3 Models for coexisting spherical and cylindrical aggregates	127
1.3.1 The piecewise model	127
1.3.2 The smooth model	129
1.3.3 Models of attachment coefficients	131
Chapter 2. Numerical solution of linearized Becker-Döring equations	134
2.1 Solution of linearized Becker-Döring equations as a decomposition on eigenfunctions of the self-adjoint evolution operator	134
2.2 Spherical aggregates	139
2.3 Cylindrical aggregates	147
Chapter 3. Analytical calculations of fast relaxation time spectrum for spherical micelles	149
3.1 Basic assumptions required for analytical calculations of fast relaxation times	149
3.2 General scheme of passing to the differential form of the linearized Becker-Döring equations	150
3.3 Passing to the matrix form of the evolution operator. General form of the equation on eigenvalues, which determine the relaxation times	155
3.4 Perturbation theory: a parabolic model of an aggregation work as the main approximation	157
3.5 Calculations for the specific models of an aggregation work	161

Chapter 4. Analytical calculations of a fast relaxation time spectrum of cylindrical micelles	
spectrum of cylindrical micelles	166
4.1 Specific features of analytical calculations of fast relaxation times	166
4.2 Formulation of the scalar product and the boundary condition on the aggregation numbers semi-axis. Application of the Laguerre polynomials as basis functions	167
4.2.1 The linear model of attachment coefficients	167
4.2.2 The spheroidal model of attachment coefficients	176
4.3 Introduction of the concept of an effective potential, which determines the parameters of the main fast relaxation equation	179
4.4 Finding of a fast relaxation spectrum using an effective potential at the cylindrical micelles system example	180
Chapter 5. Application of the effective potential method to calculate a fast relaxation times spectrum without using approximations for an aggregation work and attachment coefficients	186
5.1 Spherical aggregates	186
5.1.1 Effective potential in the quasidroplet model of spherical aggregates	186
5.1.2 Calculation of the main approximation and first correction for a continuous description passing with taking into account exact aggregation work	190
5.2 Cylindrical aggregates	193
Conclusion	196
Bibliography	197
Appendix A. Nonlinear models of attachment coefficients for cylindrical micelles	204
Appendix B. Finding the spectrum of the evolution operator in the second order perturbation theory	210

Introduction

Relevance of the topic: The phenomenon of formation of stable aggregates, called micelles, in surfactants solutions has been known for over a century and has found wide application in modern technologies as detergents, dispersants and emulsifiers [1; 2]. In contrast to nucleation and coagulation, which are irreversible processes, micellization appears to be a reversible one. After initial transition to a nonequilibrium state, self-aggregation in the micellar system leads to establishment of a new stable aggregative equilibrium of micelles in the surfactant solution via ultrafast [3], fast and slow relaxation [1; 4–7] phases, which should be considered as hierarchical stages of micellization. The thermodynamics and kinetics of micellization have been intensively studied over the past decades [4; 6; 8–19]. However, up to nowadays many fundamental questions on the mechanisms and principles of aggregation and relaxation in micellar systems have not yet been answered, and the amount of research in this direction tends to increase.

Elaboration of the topic: The foundations of the theoretical description of the micelle formation kinetics were developed in the works of Aniansson [4; 20], where the continuous Fokker-Planck approximation for the finite-difference Becker-Döring equations [21], which describe the molecular mechanism of aggregation, was used. The proposed approach implies using thermodynamic models of the minimum work for micellar aggregates formation that determines the equilibrium distribution of aggregates sizes, and, thus, the degree of micellization, the average aggregation number and the dispersion of the aggregation number [15; 22].

Thermodynamic models of the aggregation work for spherical micelles for various types of surfactants and solvents were considered in [23–29]. The kinetic description of spherical micelles relaxation, which was based on the narrowness of their aggregates sizes equilibrium distribution, allowed one to obtain analytical expressions for the slow relaxation time [20] and the fast relaxation time [16; 30]. The most straightforward way to calculate the relaxation spectrum is a numerical solution of the linearized Becker-Döring system of equations. However, despite the universality of this approach, it is very computationally intensive. Such numerical calculations were carried out within the framework of the droplet model of an aggregation work in [31], where it was shown that the analytical theory for the molecular mechanism of micellar relaxation in solutions with spherical micelles leads

to a good agreement for a slow relaxation time but to a noticeably worse one for a fast relaxation spectrum. In [32] a successful attempt was made to improve the quality of analytical predictions of fast relaxation times for the droplet model of aggregation work using perturbation theory, but applying the same method to the quasidroplet work model did not provide a satisfactory result.

Another type of molecular packing in surfactant aggregates at higher aggregation numbers leads to the formation of cylindrical micelles, which aggregation numbers equilibrium distribution is significantly wider. New features, appearing in the kinetic behavior of micellar systems due to the polydispersity of cylindrical aggregates, require a specific analysis. In [33–36] an analytical kinetic theory of micellar formation in cylindrical micelles surfactant solutions with the molecular aggregation mechanism was considered. This theory demonstrated the existence of a hierarchy of specific fast and slow relaxation times for systems with cylindrical micelles and associated these times with micelles characteristics and surfactant concentration. Despite good predictions of a slow relaxation time [4; 37], analytical predictions of fast relaxation times demonstrated bad agreement with numerical results. An additional difficulty in the relaxation spectrum of cylindrical aggregates analysis is a construction of aggregation work models and monomer to micelles attachment coefficients, which increase with an aggregate sizes increasing becomes very significant for the calculations in cylindrical micelles systems. While for spherical micelles the explicit form of attachment coefficients [38] was calculated in the random walk model, for cylinders the simplest [34] phenomenological model of direct proportionality of attachment coefficients to the aggregation number in the cylindrical micelles region, not convergent with the area of premicellar spherical aggregates, was used.

The main goal of the research is to perform analytical calculations of a fast relaxation spectrum for various micellar systems.

In order to achieve the goal the following **tasks** have to be solved:

1. Construction of the aggregation work model describing the smooth passing from spherical to cylindrical aggregates. Generalizing the random walk method to calculate realistic attachment coefficients for cylindrical micelles.
2. Identification of physically significant times corresponding to different stages of relaxation from a relaxation spectrum found by a direct numerical solution of the linearized Becker-Döring equations.

3. Developing the general scheme for the passing to a continuous description of micellar relaxation that does not use approximations for an aggregation work and attachment coefficients.
4. Applying the developed scheme to calculate spectra of fast relaxation in various spherical and cylindrical micelles systems.

Summary of the thesis:

Chapter 1 formulates the main statements of micelle formation kinetics, introduces basic definitions, gives discrete Becker-Döring kinetic equations which describe relaxation of micellar systems and considers different models of an aggregation work and attachment coefficients.

In chapter 2, the solution of the complete system of linearized Becker-Döring equations is sought in the form of a decomposition on the evolution operator eigenvectors. In the obtained solution, the stages of ultrafast, fast, and slow relaxation are identified, and relaxation times corresponding to these stages are determined via eigenvectors analysis. These relaxation times are used as verification times for alternative, less resource intensive methods in the following chapters.

Chapter 3 discusses the general analytical approach to the passing from the finite-difference Becker-Döring equations to the differential ones. Within the framework of this approach, the equation determining the spectrum of fast relaxation times of micellar systems is derived. Specific calculations are performed in the second order of perturbation theory for the three models of spherical micelle aggregation work.

Chapter 4 considers systems with coexisting spherical and cylindrical aggregates characterized by the polydispersity of the aggregates. Two methods of calculating fast relaxation spectrum in such systems are presented. The first method is based on the traditional for such studies application of the Laguerre polynomials. The novelty of the method consists in using these polynomials as a basis for the evolution operator instead of directly using them as eigenfunctions of the evolution operator [34]. An alternative method is based using of an effective potential constructed for the given models of aggregation work and attachment coefficients. The effective potential method is used in conjunction with the main fast relaxation equation obtained in chapter 3, and appears to be universal for various micellar systems.

Fifth chapter is devoted to the application of the semianalytical modification of the effective potential method without using approximations of an aggregation work

and attachment coefficients. The results of using this method for both spherical and cylindrical aggregate systems are presented.

Appendix A contains the derivation of the nonlinear models of attachment coefficients for cylindrical micelles. An exact analytical expression for the spheroidal model of cylindrical aggregates and the approximated solution for the spherocylindrical model are obtained .

Appendix B contains calculation details in the second order of perturbation theory from chapter 3.

Scientific novelty: All calculations and main results are original and have been published in several papers, in Russian and foreign journals.

Practical significance: The work has a theoretical nature.

Methodology and research methods: The work methodology is based on the methods of nonequilibrium statistical physics, quantum mechanics, linear algebra, and computer calculations. Maple 2017.0 and Wolfram Mathematica 10 computing environments were used for calculations and visualization of results.

Thesis statements to be defended:

1. The random walk model makes it possible to obtain an exact analytical solution for spheroidal micelles attachment coefficients and to construct an approximation for the spherocylindrical micelles attachment coefficients based on this model.
2. Numerical solution of the linearized Becker-Döring kinetic equations allows different stages of relaxation to be identified in the overall spectrum of relaxation times by analyzing corresponding eigenvectors.
3. The problem of fast relaxation spectrum calculating can be formulated in notation of a universal eigenvalue equation applicable to any type of micellar system. An effective solution of this equation is based on solving the problem of the motion of a quantum particle with a variable mass, defined by attachment coefficients, in a field with a potential, defined by an aggregation work.
4. The accuracy of relaxation times analytical predictions significantly depends on the completeness of the accounting of an aggregation work, as demonstrated in the methods proposed in this thesis.

The reliability of the obtained rigorous analytical results is ensured by the rigor of mathematical calculations. The accuracy control of approximate analytical

methods is carried out by comparison with the results of a full matrix equation numerical solution.

Personal contribution of the author: All calculations and main results were obtained by the author himself or with his personal participation.

Approbation of the research:

The main results of the work were reported at:

- International conference "Science and Progress 2017", November 13 - 17, 2017, Saint Petersburg;
- International conference "Lomonosov-2018", April 9-13, 2018, Moscow;
- International conference "V international conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics", September 10 - 14, 2018, Saint Petersburg;
- "International conference on self-assembly of colloidal systems 2018", September 20 - 22, 2018, Bordeaux;
- International conference "Science SPbU – 2020", December 25, 2020, Saint Petersburg;
- International conference "Modern chemical physics at the intersection of physics, chemistry, and biology", November 29 - December 3, 2021, Chernogolovka.

Publications: The main results of the thesis are presented in 6 printed papers [8–11;13;14], 6 of which were published in the journals recommended by the HAC and included in the Web of Science and Scopus abstract databases.

Thesis structure: The thesis consists of Introduction, 5 Chapters, Conclusion, 2 Appendices and Bibliography. The thesis contains 103 pages, 37 figures and 3 tables. The Bibliography includes 54 items.

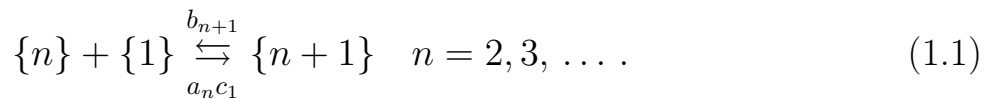
Chapter 1. Becker-Döring kinetic equations and thermodynamic models of an aggregation work for micellar aggregates

1.1 The main statements of the kinetics of micellar formation

A surfactant molecules characteristic feature is the existence of their hydrophilic and hydrophobic parts. At surfactant concentrations in the solvent below the critical concentration of micellization (CCM), the surfactant exists in the form of individual molecules named monomers. As the concentration increases, the molecules first assemble into stable spherical aggregates, and then spherical aggregates, by attaching more and more monomers, take more complex forms. In this dissertation, the objects of study are micellar systems consisting only of spherical micelles and more complex ones that include additionally cylindrical aggregates.

The subject of the study is the relaxation of micellar systems to a state of a stable equilibrium. A special attention is devoted to one of the relaxation stages, the fast relaxation, as a result of which a quasiequilibrium distribution in the region of aggregates with sufficiently large aggregation numbers is established.

The relaxation process involves the emission and attachment of surfactant monomers by aggregates. Such mechanism of relaxation is called molecular, or stepwise one. The transitions along the aggregation numbers axis corresponding to this mechanism can be written as follows:



Aggregates consisting of n monomers will be denoted by $\{n\}$ and called n -mers, and n itself is the aggregation number, or just the size. Thus, the surfactant monomers will be denoted by $\{1\}$. The value a_n is the probability that an aggregate of size n will attach a particular monomer per unit time. Then $a_n c_1$ is the number of surfactant monomers attached to the aggregate per unit time in a solution with a monomer concentration of c_1 . Value b_{n+1} has the meaning of the probability of monomer emission per unit time by an aggregate of size $n+1$. We will call a_n and b_n the attachment and emission coefficients, respectively.

Let us introduce distribution function c_n of aggregates by aggregation number, which is defined by a set of n -mers concentrations and depends on time t

and aggregation number n . Taking into account the above described molecular mechanism of aggregation number changing, an aggregate concentrations evolution over time is described by the following equations:

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

where J_n is the flux along the aggregation number axis from $\{n\}$ to $\{n+1\}$. Taking into account (1.1) we can write expressions for fluxes J_n :

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

System of equations (1.2) together with flux definition (1.3) is called the Becker-Döring kinetic equations in a finite difference form and act as the basis of the kinetic description of micelle formation and relaxation in micellar systems. To close this system, an additional equation is required for the concentration c_1 of surfactant monomers. If the total amount of surfactant in a unit volume is fixed, the following equation is correct:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{n=2}^{\infty} n \frac{\partial c_n}{\partial t}. \quad (1.4)$$

Substituting expression (1.4) into the right-hand side of (1.2), we can obtain an equation for the concentration of surfactant monomers:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -J_1 - \sum_{n=2}^{\infty} J_n. \quad (1.5)$$

The expression for J_1 should be considered separately. The first term in the right-hand side of (1.3) is responsible for taking into account the total number of acts of monomers and n -mers attachment per unit volume per unit time. Product $c_1 c_n$ has the meaning of the number of all possible combinations of pairs of monomer – n -mer. In the case of an attachment of two monomers, the number of all possible combinations is $\frac{c_1(c_1-1)}{2}$. Assuming $c_1 \gg 1$ we get

$$J_1 = \frac{a_1 c_1^2}{2} - b_2 c_2. \quad (1.6)$$

When an aggregative equilibrium is reached, all fluxes turn to zero ($\forall n : \tilde{J}_n = 0$). We will denote equilibrium quantities here and further with the symbol "~~".

Assuming that emission coefficients do not depend on the monomer concentration, we can express them as

$$b_2 = \frac{a_1 \tilde{c}_1^2}{2\tilde{c}_2}, \quad b_{n+1} = \frac{a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}}, \quad n = 2, 3, \dots \quad (1.7)$$

Thus, considering (1.3) and (1.7), fluxes J_n can be represented [36; 39] as

$$J_1 = \frac{1}{2} a_1 \left(c_1^2 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} c_2 \right), \quad J_n = a_n \left(c_1 c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1} \right), \quad n = 2, 3, \dots \quad (1.8)$$

Equilibrium concentration of aggregates \tilde{c}_n can be expressed using Boltzmann's fluctuation formula through dimensionless (expressed in energy units kT where k is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature of the system) minimum work W_n of $\{n\}$ -mer formation and equilibrium monomer concentration \tilde{c}_1 [5; 16; 40]:

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_n}. \quad (1.9)$$

Here we assume $W_1 = 0$.

In the ideal solution approximation, the entire dependence of an aggregation work W_n on monomer concentration c_1 is expressed through term $-(n-1) \log c_1$. Then it is convenient to introduce \bar{W}_n – a dimensionless aggregation work at some equilibrium concentration \tilde{c}_1 , conventionally taken as a unit, depending only on n :

$$W_n \equiv \bar{W}_n - (n-1) \log(c_1). \quad (1.10)$$

With (1.10) relation (1.9) can be rewritten as follows:

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1^n e^{-\bar{W}_n}. \quad (1.11)$$

To determine the CCM, let us introduce degree of micellization $\tilde{\alpha}$ as

$$\tilde{\alpha} \equiv \frac{\sum_{n \in M} n \tilde{c}_n}{\sum_n n \tilde{c}_n}, \quad (1.12)$$

where M is the area of micellar aggregates in the aggregation numbers space. A degree of micellization indicates what proportion of the total amount of surfactant in a solution is contained in micelles. We will assume that the CCM is the surfactant concentration at which $\tilde{\alpha} = 0.1$ that is, micelles contain 10% of the total amount of surfactant in the solution. In this thesis, we will consider surfactant monomer concentrations that exceed the CCM.

1.2 Spherical aggregates models

In this section, the solvent-surfactant system in the presence of only spherical shape aggregates will be considered. For a complete formulation of the problem definitions of an aggregation work \bar{W}_n and attachment coefficients a_n are necessary.

Let's start with a definition of attachment coefficients. There are various expressions for these coefficients [41–43], but size distribution of spherical micelles, in contrast to cylindrical aggregates, is practically monodisperse, and we can assume that all attachment coefficients are constant. Further we will assume them to be equal to one, introducing the corresponding constant in the time normalization:

$$\forall n : \quad a_n = 1. \quad (1.13)$$

Further we will consider several models of an aggregation work for spherical micelles used for various combinations of surfactants and solvents, namely, two models of direct spherical micelles (the droplet and the quasidroplet ones, described in [24–27]), and the star model of spherical micelle [28; 29]. The considered direct micelles models assume that surfactant molecules has a relatively small hydrophilic head and a longer hydrophobic hydrocarbon tail. The droplet model assumes that molecules of the polar solvent do not penetrate hydrophilic crown and hydrophobic core of the micelle. In contrast, the quasidroplet model of aggregates assumes a partial penetration of solvent molecules between polar heads of the surfactant. This model assumes that polar heads of surfactant molecules are smaller and their hydrophobic tails are stiffer than in the case of the droplet model. The star model is created for micelles formed in solutions of the diblock copolymers with a long hydrophilic group and a short hydrophobic one.

1.2.1 The droplet model

The most commonly used model of direct spherical micelles is the so-called droplet model for a spherical aggregate with a liquid-like core formed by hydrophobic fragments of surfactant molecules, introduced by Tanford [23] and actively developed and researched later (e.g., [24; 25; 27; 31]).

An aggregation work \bar{W}_n as a function of an aggregation number is defined in the droplet model as

$$\bar{W}_n = w_1(n-1)^{\frac{4}{3}} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.14)$$

The first, second, and third terms are related to the contribution of electric repulsion in the electric double layer formed on the surface of an aggregate, to the hydrophobic effect of hydrocarbon tails putting inside the aggregate, and to the surface tension of an aggregate, respectively.

Let us choose parameters w_1, w_2, w_3 in the expression (1.14) with conditions on position \bar{n}_s of the minimum of the aggregation work \bar{W}_n , on minimum value of the aggregation work \bar{W}_s and on maximum value \bar{W}_c :

$$\bar{n}_s = 60, \quad \bar{W}_s = 10, \quad \bar{W}_c = 20. \quad (1.15)$$

From expressions (1.14), (1.15) one can get the model parameters:

$$w_1 = 1.011, \quad w_2 = -8.213, \quad w_3 = 17.305. \quad (1.16)$$

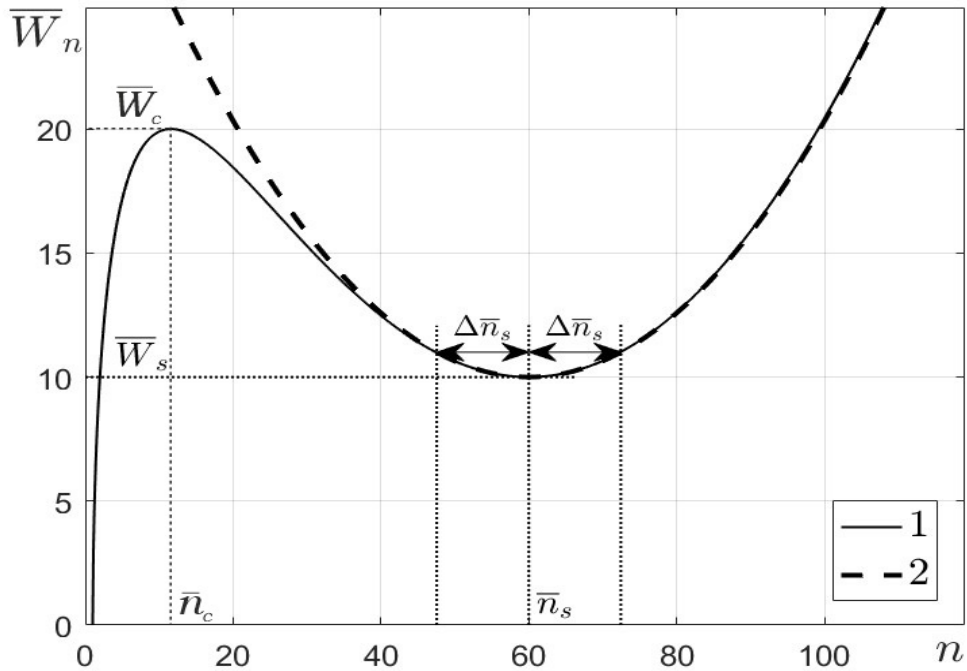


Figure 1.1 — Aggregation work \bar{W}_n as a function of aggregation number n in the micelle droplet model in a polar solvent (1) and its parabolic approximation (2).

A plot of aggregation work \bar{W}_n value with parameters (1.16) is shown in figure 1.1. Here \bar{n}_s is the position of minimum $\bar{W}_s \equiv \bar{W}_n|_{n=\bar{n}_s}$ of aggregation work \bar{W}_n and

$\Delta\bar{n}_s$ characterizes the half-width of the potential well of work \bar{W}_n plot (we define $\Delta\bar{n}_s$ as $\Delta\bar{n}_s \equiv \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{d^2\bar{W}_n}{dn^2}\right)|_{n=n_s}}}$).

This model of an aggregation work shows characteristic behavior that will be further observed for the other models: the existence of a maximum at small aggregation numbers ($n = n_c$), a minimum – at large aggregation numbers ($n = n_s$) and an increase in aggregation work for $n \rightarrow \infty$ (as opposed to droplet formation processes).

We will call region $n < n_c$ up to the top of the potential hump as the premicellar region, area around point n_c as the near-critical region, and region $|n - n_s| \leq \Delta n_s$ around minimum $n = n_s$ as the micellar region of an aggregation work [5; 30; 43; 44].

Note that for the droplet model, the parabolic approximation describes well the behavior of an aggregation work near the bottom of the well, which simplifies the construction of an analytical method for finding fast relaxation times spectrum.

1.2.2 The quasidroplet model

The droplet model completely excludes penetration of water into a hydrocarbon core. At the same time, it is known from experiments (and it was recognized in the original work describing the droplet model [23]) that water molecules can partially penetrate inside micelle. It turned out possible [26] to build the model for a spherical molecular aggregate, allowing the penetration of water molecules into aggregate and, therefore, implementing another version of the structure of a hydrocarbon core. Constructed in [26] model of an aggregation work looks as follows:

$$\bar{W}_n = v_1(n - 1)^2 + v_2(n - 1)^{\frac{3}{2}} + v_3(n - 1) . \quad (1.17)$$

Despite the changes that the contributions to an aggregation work have acquired, the resulting work has the same characteristic features as the droplet work (see figures 1.1 and 1.2). Similarly (1.14), the contribution due to electrostatic repulsion prevents unlimited growth of micellar aggregates, and the hydrophobic effect contributes to the minimum formation in the aggregation work plot.

In [19], the micelles size distribution in an aqueous solution of the zwitter-ionic surfactant octylphosphocholine was obtained by the molecular dynamics method. This distribution was used to find the aggregation work for micelles consisting of $2 \div 40$ molecules, and its dependence on the aggregation number was found to be in agreement with expression (1.17).

For the convenience of comparing the quasidroplet model with the droplet one, parameters v_1, v_2, v_3 from expression (1.17) can be searched using conditions (1.15), and then they will take the following values:

$$v_1 = 0.0667, \quad v_2 = -1.069, \quad v_3 = 4.445. \quad (1.18)$$

Figure 1.2 shows a plot of the quasidroplet model of an aggregation work using parameter values (1.18).

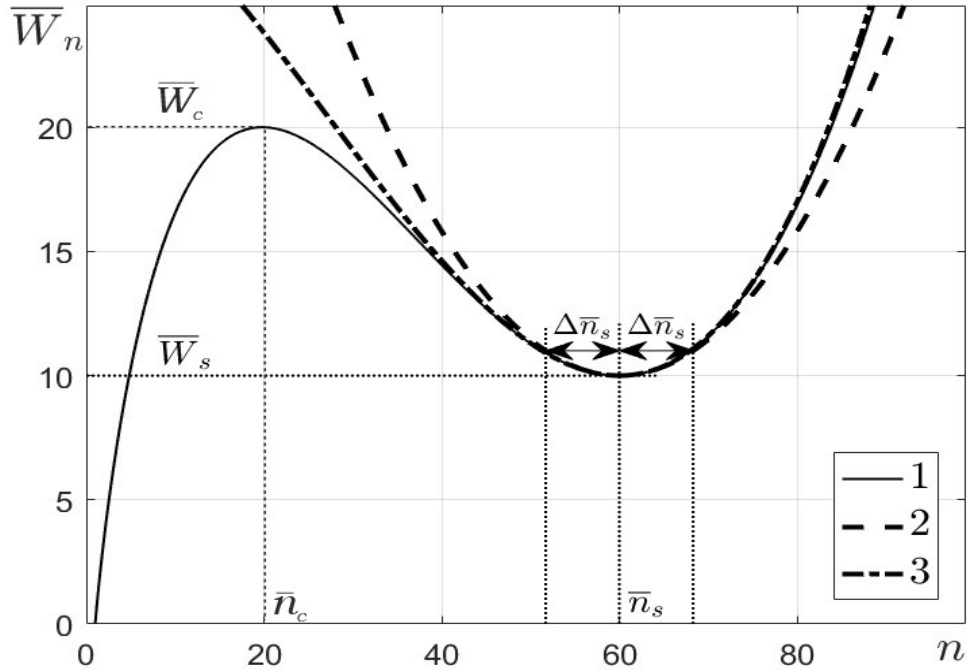


Figure 1.2 — Aggregation work in the quasidroplet model (1) as a function of aggregation number n , its parabolic (2) and cubic (3) approximations.

As can be seen from figures 1.1, 1.2, the general form of the graph has remained unchanged, but the potential well of \bar{W}_n graph in the case of the quasidroplet model is less symmetric and characterized by a smaller half-width than in the case of the droplet model. The quadratic approximation near the bottom of the potential well appears to significantly misrepresent the real behavior of the aggregation work, and the cubic term must be taken into account to partially correct this.

1.2.3 Model for diblock copolymer micelles

Diblock copolymer molecules form spherical micelles with a small core of hydrophobic tails and a crown of long hydrophilic heads on the outside. To describe diblock copolymer spherical micelles, we will use the star model of an aggregation work in the form discussed in [28]:

$$\bar{W}_n = w_1(n-1)^{\frac{3}{2}} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.19)$$

In this expression, the first term describes the free energy of the hydrophilic corona, the second term describes the hydrophobic effect, and the third term takes into account the surface energy of the core.

In [28] it was assumed that $w_1 = 1$, parameter w_3 can vary in range $20 \div 50$, and the depth of the potential well is quite significant. As an example, let's choose the following parameter values in formula (1.19): $w_1 = 1$, $w_2 = -15$, $w_3 = 30$. The corresponding plot of aggregation work \bar{W}_n for the diblock copolymer micelles model is shown in figure 1.3.

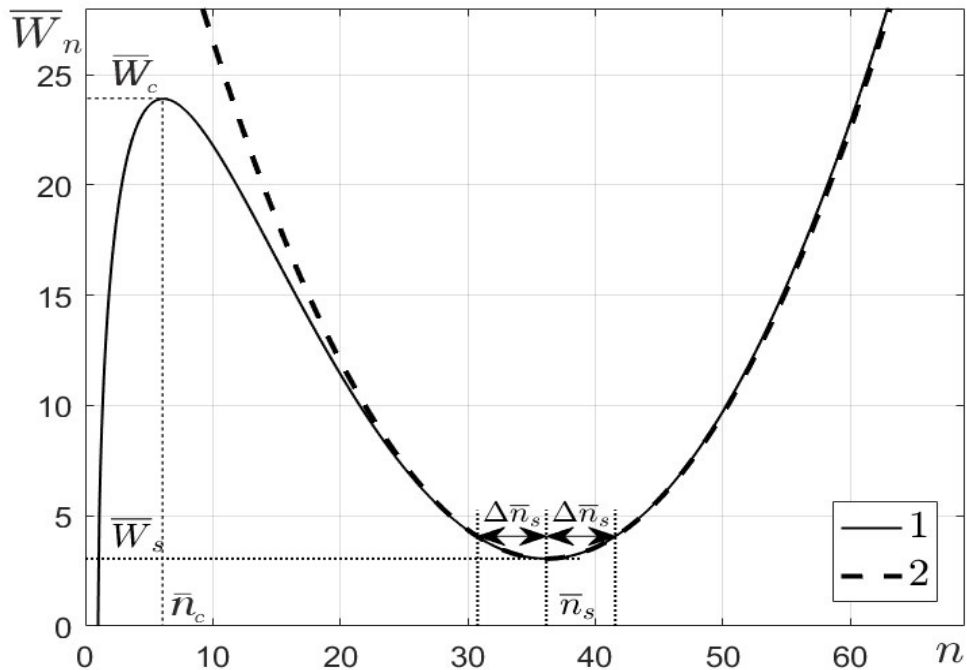


Figure 1.3 — Aggregation work (1) and its parabolic approximation (2) in the model of diblock copolymer spherical micelles as a function of aggregation number n .

The graph of the aggregation work for diblock copolymer spherical micelles has the same characteristic features as the corresponding graphs for the droplet and quasidroplet models. This allows us to build a general analytical theory of fast relaxation for all three cases.

1.3 Models for coexisting spherical and cylindrical aggregates

Due to aggregate polymorphism in micellar systems, it may be necessary to build a more complex model of an aggregation work than the ones discussed above. The simplest case of polymorphism is a surfactant solution in which spherical premicellar molecular aggregates coexist with cylindrical micelles. The transition from spherical to cylindrical shape of a surfactant molecular aggregate occurs with increasing the aggregation number n and corresponds to a change in the way of molecular packing in an aggregate [35; 45; 46]. In such a case, it is reasonable to use a piecewise function, the first part of which represents one of the models of spherical aggregates, and the second part, in accordance with the experimental and theoretical results [47; 48], should be a linear function of n .

1.3.1 The piecewise model

Following [36], we will use the following model of micelle aggregation work:

$$\bar{W}_n = \begin{cases} w_1 (n-1)^{\frac{4}{3}} + w_2 (n-1) + w_3 (n-1)^{\frac{2}{3}}, & n \leq n_0 \\ \bar{W}_0 + \frac{n-n_0}{\bar{n}_*-n_0}, & n > n_0 \end{cases}. \quad (1.20)$$

This model uses the spherical aggregate droplet model (1.14) for aggregates of size $n \leq n_0$. Parameters w_i and n_0 should be chosen to provide continuity of the aggregation work along with its first derivative over the aggregation number n . Parameter \bar{n}_* has the meaning of the average size of cylindrical micelles in region $n > n_0$ at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1$. Thus, the aggregation work in this region

can be [43] written in the form:

$$W_n = W_0 + \frac{n - n_0}{n_* - n_0}, \quad (1.21)$$

where

$$W_0 \equiv \bar{W}_0 - (n_0 - 1) \log \tilde{c}_1 \quad (1.22)$$

and

$$n_* \equiv n_0 + \frac{1}{\frac{1}{\bar{n}_* - n_0} - \log \tilde{c}_1}. \quad (1.23)$$

In order to provide continuity of the aggregation work and its first derivative, to provide the correct behavior of the aggregation work graph in regions $n \leq n_0$ and $n > n_0$, and to obtain realistic values of the extremes of work \bar{W}_n ($\bar{n}_s = 60$, $\bar{W}_s = 10$ and $\bar{W}_c = 20$), one can choose the parameters in expression (1.20) as follows:

$$\begin{aligned} w_1 = 1.011, \quad w_2 = -8.213, \quad w_3 = 17.305, \\ \bar{W}_0 = 10.027, \quad n_0 = 62.033, \quad \bar{n}_* = 100. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Note that since the extremum conditions were chosen to coincide with (1.15), parameter values w_i coincide with (1.16).

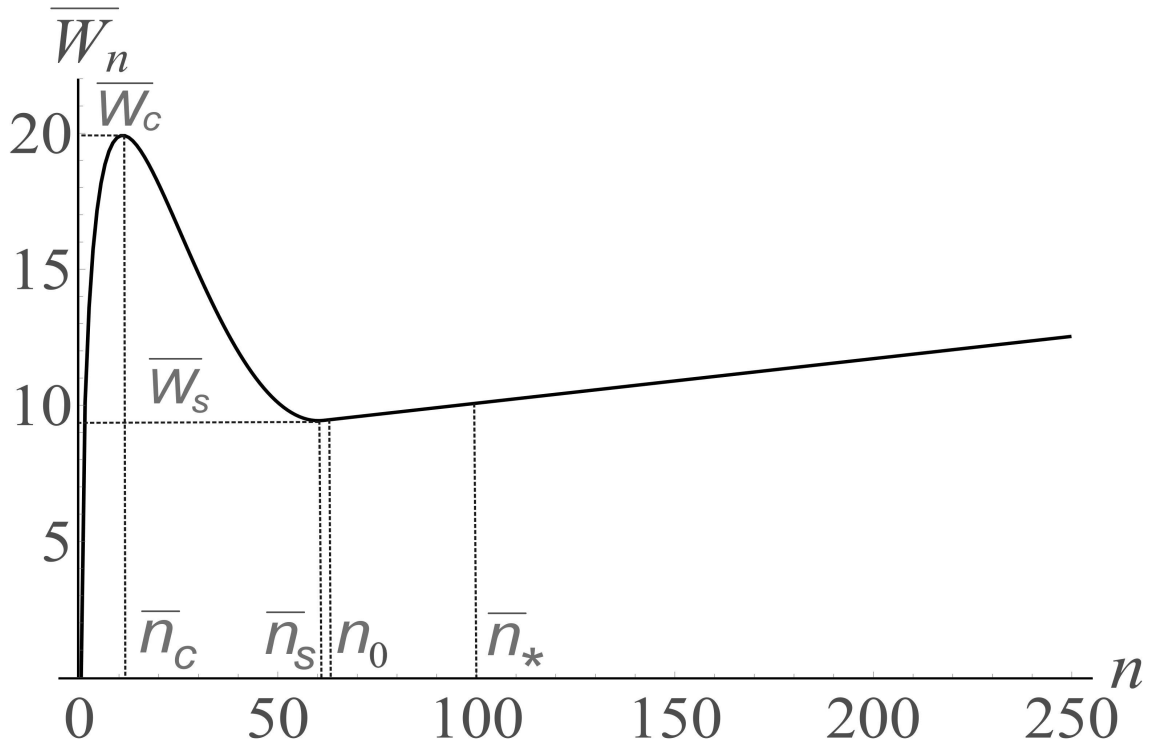


Figure 1.4 — Aggregation work for the piecewise cylindrical micelle model as a function of aggregation number n .

A plot of the dependence of aggregation work \bar{W}_n on n with parameters (1.24) is shown in figure 1.4. There are common features of this graph and the similar graphs for spherical micelles (figures 1.1-1.3), that are the presence of the potential well and the rather high potential hump (note that $\bar{n}_s < n_0$ but difference $n_0 - \bar{n}_s$ is small), but there are also significant differences. For the spherical micelles considered in the previous section, the potential well was approximated by the parabolic approximation quite good and was relatively narrow, so that the corresponding equilibrium distribution (1.11) had an almost monodisperse form, whereas the right side of the potential well in the case of cylindrical aggregates has a linear form, which leads to a wider equilibrium distribution.

1.3.2 The smooth model

The model of an aggregation work described in the previous subsection (1.20) has a significant drawback: its second derivative, and thus the potential used in chapter 5, are not continuous at $n = n_0$. To eliminate this problem, we construct the smooth model of W_n based on minimization of an aggregation work by the parameters of the micelle shape. As an example, consider the proposed [14; 49] aggregation work for spherical micelles, on the basis of which the work model for cylindrical aggregates will be constructed:

$$\begin{aligned} \bar{W}_n = & q_1(n-1)^{\frac{2}{3}} - q_2(n-1) - (n-1) \log \left(1 - \frac{na_0}{S_{sph}} \right) + \\ & (n-1) \frac{\left(3 - \frac{2na_0}{S_{sph}} \right) \cdot \frac{n \cdot a_0}{S_{sph}}}{\left(1 - \frac{n \cdot a_0}{S_{sph}} \right)^2} + q_3 R^2 (n-1) . \end{aligned} \quad (1.25)$$

Here R is the radius of a spherical micelle, a_0 is the area occupied on the micelle surface by the head group of a surfactant molecule, S_{sph} is the surface area of a spherical micelle. In expression (1.25) the third and fourth contributions correspond to the effect of excluded area and interaction between head groups of surfactant molecules on the micelle surface, and the fifth contribution – to the conformation effect of surfactant molecule tails compressed in the micelle core, assuming constant density of tail segments inside the micelle core. This model of an aggregation work applies to both forward and inverse micelles in a nonpolar solvent in the absence of

water, assuming weak electrostatic interaction, whereas in [23–27] this interaction has played a key role in stabilizing micelles.

By doing the same reasoning as in [14], we can obtain a modification of formula (1.25) for the case of spherocylindrical micelles:

$$\begin{aligned} \bar{W}_n = & q_1 \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{L}{R}}{\left(1 + \frac{3}{4} \frac{L}{R}\right)^{\frac{2}{3}}} (n-1)^{\frac{2}{3}} - q_2 (n-1) - (n-1) \log \left(1 - \frac{na_0}{S_{sc}}\right) + \\ & (n-1) \frac{\left(3 - \frac{2na_0}{S_{sc}}\right) \frac{na_0}{S_{sc}}}{\left(1 - \frac{na_0}{S_{sc}}\right)^2} + \left(q_3 R^2 \frac{4R}{3L+4R} + q_3 R^2 \frac{5L}{3L+4R}\right) (n-1), \end{aligned} \quad (1.26)$$

where L is the length of the cylindrical part of the micelle, R is the radius of the spherical caps, S_{sc} is the surface area of an aggregate.

Assuming a constant density ρ of hydrocarbon tails inside the micelle, we can find the relationship between R and L :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \left(1 + \frac{3L}{4R}\right) = \frac{n}{\rho}. \quad (1.27)$$

Using (1.27), for fixed aggregation number n we can consider work model (1.26) as a function of variable L only and determine for each n value $L \geq 0$ that provides the minimum of aggregation work. This approach for the values of aggregation work parameters $q_1 = 1.73$, $q_2 = -8.2$, $q_3 = 1.6 \cdot 10^{-3}$, $a_0 = 21$, $\rho = 4.65 \cdot 10^{-2}$ yields R and L values shown in Figure 1.5.

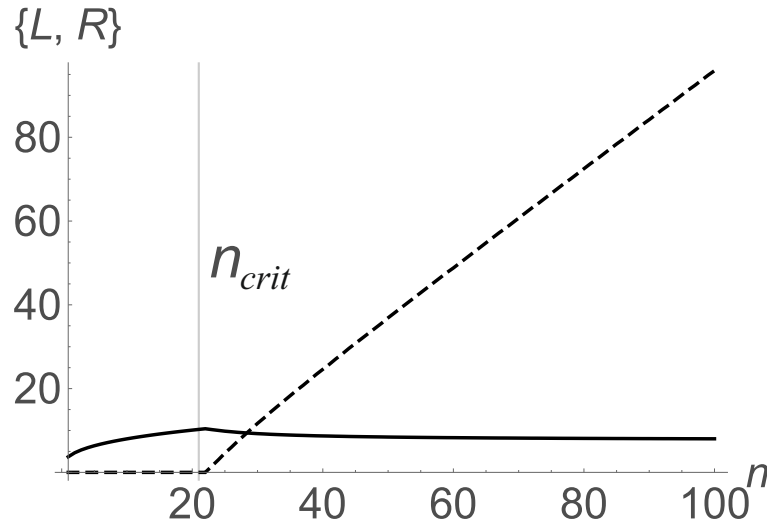


Figure 1.5 — Optimal values of parameters L (dashed line) and R (solid line) in model (1.26) for various values of aggregation numbers n .

Figure 1.5 shows that initially the micellar aggregate grows as a sphere, increasing radius R by law $n^{\frac{1}{3}}$, and then, starting from aggregation number $n_{crit} =$

21, the radius value almost stops changing and linear on n growth of length L begins. Work (1.26) with this behavior of R and L is shown in figure 1.6.

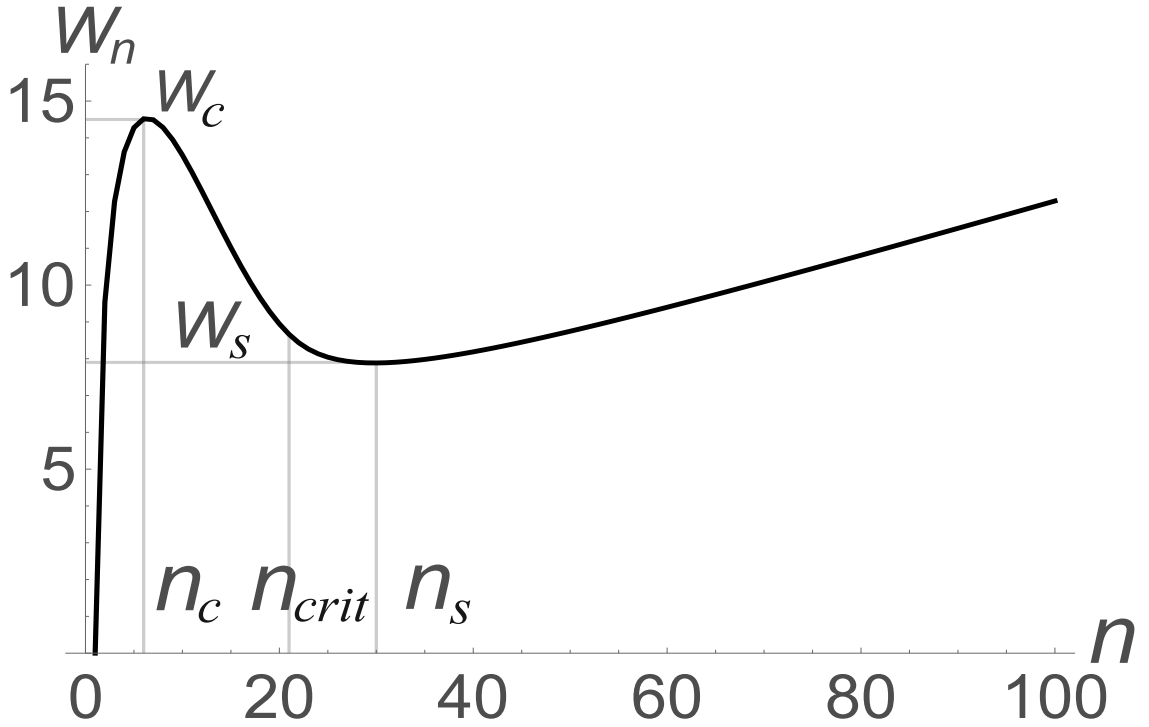


Figure 1.6 — The smooth aggregation work for a cylindrical micelle as a function of aggregation number n at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.5$, corresponding to $\alpha = 0.31$.

The plot of aggregation work shown in 1.6 has the same characteristic behavior as (1.20): linear in n growth at large values of n , large width of the potential well and similar description of spherical premicellar aggregates. In this case, the found aggregation work is smooth, which allows the analysis of a full relaxation spectrum described in chapter 2.

1.3.3 Models of attachment coefficients

The increased width of the equilibrium aggregate size distribution in the case of coexisting spherical and cylindrical aggregates makes it impossible to neglect the dependence of attachment coefficients a_n on aggregation number n in region $n > n_0$ as was made when considering only spherical micelles (1.13). However, it is

reasonable to assume that in region $n \leq n_0$ all attachment coefficients are still equal to unit. The simplest approximation is the linear dependence of a_n on n .

Linear model of a_n

Let us consider the attachment coefficients in region $n > n_0$ in the form:

$$a_n = a_{n_0} f(x), \quad x \equiv \frac{n}{n_0}. \quad (1.28)$$

In the case of the linear model, function $f(x)$ will take the following form:

$$f_{lin}(x) = 1 + h(x - 1). \quad (1.29)$$

In further calculations we will assume $h = \frac{1}{3}$. An explanation of this particular choice of the this factor value will be given in the appendix A (see (A.9)).

The undoubted advantages of the linear approximation for attachment coefficients, compared with more complex models, are the possibility of obtaining analytical expressions for fast relaxation times and accelerating numerical calculations.

Nonlinear models of a_n

As a model of a cylindrical micelle, one can consider a so-called spherocylinder, that is an aggregate with a cylindrical body and two half-spherical caps at its ends [35; 45] or a spheroid [9]. In order to obtain a more realistic model of the monomer to micelles attachment coefficients, calculations of diffusion fluxes on cylindrical micelles with different aggregation numbers were performed [9; 13]. Using the terminology (1.28), it is possible to obtain an exact analytical answer for the spheroid, which has the form:

$$f_{spheroid}(x) = \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\log(x + \sqrt{x^2 - 1})}. \quad (1.30)$$

For the spherocylindrical model of aggregates it is impossible to obtain exact analytical answers, so a numerical calculations were performed instead. Their results

are well approximated by the formula

$$f_{sc}(x) = \begin{cases} 1 + \frac{1}{3}(x-1) - 0.051(x-1)^2, & 1 \leq x \leq \frac{11}{8} \\ \frac{f_{spheroid}(x)}{1.0114 + 0.021(x-1.75)}, & x > \frac{11}{8} \end{cases}. \quad (1.31)$$

It also turns out that these results are described with high accuracy by the following analytical expression:

$$f_{sc}(x) = f_{spheroid}(x) \cdot \frac{2}{3} \frac{1+2x}{1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right)}, \quad (1.32)$$

where the second factor has the meaning of the ratio of areas of a spherocylinder and a spheroid of the same volume. The detailed derivation of relations (1.30), (1.31) and (1.32) are given in Appendix A.

Thus, this chapter describes a number of thermodynamic models of aggregation work, on the basis of which the full spectrum of relaxation times and the modes corresponding to these times describing the relaxation process of micellar solutions will be studied in the following chapters.

Chapter 2. Numerical solution of linearized Becker-Döring equations

2.1 Solution of linearized Becker-Döring equations as a decomposition on eigenfunctions of the self-adjoint evolution operator

When studying system of Becker-Döring equations (1.2), (1.5), (1.8), it is of particular interest to consider the linearized form of these equations. We will linearize over small deviations $\delta c_n(t)$ of concentrations $c_n(t)$ of aggregates from their equilibrium values $\tilde{c}_n(t)$ $c_n(t) = \tilde{c}_n(t) + \delta c_n(t)$ where $\delta c_n(t) \ll \tilde{c}_n(t)$, neglecting the nonlinear on deviations $\delta c_n(t)$ terms. As a result, we obtain an expression for the fluxes in the linearized form:

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n [\xi_1(t) + \xi_n(t) - \xi_{n+1}(t)], \quad \xi_n(t) \equiv \frac{\delta c_n(t)}{\tilde{c}_n}. \quad (2.1)$$

Equations (1.2), (1.5) with flux definition (2.1) describe the system behavior the better the more strictly inequality $|\xi_n(t)| \ll 1$, is satisfied. The problem of the applicability of the linearized equations analytically and numerically has been considered in [20; 37; 40; 50]. The following replacement of variables turns out to be convenient for analytical calculations:

$$u_n(t) \equiv \frac{\delta c_n(t)}{\sqrt{\tilde{c}_n}}, \quad (2.2)$$

and leads to the self-adjointness of the evolution operator of a micellar system. Substituting the definition (2.2) into the Becker-Döring system of equations, we obtain the equation on vector $\mathbf{u} \equiv \{u_1, u_2, \dots\}$:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \hat{M} \mathbf{u}, \quad (2.3)$$

where \hat{M} is a real coefficients symmetric matrix having a tridiagonal form with a nonzero first row and first column:

$$\hat{M} \equiv \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & \bullet & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \bullet & \bullet & 0 & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \bullet & \bullet & \bullet & \cdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \bullet & \bullet & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Bold dots denote the nonzero elements of matrix \hat{M} defined as

$$\begin{aligned} M_{1,1} &\equiv -a_1\tilde{c}_1 - \sum_{k=1}^{\infty} a_k\tilde{c}_k, \\ M_{1,i} = M_{i,1} &\equiv \left(a_{i-1}\frac{\tilde{c}_{i-1}}{\tilde{c}_i} - a_i \right) \sqrt{\tilde{c}_1\tilde{c}_i}, \quad i = 2, 3, \dots, \\ M_{2,2} &\equiv \left(\frac{1}{2}a_1\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_2} + a_2 \right) \tilde{c}_1, \\ M_{i,i} &\equiv \left(a_{i-1}\frac{\tilde{c}_{i-1}}{\tilde{c}_i} + a_i \right) \tilde{c}_1, \quad i = 3, 4, \dots, \\ M_{i,i+1} = M_{i+1,i} &\equiv a_i\tilde{c}_1\sqrt{\frac{\tilde{c}_i}{\tilde{c}_{i+1}}}, \quad i = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

To calculate the spectrum of relaxation times via matrix \hat{M} , it must be truncated at some sufficiently large size N . Since the plots of an aggregation work W_n show an increase as aggregation number n goes to infinity, it is always possible to choose such N that $\forall n > N : \tilde{c}_n \approx 0$. The plot of an aggregation work for cylindrical micelles has a linear growth, so we have to choose $N \sim 5000$. In the spherical case, growth is noticeably faster, and it is sufficient to choose $N \sim 200$. In the following chapters, a numerically found spectrum of matrix \hat{M} , which we will call "exact" will be used to check the accuracy of various methods of calculating the relaxation spectrum.

Equation

$$\sum_s A_{n,s} \psi_s^{(k)} = \lambda_k \psi_n^{(k)} \quad (2.6)$$

determines eigenvectors $\psi_n^{(k)}$ and real eigenvalues λ_k of matrix \hat{M} . Eigenvectors corresponding to different λ_k are orthogonal and can be considered orthonormal:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \psi_n^{(k)} \psi_n^{(m)} = \delta_{k,m}. \quad (2.7)$$

Here and below $\delta_{k,m}$ is the Kronecker symbol.

The complete set of eigenvectors $\psi_n^{(k)}$ forms an orthonormalized basis for any vector $\mathbf{u}(t)$ corresponding to a distribution function, and thus the solution of (2.6) can be represented as an eigenvector expansion:

$$u_n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \psi_n^{(k)} e^{-\lambda_k t}, \quad (2.8)$$

where b_k are given by initial conditions $u_n^{(0)}(t) \equiv u_n(t=0)$:

$$b_k = \sum_{n=1}^{\infty} u_n^{(0)} \psi_n^{(k)}. \quad (2.9)$$

Solution (2.8) describes the evolution of a micellar system with relaxation times λ_k^{-1} and their corresponding modes $\psi_n^{(k)}$. In the following we will study the different contributions to this solution under different initial conditions for micellar systems. Among the large number of times with a wide range of values, only the times corresponding to the stages of slow, fast, and ultrafast relaxation are of interest. These times can be identified by the localization of their corresponding eigenvectors $\psi_n^{(k)}$ in the space of aggregation numbers, which depends on the initial state of a micellar solution.

Let us illustrate the just stated arguments about localization of eigenvectors on the example of a system with spherical micelles. Because of the common for all considered spherical micelles models ((1.14), (1.17) and (1.19)) large difference between potential hump and well in aggregation work W_n (see figure 1.1, 1.2, and 1.3) the relaxation time spectrum is characterized by a hierarchy of time scales. First, during the ultrafast relaxation stage [3] to the left ($1 \leq n \leq n_c$) of the potential work hump W_n a quasiequilibrium distribution of aggregates is formed. Then, in the fast relaxation stage, the quasiequilibrium distribution forms to the right ($n > n_c$) of the potential hump, and the total number of stable aggregates in this region does not change. In the next stage, the slow relaxation, the overall equilibrium distribution is established by transitions of aggregates through the potential hump. The characteristic times of different stages differ by several orders of magnitude.

Let us consider two characteristic types of initial perturbations in this system: first, the addition of a small amount of surfactant monomers to an equilibrium surfactant system and, second, the uniform dilution of an equilibrium surfactant solution.

Let initial equilibrium distribution $\tilde{c}_n^{(0)}$ of the surfactant, according to (1.11), be given in the form:

$$\tilde{c}_n^{(0)} = \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n e^{-\bar{W}_n}. \quad (2.10)$$

First, consider the case where nonequilibrium is created at initial moment $t = 0$ by adding a small amount $\Delta c_1^{(0)} = \beta \tilde{c}_1^{(0)}$ of surfactant monomers, where $\beta \ll 1$. As a result, the new distribution $c_n^{(0)}$ at $t = 0$ will have the form:

$$\begin{aligned} c_1^{(0)} &\equiv \tilde{c}_1^{(0)} + \Delta c_1^{(0)} \equiv (1 + \beta) \tilde{c}_1^{(0)}, \\ \tilde{c}_n^{(0)} &\equiv \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n e^{-\bar{W}_n}, \quad n > 1. \end{aligned} \quad (2.11)$$

As a result, the system will relax to equilibrium distribution state \tilde{c}_n given by (1.11). Deviations $\delta c_n^{(0)}$ at $t = 0$ from distribution \tilde{c}_n can be written as:

$$\begin{aligned} \delta c_1^{(0)} &\equiv c_1^{(0)} - \tilde{c}_1 = (1 + \beta) \tilde{c}_1^{(0)} - \tilde{c}_1, \\ \delta c_n^{(0)} &\equiv c_n^{(0)} - \tilde{c}_n = e^{-\bar{W}_n} \left[\left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n - \tilde{c}_1^n \right], \quad n > 1. \end{aligned} \quad (2.12)$$

If we introduce

$$\delta \tilde{c}_1 \equiv \tilde{c}_1 - \tilde{c}_1^{(0)} \quad (2.13)$$

and linearize the expressions (2.12) on $\delta \tilde{c}_1$, they will take the following form:

$$\begin{aligned} \delta c_1^{(0)} &= \beta \tilde{c}_1^{(0)} - \delta \tilde{c}_1, \\ \delta c_n^{(0)} &= e^{-\bar{W}_n} \left[\left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^n - \left(\tilde{c}_1^{(0)} + \delta \tilde{c}_1\right)^n \right] = -e^{-\bar{W}_n} n \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^{n-1} \delta \tilde{c}_1, \quad n > 1. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Substituting expressions (2.14) into the condition of conservation of the amount of surfactant in the unit volume $\sum_{n=1}^{\infty} n \delta c_n^{(0)} = 0$ we get

$$\beta \tilde{c}_1^{(0)} = \delta \tilde{c}_1 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^{n-1} e^{-\bar{W}_n}. \quad (2.15)$$

Using equation (2.15), one can express tinitial deviations $\delta c_n^{(0)}$ from final equilibrium distribution \tilde{c}_n in notation of parameter β but it appears more convenient to express β through deviations $\delta \tilde{c}_1$ from the final state monomer concentration by substituting (2.15) into (2.14). The result is

$$\delta c_1^{(0)} = \delta \tilde{c}_1 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left(\tilde{c}_1^{(0)}\right)^{n-1} e^{-\bar{W}_n} - 1 \right). \quad (2.16)$$

By replacing $\tilde{c}_1^{(0)}$ in expressions (2.14) and (2.16) with concentrations \tilde{c}_1 in the framework of linear theory, we obtain finally:

$$\begin{aligned}\delta c_1^{(0)} &= \varphi_1^{(0)} \delta \tilde{c}_1, \\ \delta c_n^{(0)} &= \varphi_n^{(0)} \delta \tilde{c}_1, \quad n > 1,\end{aligned}\tag{2.17}$$

where

$$\varphi_1^{(0)} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^2 \tilde{c}_1^{k-1} e^{-\bar{W}_k} - 1, \quad \varphi_n^{(0)} \equiv -n \tilde{c}_1^{n-1} e^{-\bar{W}_n}, \quad n > 1.\tag{2.18}$$

Consider now as an initial perturbation an uniform dilution of the solution (that is, a $(1 + \beta)$ times decrease, where $\beta \ll 1$, of all equilibrium concentrations of monomers and aggregates in the solution at initial time $t = 0$). In this case, instead of expressions (2.11) we obtain:

$$\tilde{c}_n^{(0)} = (1 + \beta)^{-1} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n e^{-\bar{W}_n}, \quad n \geq 1.\tag{2.19}$$

Accordingly, instead of (2.12) one can write:

$$\delta c_n^{(0)} \equiv c_n^{(0)} - \tilde{c}_n = e^{-\bar{W}_n} \left[(1 - \beta) \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n - \left(\tilde{c}_1^{(0)} + \delta \tilde{c}_1 \right)^n \right], \quad n \geq 1,\tag{2.20}$$

and (2.14) is replaced by

$$\delta c_n^{(0)} = -\beta e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n - \delta \tilde{c}_1 n e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1}, \quad n \geq 1.\tag{2.21}$$

Analogously,

$$\beta \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n = -\delta \tilde{c}_1 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1}.\tag{2.22}$$

By eliminating β in (2.21) with (2.22), instead of (2.16) we arrive at

$$\delta c_n^{(0)} = \delta \tilde{c}_1 \left[\frac{e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^n \sum_{k=1}^{\infty} k^2 e^{-\bar{W}_k} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{k-1}}{\sum_{k=1}^{\infty} k e^{-\bar{W}_k} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^k} - n e^{-\bar{W}_n} \left(\tilde{c}_1^{(0)} \right)^{n-1} \right], \quad n \geq 1.\tag{2.23}$$

Similarly to the previous case, assuming $\tilde{c}_1^{(0)} \approx \tilde{c}_1$, we get instead (2.17) and (2.18):

$$\delta c_n^{(0)} = \varphi_n^{(0)} \delta \tilde{c}_1, \quad n \geq 1,\tag{2.24}$$

where

$$\varphi_n^{(0)} \equiv \frac{\tilde{c}_1^n e^{-\bar{W}_n} \sum_{k=1}^{\infty} k^2 e^{-\bar{W}_k} \tilde{c}_1^{k-1}}{\sum_{k=1}^{\infty} k e^{-\bar{W}_k} \tilde{c}_1^k} - n e^{-\bar{W}_n} \tilde{c}_1^{n-1}, \quad n \geq 1. \quad (2.25)$$

Relations (2.2), (2.9), (2.17) and (2.24) allow one to find solutions (2.8) for the specific models of micellar system aggregation work, as it will be done in the following sections for spherical and cylindrical aggregates.

2.2 Spherical aggregates

Consider a system of spherical aggregates with quasidroplet aggregation work model (1.17) and parameter values (1.18), assuming that attachment coefficients a_n are independent of n ($\forall n : a_n = 1$). We will search eigenvalues λ_k and eigenvectors $\psi_n^{(k)}$ numerically, truncating matrix \hat{M} at size $N = 250$. All calculations were performed at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.07$, which is larger than CCM $c_1^{crit} = 1.019$ and corresponds to $\tilde{\alpha} = 0.68$.

The spectrum of calculated eigenvalues λ_k contains $\lambda_1 = 0$ corresponding to the mass conservation law incorporated into the system, and others, positive, $\lambda_k > 0$, $k = 2, 3 \dots, 250$ is convenient to number in a value ascending order. The smallest of these positive eigenvalues – $\lambda_2 = 1.13 \cdot 10^{-6}$ – is several orders of magnitude different from the following one $\lambda_3 = 0.0418$ and represents the inverse slow relaxation time. Figure 2.1 gives a general view of the eigenvalue spectrum in the case of spherical aggregates.

In order to select among all values of λ_k the physically significant ones describing the observable stages of relaxation, we find amplitudes b_k , using definition (2.9) and calculated eigenvectors $\psi_n^{(k)}$. The results for initial conditions (2.17) and (2.24) are shown in figures 2.2 and 2.3 respectively at different scales for convenience. In the calculations, value $\delta\tilde{c}_1 = 0.001$ was used for certainty.

For both types of initial conditions we observe two groups of significant eigenvectors: for small values of k ($k < 15$) and for large values of k ($k > 70$). In the region with large k significant vectors are interspersed with almost insignificant ones. For example, eigenvector $\psi_n^{(116)}$ corresponding to $\lambda_{116} = 15.1708$ have the largest weight in its group b_{116} while its neighbors $\psi_n^{(115)}$ at $\lambda_{115} = 14.9435$ and $\psi_n^{(117)}$ at

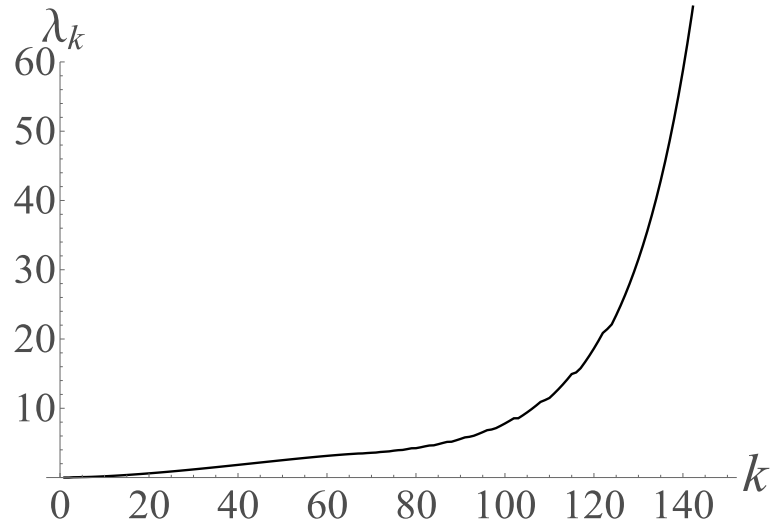


Figure 2.1 — Eigenvalues λ_k of matrix \hat{M} for spherical aggregates in ascending order.

$\lambda_{117} = 15.7785$ have weights b_{115} and b_{117} that are nearly zero. Despite the proximity of the corresponding eigenvalues, the appearance of these three eigenvectors is dramatically different, which is shown in figure 2.4.

Figure 2.4 shows that significant eigenvector $\psi_n^{(116)}$ describes relaxation in the premicellar region, in which this vector is completely localized. The other significant eigenvectors from figures 2.2 and 2.3 from the group with large numbers k show similar behavior. Their localization area covers more and more part of the premicellar region as number k decreases, until it reaches the position of maximum W_c and passes over it. Let us write down the eigenvalues corresponding to these vectors:

$$\{\lambda_{70} = 3.57, \quad \lambda_{73} = 3.95, \quad \lambda_{76} = 4.24, \quad \lambda_{83} = 4.62, \quad \lambda_{87} = 5.15, \quad \lambda_{92} = 5.88, \quad \lambda_{97} = 6.94, \quad \lambda_{102} = 8.55, \quad \lambda_{109} = 11.18, \quad \lambda_{116} = 15.17, \quad \lambda_{123} = 21.43\}. \quad (2.26)$$

To illustrate the above, here are the examples of eigenvectors $\psi_n^{(70)}$ at $\lambda_{70} = 3.57$ and $\psi_n^{(83)}$ at $\lambda_{83} = 4.62$ in figure 2.5

Taking into account the observed localization of eigenvectors $\psi_n^{(70)}$, $\psi_n^{(83)}$ and $\psi_n^{(116)}$ in the premicellar and near-critical regions, we can claim that corresponding large eigenvalues λ_k (2.26) determine the inverse times of the ultrafast relaxation spectrum [3]. Note that the search for the ultrafast relaxation times requires calculations not over complete matrix \hat{M} but only over its relatively small block [3]. Thus, calculations of eigenvalues on a square matrix of size $N = 20$ fully reproduce the set (2.26).

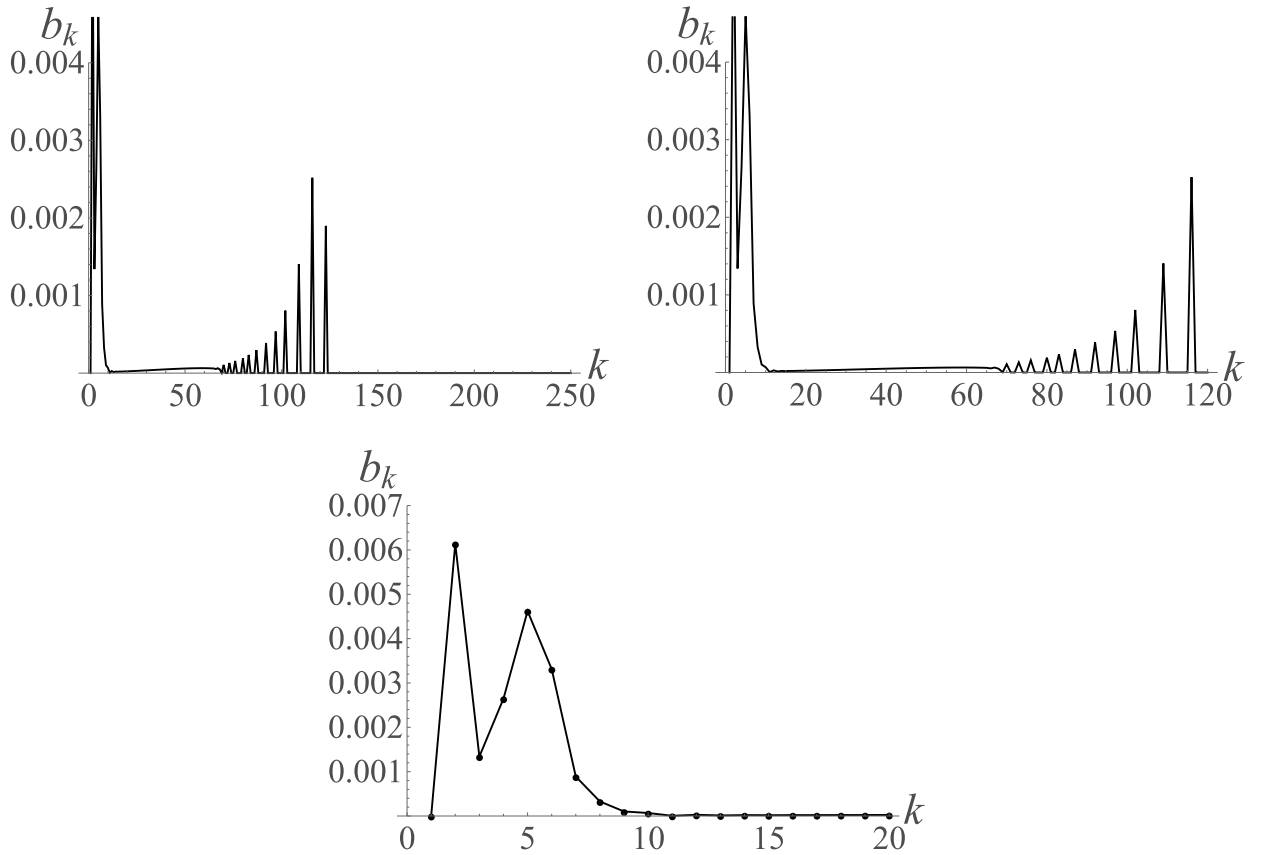


Figure 2.2 — Amplitudes b_k after adding monomers to the equilibrium system at three different scales.

Next, let us see how initial distribution $\delta\tilde{c}_n^{(0)} = \boldsymbol{\varphi}_n^{(0)}\delta\tilde{c}_1$ given by (2.18) and (2.25) is transformed by going through fast and ultrafast relaxation stages. By analogy with (2.2), let us introduce $u_n^{(0)} \equiv \frac{\delta c_n^{(0)}}{\sqrt{\tilde{c}_n}}$:

$$u_n^{(0)} = \chi_n^{(0)}\delta\tilde{c}_1, \quad \chi_n^{(0)} \equiv \frac{\boldsymbol{\varphi}_n^{(0)}}{\sqrt{\tilde{c}_n}}. \quad (2.27)$$

After the ultrafast relaxation stage, all exponents with eigenvalues (2.26) in solution (2.8) will turn almost to zero, and the sum in (2.8) will be given mainly by the first 10 modes, whose values will not change during the ultrafast relaxation phase. Final distribution $u_n^{(1)} = \chi_n^{(1)}\delta\tilde{c}_1$ is given together with $u_n^{(0)}$ in figure 2.6 for the both types of initial conditions. The black dashed line shows initial distributions (2.18) and (2.25), the red dashed line shows how the distributions look like after the ultrafast relaxation stage is complete. One can see that the distributions have changed only in the premicellar region and that the noticeable differences that existed in this region for the two initial conditions have strongly flattened out.

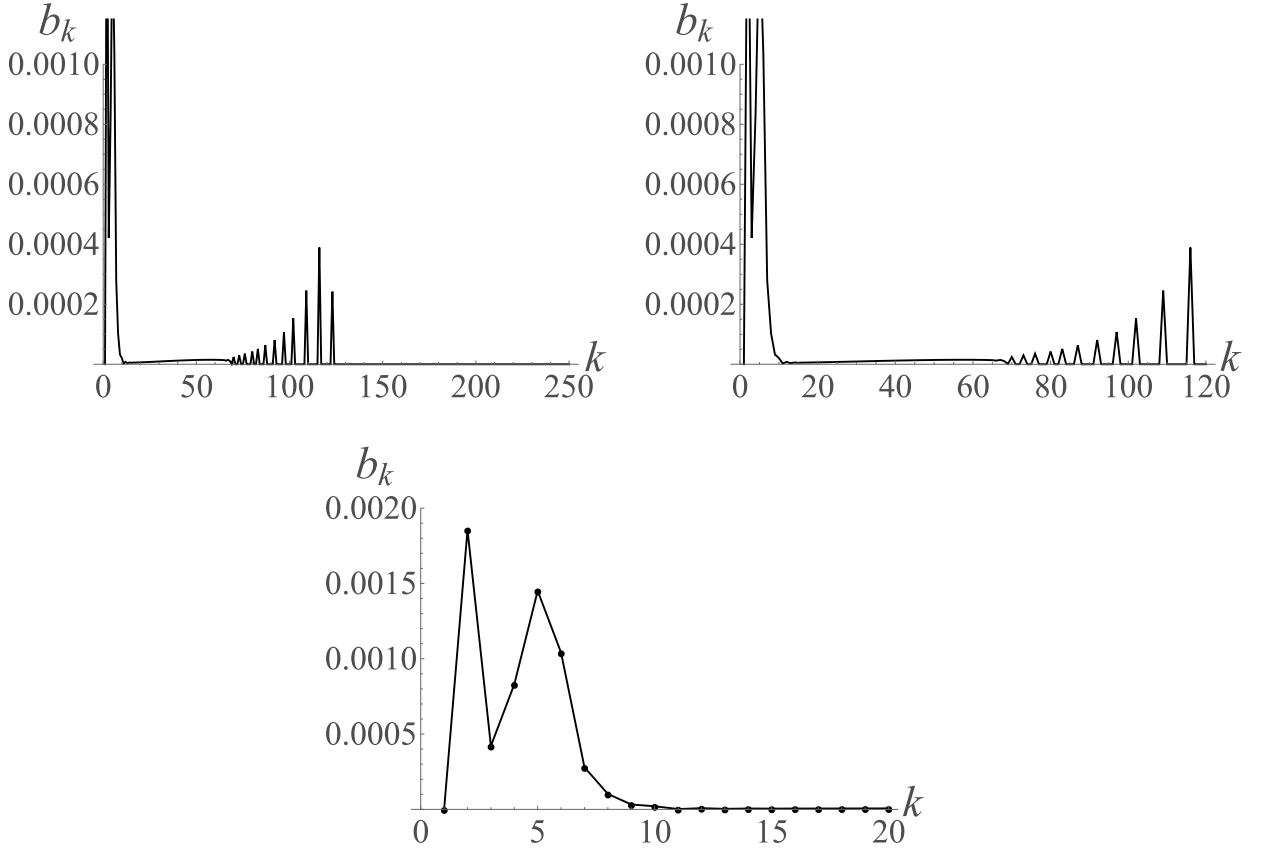


Figure 2.3 — Amplitudes b_k after dilution of the equilibrium system at three different scales.

Let us show that the flattening of the distributions noted above is related to the fact that for both cases of initial conditions, a quasiequilibrium distribution is established in the premicellar region after the ultrafast relaxation stage. Such distribution $c_n^{(qe)} = \left(c_1^{(qe)}\right)^n e^{-\bar{W}_n}$ has the form of an equilibrium distribution (1.11) with some monomer concentration $c_1^{(qe)} = \tilde{c}_1 + \delta c_1^{(qe)}$ therefore

$$\delta c_n^{(qe)} \equiv c_n^{(qe)} - \tilde{c}_n \approx n \tilde{c}_1^{n-1} e^{-\bar{W}_n} \delta c_1^{(qe)}, \quad \delta c_1^{(qe)} \equiv c_1^{(qe)} - \tilde{c}_1. \quad (2.28)$$

Or, in notation (2.2),

$$u_n^{(qe)} = n \tilde{c}_1^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{\bar{W}_n}{2}} \delta c_1^{(qe)}. \quad (2.29)$$

Value $\delta c_1^{(qe)}$ is determined by the condition of equality of the amount of surfactants in the premicellar region at the initial moment and after the stage of ultrafast relaxation, during which only redistribution of surfactants in this region occurs. As a result, we have:

$$\sum_{n=1}^{n_c} n \delta c_n^{(0)} = \delta c_1 \sum_{n=1}^{n_c} n \varphi_n^{(0)} = \delta c_1^{(qe)} \sum_{n=1}^{n_c} n^2 \tilde{c}_1^{n-1} e^{-\bar{W}_n}. \quad (2.30)$$

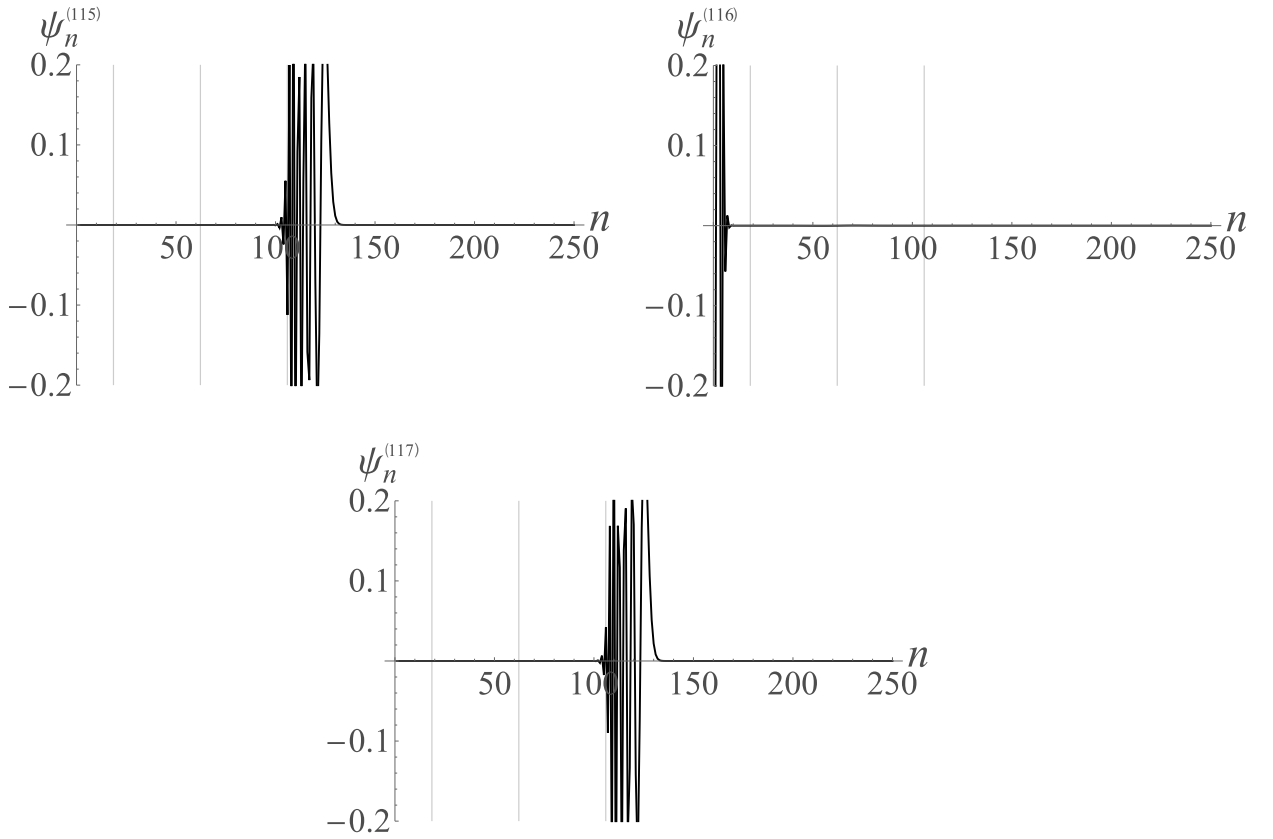


Figure 2.4 — Eigenvectors $\psi_n^{(115)}$, $\psi_n^{(116)}$ and $\psi_n^{(117)}$ as functions of aggregation number n . From here on, the vertical lines mark the values of n_c , n_s , and $2n_s - n_c$ (a point symmetric to n_c with respect to n_s).

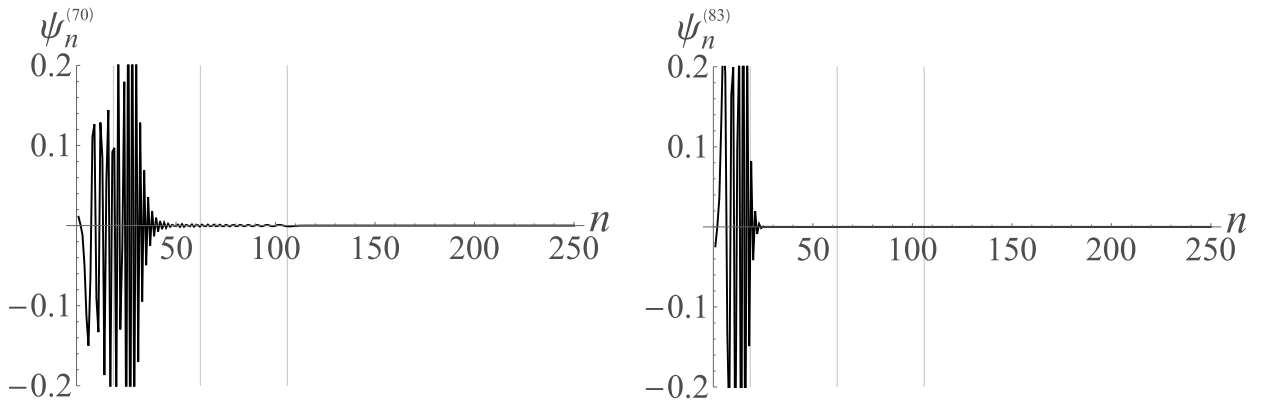


Figure 2.5 — Eigenvectors $\psi_n^{(70)}$ and $\psi_n^{(83)}$ as functions of aggregation number n .

Substituting equation $\delta c_1^{(qe)} = \frac{\delta c_1 \sum_{k=1}^{n_c} k \varphi_k^{(0)}}{\sum_{k=1}^{n_c} k^2 \tilde{c}_1^{k-1} e^{-\bar{W}_k}}$ in (2.29) gives

$$u_n^{(qe)} = \chi_n^{(qe)} \delta c_1, \quad \chi_n^{(qe)} \equiv \frac{n \tilde{c}_1^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\bar{W}}{2}} \sum_{k=1}^{n_c} k \varphi_k^{(0)}}{\sum_{k=1}^{n_c} k^2 \tilde{c}_1^{k-1} e^{-\bar{W}_k}}. \quad (2.31)$$

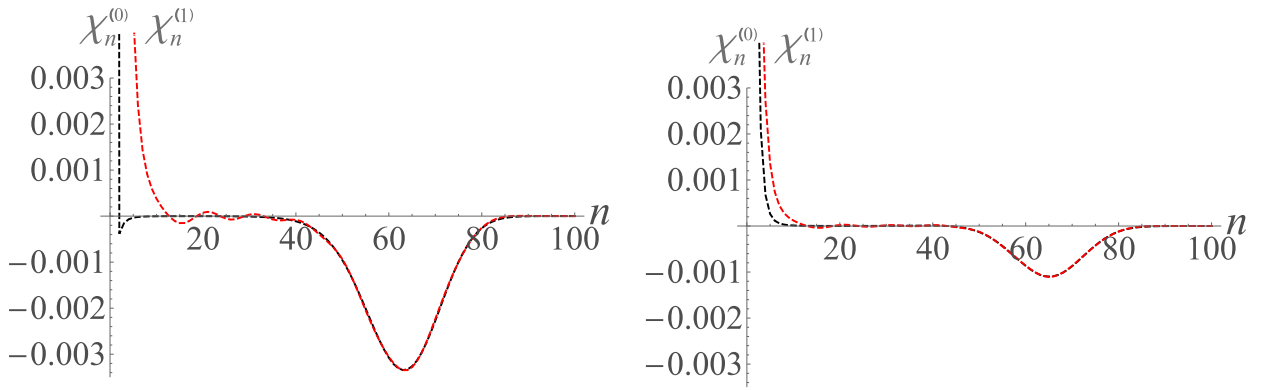


Figure 2.6 — Changes in the initial distribution as a function of aggregation number n after the ultrafast relaxation stage completion for two initial conditions: monomer addition (left) and dilution (right).

Figure 2.7 shows a close-up of initial distribution $\chi_n^{(0)}$ (black solid line), distribution $\chi_n^{(1)}$ formed after the ultrafast relaxation stage (black dashed line), and quasiequilibrium distribution $\chi_n^{(qe)}$ (red dashed line). All of them are localized in the premicellar region. Both for the initial distribution with $\varphi_n^{(0)}$ defined by expression (2.18) and for case (2.25), the plots of $\chi_n^{(1)}$ and $\chi_n^{(qe)}$ coincide in the region of aggregation numbers $1 \leq n \leq 10$, which confirms the establishment of quasiequilibrium in this region. According to (1.8), the establishment of quasiequilibrium in the premicellar region means that $J_n \approx 0$ in region $1 \leq n \leq 10$.

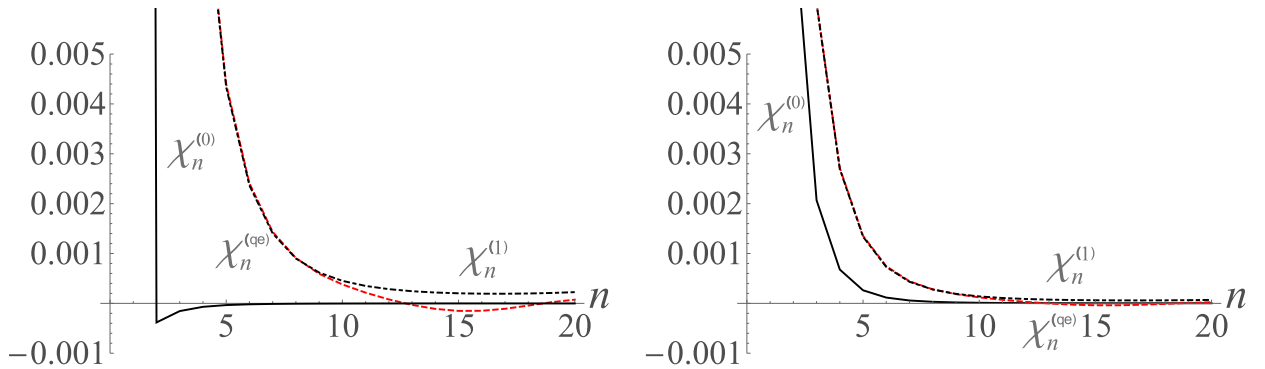


Figure 2.7 — Establishment of the quasiequilibrium distribution $\chi_n^{(qe)}$ after completion of the ultrafast relaxation stage for two initial conditions: monomer addition (left) and dilution (right).

The ultrafast relaxation stage is followed by the fast relaxation stage, which spectrum corresponds to significant eigenvectors with numbers $k = 2, 3, \dots, 10$ in figure 2.1 (amplitude b_{10} is already almost zero). Examples of eigenvectors corresponding to fast relaxation times are given in figure 2.8.

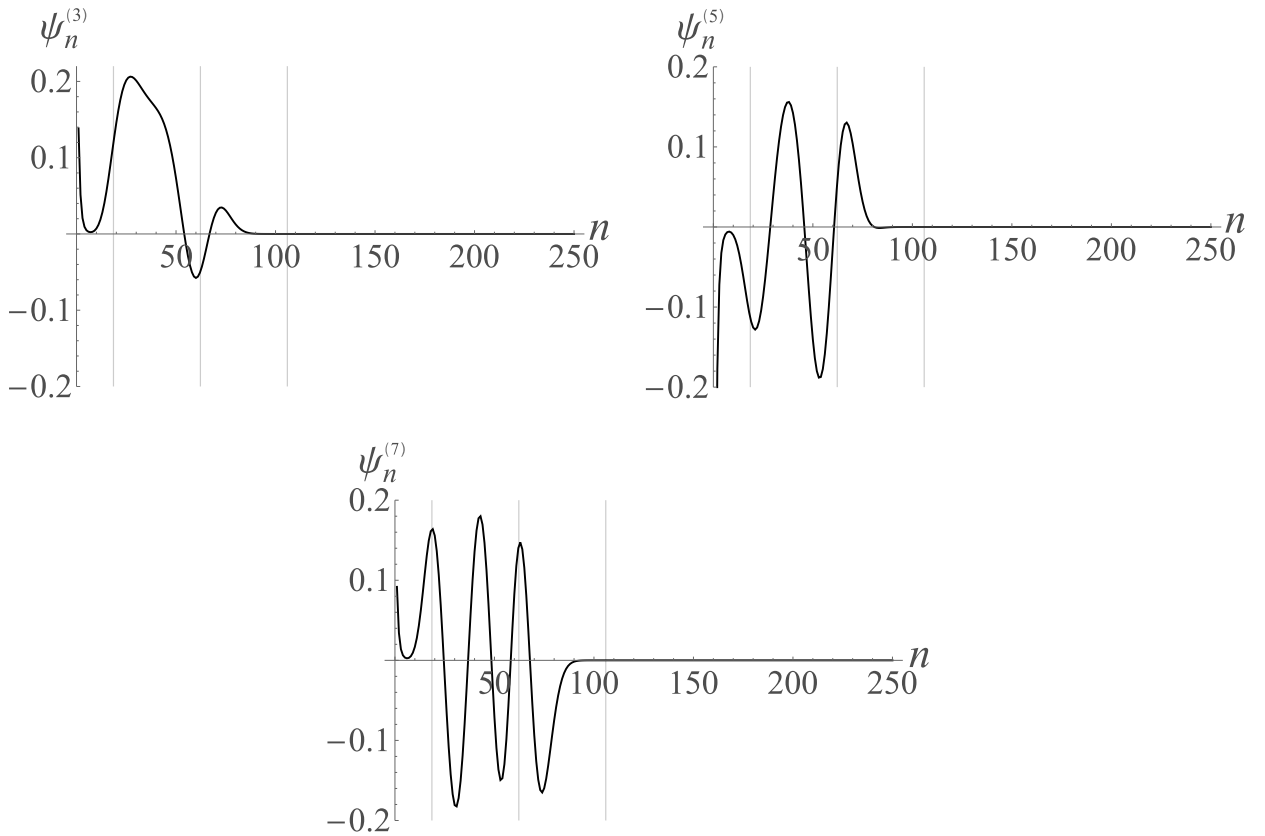


Figure 2.8 — Eigenvectors $\psi_n^{(3)}$, $\psi_n^{(5)}$ and $\psi_n^{(7)}$ as functions of aggregation number n .

Number of oscillations of eigenvectors $\psi_n^{(k)}$ grows with number k . In contrast to the vectors associated with the ultrafast relaxation stage, eigenvectors $\psi_n^{(k)}$ considered now are also not equal to zero in the vicinity of bottom of the potential well $n_s = 62$ of an aggregation work W_n . The excess number of micelles (compared to the equilibrium state) for all considered $\psi_n^{(k)}$ is extremely small: $\sum_{n=n_c}^{\infty} \psi_n^{(k)} \sqrt{\tilde{c}_n} \approx 0$, $k = 3, 4, \dots, 10$. This fact corresponds to the well-known law of conservation of the number of micelles at the stage of fast relaxation.

Let us write down the first few numerically obtained inverse fast relaxation times:

$$\{\lambda_2 = 0.0405, \lambda_3 = 0.0521, \lambda_4 = 0.0698, \lambda_5 = 0.0766, \lambda_6 = 0.0957\}. \quad (2.32)$$

Unlike the ultrafast relaxation spectrum (2.26), there is no easy way to obtain these values numerically. Chapter 3 of this thesis is devoted to obtaining analytical predictions for the fast relaxation spectrum.

After the stage of fast relaxation, solution (2.8) takes form $u_n(t) = b_2 \psi_n^{(2)} e^{-\lambda_2 t}$ and the slow relaxation stage begins. Eigenvector $\psi_n^{(2)}$ and vector $\varphi_n^{(2)} \equiv \frac{\psi_n^{(2)}}{\sqrt{\tilde{c}_n}}$ are

shown in figure 2.9. The linear form of the right graph in the premicellar and micellar regions indicates that a quasiequilibrium distribution has formed in these regions by the end of the fast relaxation stage.

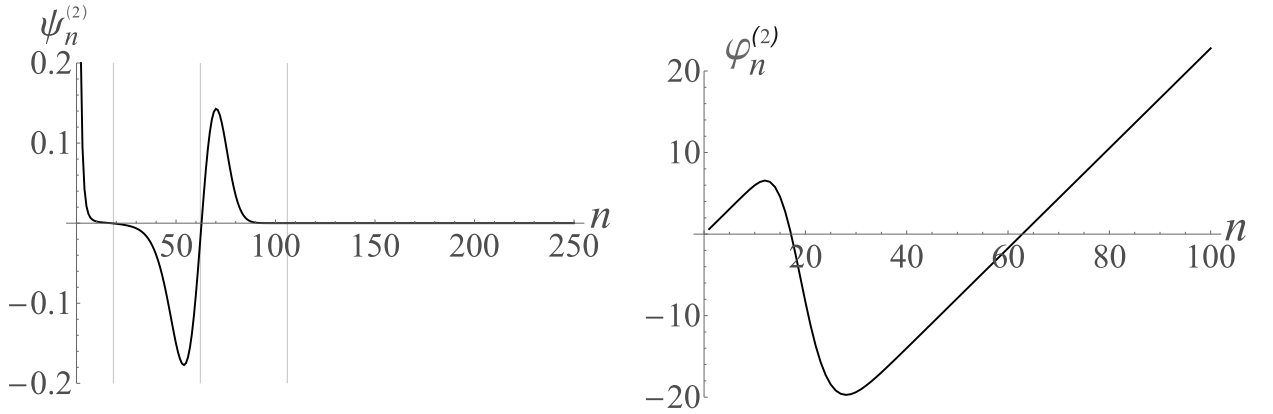


Figure 2.9 — The eigenvector $\psi_n^{(2)}$ and the vector $\varphi_n^{(2)}$ as functions of the aggregation number n .

For the dimensionless inverse time of slow relaxation in [4;31;37] the following analytical expression was obtained:

$$\lambda_2^{an} = \left(\frac{\tilde{C}_M}{\tilde{J}} \left(1 - \frac{\tilde{C}_M \tilde{n}_M^2}{\tilde{c}_1 + \tilde{C}_M [\tilde{n}_M^2 + (\Delta \tilde{n}_M)^2]} \right) \right)^{-1}, \quad (2.33)$$

where $\tilde{C}_M \equiv \sum_{n=n_c}^{\infty} \tilde{c}_n$ is the total concentration of micelles, $\tilde{n}_M \equiv \frac{\sum_{n=n_c}^{\infty} \tilde{c}_n}{\tilde{C}_M}$ — average

aggregation number in micelles, $\Delta \tilde{n}_M \equiv \sqrt{\sum_{n=n_c}^{\infty} (n - \tilde{n}_M)^2 \frac{\tilde{c}_n}{\tilde{C}_M}}$ — the standard

deviation of the mean aggregation number, and $\tilde{J} \equiv \tilde{c}_1 \left(\sum_{n=2}^{n_s} \frac{1}{a_n \tilde{c}_n} \right)^{-1}$ — the

quasistationary flux through the potential hump of aggregation work W_n at $n = n_c$. The result of the calculations using expression (2.33) — $\lambda_2^{an} = 1.21 \cdot 10^{-6}$ — is close to the result of the numerical calculation of matrix \hat{M} spectrum — $\lambda_2 = 1.13 \cdot 10^{-6}$.

Thus, for the case of spherical micelles, it is possible to separate a small number of physically significant eigenvalues from the large numerically found spectrum of eigenvalues, divide them into three relaxation stages, and predict the values of the slow relaxation time and the ultrafast relaxation spectrum. Analytical predictions of the fast relaxation spectrum will be discussed in chapter 3.

2.3 Cylindrical aggregates

Relations (2.1)-(2.25) remain valid for cylindrical micelles, but to correctly determine the relaxation times from equation (2.6) it is required to significantly increase matrix \hat{M} size up to $N \sim 10000$ at high concentrations. During the relaxation to equilibrium of the solution of cylindrical micelles, the same stages as for spherical micelles are realized and similar groups of eigenvectors are observed. Examples of the eigenvectors describing the fast relaxation (with number $k = 4$) and the eigenvector describing the ultrafast relaxation stage (with number $k = 1229$) are shown in figure 2.10. These vectors are localized near the potential well and premicellar regions, respectively.

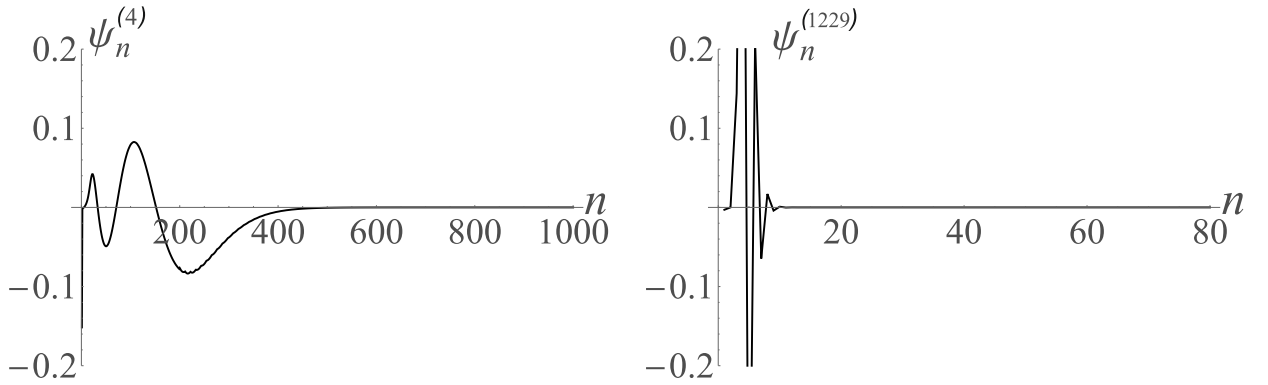


Figure 2.10 — The eigenvectors $\psi_n^{(4)}$, and $\psi_n^{(1229)}$ as functions of the aggregation number n .

Consider a system of cylindrical aggregates with an aggregation work (1.26) at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.2$ ($\tilde{\alpha} = 0.34$). For such a concentration value, it is sufficient to choose $N = 4000$. The ultrafast relaxation spectrum corresponding to the eigenvectors localized in the premicellar region contains 4 eigenvalues:

$$\{\lambda_{554} = 5.45, \quad \lambda_{687} = 8.16, \quad \lambda_{1229} = 25.2, \quad \lambda_{4000} = 10402\}. \quad (2.34)$$

With an accuracy of three significant digits, all these values can be obtained by selecting a submatrix of size 10×10 from matrix \hat{M} and taking out the 4 largest eigenvalues of the corresponding matrix.

After passing the stage of ultrafast relaxation, a quasiequilibrium distribution is established in the premicellar region. A similar distribution is established in the

micellar region after passing the stage of fast relaxation, after which the stage of slow relaxation begins, at which the type of deviation of the distribution from the equilibrium distribution is entirely determined by eigenvector $\psi_n^{(2)}$, which in notation of $\varphi_n^{(2)} = \frac{\psi_n^{(2)}}{\sqrt{c_n}}$ has the form shown in figure 2.11. The plot is completely similar to the figure 2.9 obtained for spherical aggregates.

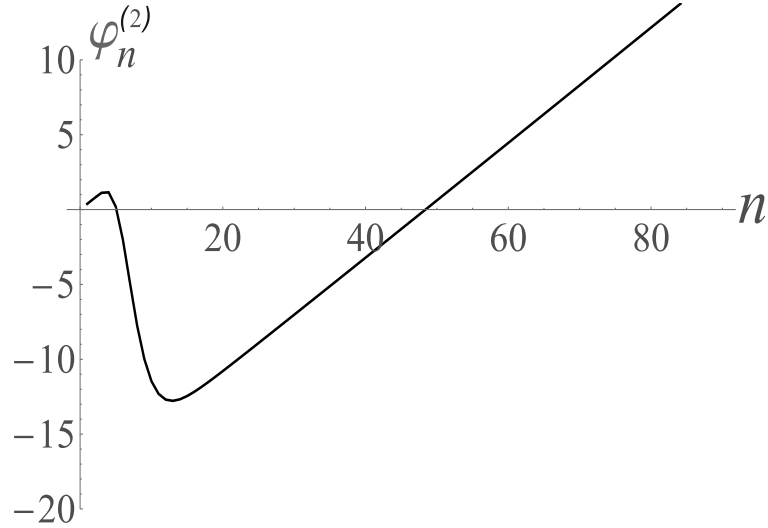


Figure 2.11 — Vector $\varphi_n^{(2)}$ as a function of aggregation number n for a system of cylindrical aggregates.

The inverse slow relaxation time, just as for spherical micelles, can be calculated by the formula (2.33). Result $\lambda_2^{an} = 6.781 \cdot 10^{-5}$ is almost identical to exact value $\lambda_2 = 6.786 \cdot 10^{-5}$. The value turned out to be larger than in the case of spherical micelles, because in this model of aggregation work the height of the potential hump is slightly lower than for the quasidroplet model.

The characteristic fast relaxation times obtained in this way are about 5 times larger for cylindrical micelles than for spherical micelles. The reason for this difference is the markedly increased width of the potential well of aggregation work.

Thus, in this chapter, we were able to identify physically significant relaxation times for both spherical and cylindrical aggregates based on the analysis of eigenvectors.

Chapter 3. Analytical calculations of fast relaxation time spectrum for spherical micelles

3.1 Basic assumptions required for analytical calculations of fast relaxation times

A quantitative numerical analysis of a fast relaxation times spectrum as a function of surfactant concentration was previously performed in [31] based on a solution of equation (2.3) in the framework of the droplet model of spherical micelles. Analytical calculations of fast relaxation time spectra (see [4; 5; 40; 43]) were based on the following assumptions:

1. In $1 \leq n \leq n_c$ region, a quasiequilibrium distribution of aggregates [3] is established during the ultrafast relaxation, and fluxes J_n in this region turn to zero. Then condition $J_{n_c} = 0$ leads to the conservation of the total number of micelles at $n > n_c$ and, as a consequence, equation (1.5) takes the form:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{n=n_c}^{\infty} J_n. \quad (3.1)$$

2. Aggregation number n is considered as a continuous variable of linearized distribution of aggregates ξ_n , fluxes J_n , attachment coefficients a_n and aggregation work W_n . Then the finite differences in equations (1.2) and (2.1) can be replaced by the derivatives on aggregation number n at $n > n_c$:

$$J_n - J_{n-1} \simeq -\frac{\partial J_n}{\partial n}, \quad \xi_{n+1} - \xi_n \simeq \frac{\partial \xi_n}{\partial n}. \quad (3.2)$$

3. A summation over n for $n > n_c$ can be replaced by an integration.
4. A quadratic approximation near the bottom of the potential well at $n = n_s$ can be used for an aggregation work W_n :

$$W_n = W_s + w(r), \quad w(r) \simeq r^2, \quad r \equiv \frac{n - n_s}{\Delta n_s}, \quad \Delta n_s \equiv \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{d^2 W_n}{dn^2}\right)\bigg|_{n=n_s}}}. \quad (3.3)$$

Comparison with the results of numerical integration of the Becker-Döring equations shows that the first and third assumptions are met at the stage of fast relaxation with high accuracy. In addition, the dependence of attachment coefficients

a_n on aggregation number n can be neglected, since replacement of a_n by the value taken at the bottom of the potential well has no significant effect on numerically calculated relaxation times. For convenience, we will further assume $\forall n : a_n = 1$.

To eliminate significant differences (see curves (3) and (4) in figure 3.1) between the results of the numerical calculation and the analytical results obtained in [31] for the fast relaxation times for the droplet model of aggregation work, in [32] an attempt was made to take into account the second derivatives in (3.2) and corrections to the quadratic approximation of an aggregation work in equation (3.3). It was shown that this approach eliminates degeneracy in the analytical spectrum and improves agreement with numerical calculations. However, later it was found that the method formulated in [32] gives significantly worse results as applied to the quasidroplet model of spherical micelles [26]. This fact can be explained by the greater asymmetry of the potential well in the quasidroplet model with respect to the droplet model. Similar issues appeared to be observed for other models of spherical micelles as well. Therefore, this chapter aims to modify perturbation theory as applied to the linearized Becker-Döring differential equation so that it is applicable to any model of aggregation work for micelles of various shapes as well as for other aggregation phenomena with relaxation to an equilibrium state described by the molecular mechanism.

In view of the above, in order to construct a qualitative analytical theory, the first and third assumptions are retained in the analysis, and more accurate decompositions are constructed instead of the second and fourth assumptions. On the basis of the new assumptions, a more precise theory has been constructed, which gives more qualitative predictions of a fast relaxation spectrum. Note that the approach outlined in [31] represents a main approximation of the new theory, and then the task is to find corrections to this main approximation.

3.2 General scheme of passing to the differential form of the linearized Becker-Döring equations

In [8] a general scheme of passing from finite-difference equations (1.2) and (1.5) to the differential ones was proposed, based on the relations

$$J_n - J_{n-1} = \hat{D}_-^{(n)} J_n, \quad (3.4)$$

$$\xi_{n+1} - \xi_n = \hat{D}_+^{(n)} \xi_n, \quad (3.5)$$

where the operators are introduced as

$$\hat{D}_-^{(n)} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}, \quad \hat{D}_+^{(n)} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}. \quad (3.6)$$

As a result, (1.2) and (1.5) take the form:

$$\tilde{c}_1 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = - \int_{n_-}^{+\infty} J_n dn, \quad (3.7)$$

$$\tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \hat{D}_-^{(n)} J_n, \quad (3.8)$$

and flux (2.1) –

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left[\xi_1 - \hat{D}_+^{(n)} \xi_n \right]. \quad (3.9)$$

The lower integration limit in (3.7) has to satisfy conditions $n_- \gg 1$ and $\sum_{n=1}^{n_-} J_n \ll \int_{n_-}^{+\infty} J_n dn$. The choice of such n_- is always possible due to the exponential decrease of equilibrium distribution (1.9) standing as a factor in expression (3.9). For the same reason we can extend the lower limit of integration to $-\infty$.

If we define the scalar product of two arbitrary functions v_n and q_n as

$$(v_n, q_n) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} v_n \cdot q_n dn, \quad (3.10)$$

then operators $\hat{D}_-^{(n)}$ and $\hat{D}_+^{(n)}$ are adjoint $(\hat{D}_-^{(n)})^+ = \hat{D}_+^{(n)}$:

$$\begin{aligned} \left(v_n, \hat{D}_+^{(n)} q_n \right) &= \left(\hat{D}_-^{(n)} v_n, q_n \right), \\ \left(v_n, \hat{D}_-^{(n)} q_n \right) &= \left(\hat{D}_+^{(n)} v_n, q_n \right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

For the given equilibrium distribution, relations (3.7), (3.8) with taking into account (3.9) represent a closed system of equations for value ξ_1 and function $\xi(r)$ (hereafter, variable r (3.3) will be used instead of aggregation number n). By writing the desired quantities as a column vector $\boldsymbol{\xi} \equiv \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi(r) \end{pmatrix}$, one can represent the mentioned system of equations in the form $\frac{\partial \boldsymbol{\xi}}{\partial t} = -\hat{A} \boldsymbol{\xi}$. It is convenient to solve

such a system using perturbation theory if the linear operator in the right-hand side is self-adjoint, which can be obtained by doing a certain substitution of variables.

First, let's define the scalar product of two arbitrary vectors

$$\mathbf{v}(r) \equiv \begin{pmatrix} v^{(1)} \\ v(r) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}(r) \equiv \begin{pmatrix} q^{(1)} \\ q(r) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

by relation

$$(\mathbf{v}, \mathbf{q}) \equiv v^{(1)}q^{(1)} + (v, q), \quad (3.13)$$

where, by analogy with (3.10), we can write

$$(v, q) = \int_{-\infty}^{\infty} v(r) \cdot q(r) dr. \quad (3.14)$$

Then the condition of self-adjointness of arbitrary operator \hat{A} will be written in the form

$$(\mathbf{v}, \hat{A}\mathbf{q}) = (\hat{A}\mathbf{v}, \mathbf{q}). \quad (3.15)$$

It is convenient to make a passing from function $\xi(r)$ to $u(r) \equiv \xi(r) \sqrt{\tilde{c}(r)}$ and from ξ_1 to $u^{(1)} \equiv \xi_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\Delta n_s}}$, and replace time t with variable

$$\tau \equiv \frac{\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} t. \quad (3.16)$$

Equations (3.7), (3.8) then take the form:

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = -\frac{(\Delta n_s)^3}{\tilde{c}_1} u^{(1)} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) dr + (\Delta n_s)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{D}_- [\tilde{c}(r)]}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} u(r) dr, \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial u(r)}{\partial \tau} = \frac{(\Delta n_s)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} \hat{D}_- [\tilde{c}(r)] u^{(1)} - \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{u(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right]. \quad (3.18)$$

Ratio (3.17) was used to obtain the second term of the right-hand side of (3.11). Operators \hat{D}_- and \hat{D}_+ in notation of variable r have the form:

$$\hat{D}_- \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! (\Delta n_s)^{k-1}} \frac{\partial^k}{\partial r^k}, \quad \hat{D}_+ \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k! (\Delta n_s)^{k-1}} \frac{\partial^k}{\partial r^k}. \quad (3.19)$$

Smallness of parameter $\frac{1}{\Delta n_s}$ allows one to take into account a finite number of terms in \hat{D}_+ and \hat{D}_- with a given accuracy. An additional factor Δn_s has been included in the definition of these operators, so in the main approximation $\hat{D}_- \simeq -\frac{\partial}{\partial r}$, $\hat{D}_+ \simeq \frac{\partial}{\partial r}$.

To reduce the size of formulas it is convenient to enter values

$$S \equiv e^{-\frac{W_s}{2}} (\Delta n_s)^{\frac{3}{2}}, \quad U \equiv \frac{e^{W_s}}{\tilde{c}_1} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) dr = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w(r)} dr, \quad (3.20)$$

$$y(r) \equiv \frac{e^{\frac{W_s}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} \hat{D}_- [\tilde{c}(r)] = e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- \left[e^{-w(r)} \right] \quad (3.21)$$

and define operator \hat{H} by the relation

$$\hat{H} [v(r)] \equiv \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{v(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right]. \quad (3.22)$$

By applying (1.9) and (3.3), expression (3.22) can be rewritten in a more convenient form:

$$\hat{H} [v(r)] = e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- \left[e^{-w(r)} \hat{D}_+ \left[e^{\frac{w(r)}{2}} v(r) \right] \right]. \quad (3.23)$$

Operator \hat{H} is self-adjoint within a scalar product (3.10):

$$\begin{aligned} (v, \hat{H}q) &= \int_{-\infty}^{+\infty} v(r) \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{q(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right] dr = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{v(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \hat{D}_+ \left[\frac{q(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] dr. \end{aligned} \quad (3.24)$$

The symmetry of the last expression with respect to permutation $v \leftrightarrow q$ denotes the self-adjointness of operator \hat{H} . For the proof we used relation (3.11).

In notations (3.20)-(3.23) equations (3.17), (3.18) take the form:

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = -US^2 u^{(1)} + S \int_{-\infty}^{+\infty} y(r) u(r) dr, \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial u(r)}{\partial \tau} = Sy(r) u^{(1)} - \hat{H}u(r).$$

In matrix form, system (3.25) can be written as

$$\partial_\tau \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u(r) \end{pmatrix} = -\hat{A} \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u(r) \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

where linear operator \hat{A} is given by matrix

$$\hat{A} \equiv \begin{pmatrix} US^2 & -S(y, \dots) \\ -Sy(r) & \hat{H} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

This operator is self-adjoint, i.e. it satisfies relation (3.15). Indeed, calculating the left part of (3.15), we obtain:

$$\left(\mathbf{v}, \hat{A}\mathbf{q} \right) = US^2 v^{(1)} q^{(1)} - Sv^{(1)}(y, q) - Sq^{(1)}(y, v) + \left(v, \hat{H}q \right). \quad (3.28)$$

This expression, taking into account (3.24), is symmetric with respect to permutation $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{q}$.

Further we will need relations based on definitions (3.20)-(3.23), formula (3.11) and obvious equations $\hat{D}_+[1] = \hat{D}_-[1] = 0$, $\hat{D}_+[r] = 1$, $\hat{D}_-[r] = -1$ derived from definition (3.19) of operators \hat{D}_+ and \hat{D}_- :

$$\hat{H}\sqrt{\tilde{c}_1} = 0, \quad (3.29)$$

$$\hat{H}g(r) = y(r), \quad g(r) \equiv \frac{e^{\frac{W_s}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1}} r \sqrt{\tilde{c}(r)} = r e^{-\frac{w(r)}{2}}, \quad (3.30)$$

$$\left(y(r), \sqrt{\tilde{c}(r)} \right) = 0, \quad (3.31)$$

$$\left(y(r), g(r) \right) = U. \quad (3.32)$$

Using these relations, we can find zero modes $\hat{A}\zeta_i = 0$ of operator \hat{A} : vector

$$\zeta_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-\frac{w(r)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

corresponding to the law of conservation of the number of micelles, and vector

$$\zeta_2 \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ Sr e^{-\frac{w(r)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

corresponding to the law of conservation of the amount of surfactant.

3.3 Passing to the matrix form of the evolution operator. General form of the equation on eigenvalues, which determine the relaxation times

Let E_k and $\psi_k(r)$ be the eigenvalues and normalized eigenfunctions of the operator \hat{H} :

$$\hat{H}\psi_k(r) = E_k\psi_k(r), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.35)$$

Using definition (3.22) and property (3.24), we can obtain a following representation for E_i eigenvalues:

$$E_k = \left(\psi_k, \hat{H}\psi_k \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) \left(\hat{D}_+ \left[\frac{\psi_k(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right)^2 dr, \quad (3.36)$$

from which follows $\forall k : E_k \geq 0$. Let us assume that the eigenvalues E_k are arranged in ascending order. According to (3.29) the minimal value $E_0 = 0$ is realized for the eigenfunction

$$\psi_0(r) = \frac{e^{-\frac{w(r)}{2}}}{U}. \quad (3.37)$$

Let us present $y(r)$ and $u(r)$ as eigenfunction expansions of operator \hat{H} :

$$y(r) = \sum_{k=0}^{\infty} y_k \psi_k, \quad y_k \equiv (y, \psi_k), \quad (3.38)$$

$$u(r) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \psi_k, \quad u_k \equiv (u, \psi_k). \quad (3.39)$$

In this notation, scalar product (3.14) can be written in the form:

$$(v, q) = \sum_{k=0}^{\infty} v_k q_k, \quad (3.40)$$

and system of equations (3.25) will change to

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = -US^2 u^{(1)} + S \sum_{k=0}^{\infty} y_k u_k, \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial u_k}{\partial \tau} = S y_k u^{(1)} - E_k u_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

In matrix notation this system has the form of equation

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tau} = -\hat{A} \mathbf{u} \quad (3.42)$$

for vector

$$\mathbf{u} \equiv \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u_k \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

where matrix

$$\hat{A} \equiv \begin{pmatrix} US^2 & -Sy_0 & -Sy_1 & -Sy_2 & \cdots & -Sy_k & \cdots \\ -Sy_0 & E_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ -Sy_1 & 0 & E_1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ -Sy_2 & 0 & 0 & E_2 & \cdots & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ -Sy_k & 0 & 0 & 0 & \cdots & E_k & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

is operator (3.27) in \hat{H} -representation.

It was obtained above (see (3.33) and (3.34)) that operator \hat{A} has a twice degenerate zero eigenvalue. Let us write explicitly the equation on the eigenvalues of matrix (3.44). Using the eigenfunction of operator \hat{H} expansion in (3.30) and taking into account (3.35) we obtain

$$y_k = E_k g_k, \quad g_k \equiv (g, \psi_k). \quad (3.45)$$

Expression (3.45) shows that $y_0 = 0$ because $E_0 = 0$. Thus, the second row and the second column in the matrix (3.44) consist of zeros. This fact allows us to rewrite characteristic equation

$$\det(\hat{A} - \lambda \hat{I}) = 0 \quad (3.46)$$

as

$$\lambda \left[(US^2 - \lambda) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(Sy_k)^2}{(E_k - \lambda)} \right] = 0, \quad (3.47)$$

where factor λ on the left-hand side corresponds to the zero solution.

To simplify the equation for eigenvalues, we can use relation (3.32) in which the scalar product is written as (3.40), and take into account (3.45). When both parts are multiplied by S^2 we get relation

$$US^2 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(Sy_k)^2}{E_k} = 0. \quad (3.48)$$

After subtracting (3.48) from the characteristic equation (3.47) divided by λ , and dividing by λ again, we obtain equation for nonzero eigenvalues of the matrix (3.44), which will be referred to hereinafter as the main fast relaxation equation:

$$1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(Sy_k)^2}{(E_k - \lambda)E_k} = 0. \quad (3.49)$$

From (3.49) we see that all roots of this equation must be positive. Indeed, if we put $\lambda \leq 0$ in (3.49), then the left side of this equation cannot be equal to zero due to the inequality $\forall k : E_k \geq 0$ (3.36).

To determine the values in this equation for the case of spherical micelles, in section 3.4 we will use perturbation theory with the main approximation, in which the spectrum of equation (3.35) is reduced to the spectrum of a quantum harmonic oscillator. Taking into account the corrections allows one to significantly improve the agreement with the exact values for the largest of the relaxation times. Further development of this approach is proposed in 4.3 in the framework of perturbation theory, in which the main approximation is reduced to the definition of the spectrum of the one-dimensional motion operator of a quantum particle in the effective potential determined by the aggregation work. The eigenvalues and eigenfunctions of the corresponding operator are found in this approach using the Runge-Kutta method. In subsection 5.1.2, first order corrections are found to them.

The basic equation for the fast relaxation remains the same for the cylindrical micelle system. The effective potential used in this problem allows one to take advantage of the solution to the problem of particle motion in a triangular potential well, which is demonstrated in 4.2. The numerical solution of this problem is given in 5.2.

3.4 Perturbation theory: a parabolic model of an aggregation work as the main approximation

To analytically calculate the spectrum of fast relaxation times in [8], an approach has been proposed, in which the expression for aggregation work W_n in the equilibrium distribution in the region to the right of the potential hump (at $n > n_c$) can be written as a Taylor series expansion on variable $r \equiv \frac{(n-n_s)}{\Delta n_s}$ at

the bottom of the potential well. Taking into account not only the quadratic, as in expression (3.3), but also the subsequent terms of the expansion considered as perturbations, we obtain:

$$W_n = W_s + w(r) , \quad w(r) \equiv r^2 + \varepsilon_3 r^3 + \varepsilon_4 r^4 + \dots , \quad (3.50)$$

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_s - r^2} \left(1 - \varepsilon_3 r^3 - \varepsilon_4 r^4 + \frac{1}{2} \varepsilon_3^2 r^6 + \dots \right) , \quad (3.51)$$

where ε_i , $i = 3, 4, \dots$ are the corresponding Taylor series expansion coefficients for W_n at corresponding powers of r .

Let us calculate parameters E_k and y_k^2 included in main fast relaxation equation (3.49) in the second order of perturbation theory (due to triviality of corrections of the first order of smallness for E_k (B.3)). The following representation of operator \hat{H} will be used for this purpose:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} , \quad (3.52)$$

where $\hat{H}^{(0)}$ is the operator in the main approximation, and $\hat{H}^{(1)}$ and $\hat{H}^{(2)}$ are the first and second order correction operators. Two sources of corrections take place when obtaining $\hat{H}^{(1)}$ and $\hat{H}^{(2)}$ operators. The first source is passing from discrete to continuous equations. Considering $\frac{1}{\Delta n_s}$ as a small parameter, we can limit ourselves to taking into account the first three terms in expressions (3.19) for operators \hat{D}_- and \hat{D}_+ . The second source is an approximation (3.50) of the aggregation work $W(r)$ in the vicinity of the bottom of the potential well. Parameters $\varepsilon_3 \equiv \frac{1}{6} \frac{\partial^3 W(r)}{\partial r^3} \Big|_{r=0}$, $\varepsilon_4 \equiv \frac{1}{24} \frac{\partial^4 W(r)}{\partial r^4} \Big|_{r=0}$ in (3.50) will be considered as quantities of first and second order smallness respectively. Then from (3.23) for operator $\hat{H}^{(0)}$ and first order corrective operator $\hat{H}^{(1)}$ we obtain

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + (r^2 - 1) , \quad (3.53)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{1}{\Delta n_s} \left[-r \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial}{\partial r} + r(r^2 - 2) \right] + \varepsilon_3 [3r(r^2 - 1)] . \quad (3.54)$$

Operator $\hat{H}^{(2)}$ can be written as a sum

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}^{(2,0)} + \hat{H}^{(1,1)} + \hat{H}^{(0,2)} . \quad (3.55)$$

Here, the smallness of the second order in $H^{(2,0)}$ is caused by corrections created by taking into account the high derivatives, in $H^{(0,2)}$ by corrections to the aggregation work, and in $H^{(1,1)}$ by mixed corrections. As a result, we have:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(2,0)} &= \frac{1}{(\Delta n_s)^2} \left[-\frac{1}{12} \frac{\partial^4}{\partial r^4} - \frac{1}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{12} (7r^4 - 24r^2 + 3) \right], \\ \hat{H}^{(1,1)} &= \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} \left[-\frac{3}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 3r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{9}{2} r^2 (r^2 - 2) \right], \\ \hat{H}^{(0,2)} &= \varepsilon_3^2 \left[\frac{9}{4} r^4 \right] + \varepsilon_4 \left[2r^2 (2r^2 - 3) \right].\end{aligned}\quad (3.56)$$

Operator $\hat{H}^{(0)}$ is related by formula $\hat{H}^{(0)} = 2\hat{h} - 1$ with harmonic quantum oscillator operator $\hat{h} \equiv \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + r^2 \right)$ written in dimensionless variables. This allows one to find its eigenfunctions and eigenvalues:

$$\hat{H}^{(0)} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}, \quad E_k^{(0)} = 2k, \quad \psi_k^{(0)} = e^{-\frac{r^2}{2}} H_k(r), \quad k = 1, 2, \dots, \quad (3.57)$$

where $H_k(r) \equiv \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} e^{r^2} \frac{\partial^k}{\partial r^k} \left(e^{-r^2} \right)$ are the Hermite polynomials normalized by condition

$$\left(\psi_k^{(0)}, \psi_n^{(0)} \right) = \delta_{k,n}. \quad (3.58)$$

Note that the value of the smallest eigenvalue $E_0^{(0)} = 0$ is in fact, according to (3.29), the exact result, and corresponding eigenfunction $\psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{2}}$ coincides with main approximation $\frac{1}{\sqrt{U}} e^{-\frac{w(r)}{2}}$ for exact function ψ_0 .

The calculations of E_k and y_k in equation (3.49) are given in Appendix A. With the required accuracy we have:

$$\begin{aligned}E_k^{(0)} &= 2k, \quad E_k^{(1)} = 0, \\ E_k^{(2)} &= - \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + 6 \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{27}{2} \varepsilon_3^2 - 6\varepsilon_4 \right) k^2,\end{aligned}\quad (3.59)$$

$$\begin{aligned}y_k^{(0)} &= \sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \delta_{1,k}, \\ y_k^{(1)} &= \sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \left(3\varepsilon_3 + \frac{2}{\Delta n_s} \right) \delta_{2,k}, \\ y_1^{(2)} &= -\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \left[\frac{3}{2(\Delta n_s)^2} + \frac{9}{2} \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{165}{32} \varepsilon_3^2 - \frac{9}{8} \varepsilon_4 \right].\end{aligned}\quad (3.60)$$

As follows from (3.60), the main order contribution is present only in value y_1 , the first order contributions of smallness are present only in y_2 . Values y_k^2 with $k > 2$ in main fast relaxation equation (3.49) are fourth-order smallness values, which means that the corresponding terms can be neglected if the lowest eigenvalue λ_{min} is of interest (in this case the denominators of corresponding terms are not small). Equation (3.49) then takes a simple form:

$$1 + \frac{z_1}{(E_1 - \lambda)} + \frac{z_2}{(E_2 - \lambda)} = 0, \quad z_k \equiv \frac{(S y_k)^2}{E_i}. \quad (3.61)$$

Quantities z_1, z_2 in the second order of perturbation theory with taking into account (3.59), (3.60) are defined by the following expressions:

$$z_1 = \sqrt{\pi} (\Delta n_s)^3 e^{-W_s} \left(1 - \frac{2}{(\Delta n_s)^2} - \frac{6\varepsilon_3}{\Delta n_s} - \frac{57\varepsilon_3^2}{16} - \frac{3\varepsilon_4}{4} \right), \quad (3.62)$$

$$z_2 = \sqrt{\pi} (\Delta n_s)^3 e^{-W_s} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{6\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{9\varepsilon_3^2}{2} \right).$$

By choosing the smallest root of equation (3.61), we find

$$\lambda_{min} = \frac{1}{2} \left[(E_1 + z_1 + E_2 + z_2) - \sqrt{(E_1 + z_1 - E_2 - z_2)^2 + 4z_1 z_2} \right]. \quad (3.63)$$

This root will hereafter be named the inverse fast relaxation time. Neglecting the correction terms in (3.63), we obtain:

$$\lambda_{min}^{(0)} = \frac{1}{2} \left[\overline{E}_1^{(0)} + E_2^{(0)} - \left| \overline{E}_1^{(0)} - E_2^{(0)} \right| \right], \quad (3.64)$$

where

$$\overline{E}_1^{(0)} = E_1^{(0)} + z_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, \quad E_2^{(0)} = 4. \quad (3.65)$$

Value $z_1^{(0)} \equiv \sqrt{\pi} (\Delta n_s)^3 e^{-W_s}$ is a monotonically increasing function of monomer concentration \tilde{c}_1 and reaches the value $z_1^{(0)} = 2$ at some concentration \tilde{c}_1^* at which $\overline{E}_1^{(0)} = E_2^{(0)}$. Thus, we get:

$$\lambda_{min}^{(0)} = \begin{cases} \overline{E}_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, & \tilde{c}_1 \leq \tilde{c}_1^*, \\ E_2^{(0)} = 4, & \tilde{c}_1 \geq \tilde{c}_1^*. \end{cases} \quad (3.66)$$

Concentration \tilde{c}_1^* corresponds to the point of degeneration of eigenvalues in the main approximation. At a sufficient distance from this point, where difference $\left| \overline{E}_1^{(0)} - E_2^{(0)} \right|$ significantly exceeds the value of the correction contributions, the root in relation (3.63) can be expanded in series. However, this is unacceptable in the vicinity of the degeneracy point, and expression (3.63) will be used hereafter over the entire concentration range.

Note that by leaving in main fast relaxation equation (3.49) only the main approximation for E_k and y_k one can obtain the results given in [31]: the eigenvalues will be given by expression

$$\lambda_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, \quad \lambda_k^{(0)} = 2k \quad (k = 2, 3, \dots), \quad (3.67)$$

and expression (3.66) will replicate the result for the smallest inverse fast relaxation time.

3.5 Calculations for the specific models of an aggregation work

As an illustration of the approach discussed in the previous section, we can find a more precise analytical expression for the fast relaxation times for three models of spherical micelles: droplet (1.14), quasidroplet (1.17) and diblock copolymer (1.19) ones. The features of these models were discussed in 1.2.

The results of the calculations using expression (3.63) will be compared with value Λ_{min}^{-1} of the largest fast relaxation time, found from the spectrum of eigenvalues of matrix \hat{M} of linear Becker-Döring equations (2.3). Inverse relaxation time λ_{min} from expression (3.63), obtained in notation of time τ , will be translated into "real" time t using relation $\Lambda_{min}t = \lambda_{min}\tau$, which, with taking into account (3.16), gives $\Lambda_{min} = \frac{\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} \lambda_{min}$. Both times – Λ_{min}^{-1} and λ_{min}^{-1} – describe the same relaxation, but their dependence on surfactant concentration is obviously different.

Figures 1.1, 1.2, and 1.3 show plots of aggregation work \overline{W}_n and its power approximations at the bottom of the potential well as a functions of aggregation number n in the droplet, quasidroplet, and diblock copolymer models, respectively.

Inverse fast relaxation time Λ_{min} was calculated in all three models in range of degree of micellization $\tilde{\alpha} = 0.10 \div 0.97$ which corresponds to range of equilibrium monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.01 \div 1.10$ for the two direct micelle models and $\tilde{c}_1 = 0.87 \div 1.019$ for the diblock copolymer micelle model. The parameters characterizing the shape of the potential well of the aggregation work (see expressions (3.3) and (3.50)) changed monotonically in this range in intervals $\Delta n_s = 12.43 \div 12.35$, $\varepsilon_3 = 0.012 \div 0.0036$, $\varepsilon_4 = -0.0052 \div -0.0031$ (for the droplet model), $\Delta n_s = 8.22 \div 7.89$, $\varepsilon_3 = 0.081 \div 0.066$, $\varepsilon_4 = -0.0042 \div -0.0031$ (for the quasidroplet model) and $\Delta n_s = 5.44 \div 5.39$, $\varepsilon_3 = 0.015 \div 0.0099$, $\varepsilon_4 = -0.0033 \div -0.0023$ (for the diblock copolymer model). Parameter S (3.20) changed most significantly: in the intervals $S = 0.4 \div 5.8$, $S = 0.29 \div 3.52$ and $S = 0.37 \div 3.53$ for the three models respectively.

Figures 3.1, 3.2, and 3.3 show the dependence of Λ_{min} on the degree of micellization. Curves (1) and (2) show the behavior of eigenvalues in main approximation (3.67), and the intersection of these curves at $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}^*$ corresponds to the degeneration point. Curve (3) illustrates the behavior of solution (3.64) of equation (3.61) without correction terms, and curve (5) shows the behavior of solution (3.63) of equation (3.61) with correction terms. Curve (4) was obtained

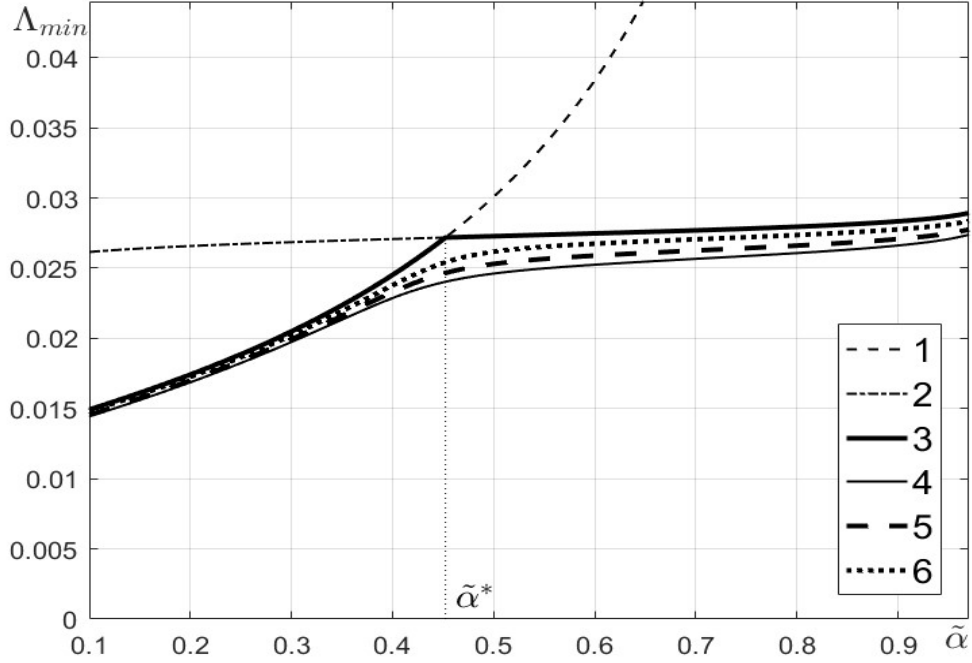


Figure 3.1 — Inverse fast relaxation time in the droplet model as a function of degree of micellization $\tilde{\alpha}$.

by numerically determining the smallest fast relaxation eigenvalue of matrix \hat{M} of linearized Becker-Döring equation (2.3). Curve (6) was obtained using expressions (3.62), (3.63) in which we put $\varepsilon_3 = 0$ (that is, neglecting the asymmetry of the aggregation work potential well, as was done in [32]).

As follows from figure 3.1, in the droplet model the main approximation is in good agreement with the exact calculation. Taking corrections into account makes the agreement very good (much better than in [32]). But in the quasidroplet model the difference between the main approximation and the exact values is very large and reaches 50% at high concentrations. The fact that curve (5) is closer than curve (6) to curve (4) in figures 1.1 and 1.2 shows that the improvement in Λ_{\min} calculation results compared to the [32] results is related to the consideration of asymmetry of an aggregation work.

As can be seen from figures 3.1, 3.2, in both models inverse fast relaxation times show a monotonic growth with increasing of surfactant concentration (or of degree of micellization). At the minimum degree of micellization considered $\tilde{\alpha} = 0.1$ their ratio is $\frac{\Lambda_{min}^{(q)}}{\Lambda_{min}^{(d)}} = 1.91$, and at maximum degree of micellization $\tilde{\alpha} = 0.97$ this ratio drops slightly to $\frac{\Lambda_{min}^{(q)}}{\Lambda_{min}^{(d)}} = 1.79$. The larger value of the fast relaxation time in the

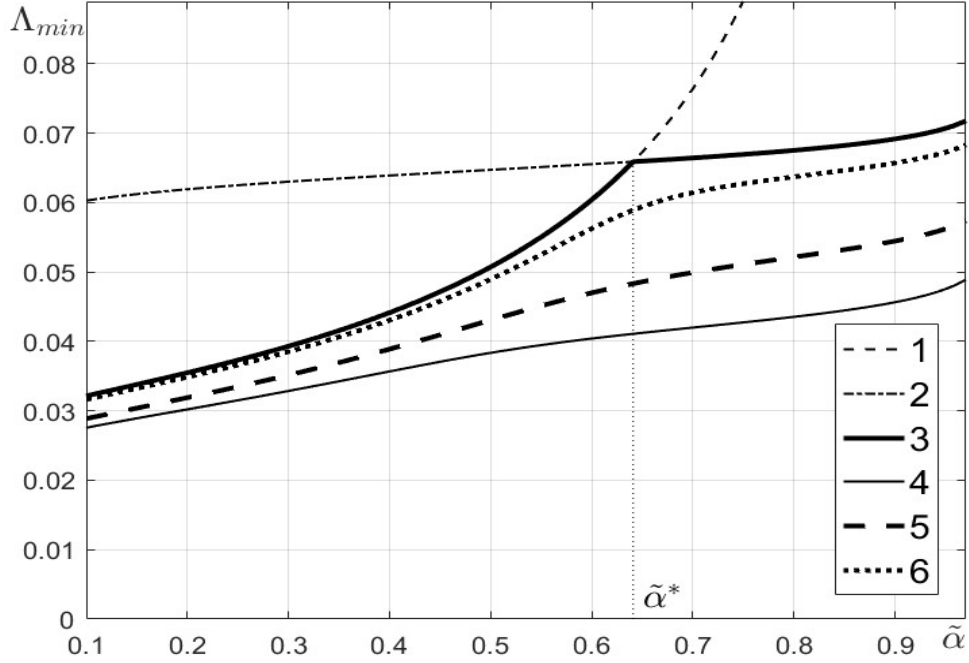


Figure 3.2 — Inverse fast relaxation time in the quasidroplet model as a function of degree of micellization $\tilde{\alpha}$.

droplet model is provided by the larger width of the potential well of the aggregation work. If we take this factor into account by passing to inverse relaxation time λ_{\min} (in notation of τ), the ratio of times becomes closer to unit: $\frac{\lambda_{\min}^{(q)}}{\lambda_{\min}^{(d)}} = 0.84$ at $\tilde{\alpha} = 0.1$ (this is the value of the degree of micellization at which we can talk about the influence of the form of aggregation work on relaxation times, because at this point the hump height and well depth are equal in both models), and then relaxation time $\left(\lambda_{\min}^{(q)}\right)^{-1}$ becomes larger than $\left(\lambda_{\min}^{(d)}\right)^{-1}$. This is related to the significant asymmetry of the aggregation operation in the quasidroplet model, which increases the width of the well on one side. If we calculate width of the well r_* from condition $w(r_*) = 1$ and leave two terms in expansion $w(r) = r^2 + \varepsilon_3 r^3$ from expression (3.50), then in the main approximation we get $r_*^{(0)} = 1$ and $n_*^{(0)} - n_s = \Delta n_s$ and with the correction, by choosing a larger solution, we find $r_*^2 = 1 + |\varepsilon_3|$ and $(n_* - n_s)^2 = (\Delta n_s)^2 (1 + |\varepsilon_3|)$. Taking this result into account causes the ratio of times to be almost 1: $\frac{\lambda_{\min}^{(q)}}{\lambda_{\min}^{(d)}} \approx 0.9$.

As can be seen from figure 3.3, curve (5) practically coincides with the numerically found exact curve (4). Curve (6) is also close to (4), so it can be concluded that in the case of the diblock copolymer model of aggregates the main contribution to the corrections is given by taking into account the higher derivatives

in passing to the continuous description, and the corrections due to taking into account the asymmetry of aggregation work \overline{W}_n are a smaller part.

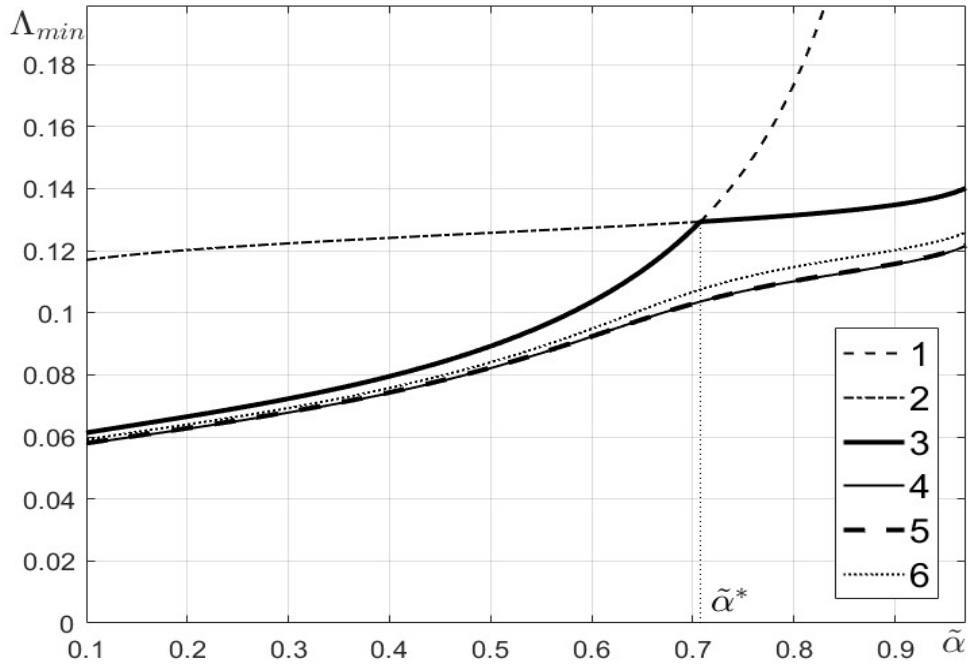


Figure 3.3 — Inverse fast relaxation time in the diblock copolymer model as a function of degree of micellization $\tilde{\alpha}$.

The main result of this chapter is an improved general scheme for the kinetic description of fast relaxation in an ensemble of spherical micelles in surfactant solutions. This scheme is based on reducing linearized Becker-Döring difference equations (2.3) to an arbitrary order differential equation (3.25) and further decomposing on basis functions of \hat{H} operator (3.49). Fast relaxation equation (3.49) will be further used as the main one for obtaining analytical results for the spectrum of fast relaxation times of various micellar systems. This universality is possible due to the fast decrease of values y_k present in this equation. It has been shown that the solution of this equation can be found using perturbation theory, where the main approximation corresponds to the Aniasson kinetic equation in the case of a symmetric potential well of aggregation work.

To illustrate the application of the main fast relaxation equation, largest fast relaxation time (3.63) was analytically calculated as a function of surfactant monomer concentration in the second order of perturbation theory for the droplet and quasidroplet models of direct spherical micelles and the star model of diblock copolymer micelles. The results obtained for the droplet model and especially for

the quasidroplet model shown in figures 3.1 and 3.2 show that accounting for the asymmetry of aggregation operation significantly improves the results obtained earlier in [32]. For the model of diblock copolymer micelles, an almost exact agreement between the largest fast relaxation times obtained analytically within perturbation theory and those found numerically from the linearized Becker-Döring difference equations is achieved.

Chapter 4. Analytical calculations of a fast relaxation time spectrum of cylindrical micelles

4.1 Specific features of analytical calculations of fast relaxation times

In this chapter, we consider surfactant solutions in which spherical pre-micellar molecular aggregates coexist with polydisperse cylindrical micelles. A numerical study of micellization and relaxation to equilibrium in surfactant solutions with nonionic cylindrical micelles based on the discrete form of the Becker-Döring kinetic equations demonstrates as in the case of spherical micelles, the existence of a discrete spectrum of characteristic micellar relaxation times [34] and a hierarchy of slow, fast, and ultrafast relaxation times in such systems (see 2.3).

While the dependence of the characteristic slow relaxation time on the total surfactant concentration is in good agreement with analytical calculations [4; 37], building an analytical theory to calculate the fast relaxation times is quite a challenging task. This is related to a number of specific features of cylindrical micelle models. The linear growth of an aggregation work leads to a wide range of micelle sizes (polydispersity), which requires to take into account the dependence of attachment coefficients a_n on aggregation number n (as will be shown in 4.4, in $a_n \equiv \text{const}$ model relaxation in the cylindrical micelle system is absent).

The potential well of aggregation work demonstrates strong asymmetry, so it is convenient to consider a simplified model of work on the semi-axis of aggregation numbers with an infinite wall on the left and linear growth in the region of cylindrical micelles [6; 17; 18; 33; 34; 46; 48; 51], and to neglect the surfactant accumulated in pre-micellar spherical aggregates compared to the surfactant amount in the cylindrical micelles. The simplest linear model (1.29) looks reasonable for the attachment coefficients. In [34], $f_{lin} = hx$ was put into this formula for reasons of mathematical convenience, which allowed the spectrum of fast relaxation times to be calculated using Laguerre polynomials. However, the spectrum obtained in this way shows significant differences with the exact values found via (2.4).

In [9; 11] it was shown that the use of condition $f_{lin} = hx$ causes the mentioned differences. However, the rejection of this condition not only greatly complicates the calculation of the spectrum, but also leads to a violation of the law

of conservation of the number of cylindrical micelles during the fast relaxation stage. This violation does not allow main fast relaxation equation (3.49) to be used directly, requiring a revision of the definition of the scalar product on the semi-axis and the self-adjointness condition of the evolution operator. In [9], a modification of the mentioned approach was proposed using the Laguerre polynomials as basis functions and boundary conditions were formulated to enforce the law of conservation of the number of micelles. The results thus obtained are given in 4.2. The accumulated experience made it possible to correctly formulate the problem of finding the relaxation spectrum on the basis of equation (3.49). The corresponding results are described in 4.4.

4.2 Formulation of the scalar product and the boundary condition on the aggregation numbers semi-axis. Application of the Laguerre polynomials as basis functions

4.2.1 The linear model of attachment coefficients

Let's consider the problem on the example of the piecewise model of cylindrical micelles aggregation work (1.20). As mentioned above, when considering systems with cylindrical micelles, it is necessary to consider the dependence of the attachment coefficients a_n on the aggregation number n . As the simplest model of this dependence, let us choose linear model (1.29) that reflects the growth of a_n with the growth of n .

In this section the process of establishing quasiequilibrium in region of cylindrical micelles $n \geq n_0$ is studied. Assuming that the much faster process of establishing quasiequilibrium in the premicellar region with aggregation numbers $n < n_c$ for spherical aggregates is completed, we can assume that in this region $J_n = 0$. Narrow region $n_c < n < n_s$ will be effectively considered as a boundary condition to region $n \geq n_0$ due to the requirement of preserving the total number of micelles at the stage of fast relaxation.

In $n \geq n_0$ region, the analytical calculation of the relaxation time spectrum is based on a passing to the continuous approximation, in which aggregation

number n is assumed to be a continuous value. Using definition of ξ (2.1), the linearized Becker-Döring differential kinetic equation in the Fokker-Planck form can be obtained:

$$\tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = -\frac{\partial J_n}{\partial n}, \quad (4.1)$$

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right). \quad (4.2)$$

The number of micelles in region $n \geq n_0$ is determined by integral $c_M(n_0) = \int_{n_0}^{\infty} c_n dn$. As follows from the definition of ξ and (4.1), $\frac{\partial c_M(n_0)}{\partial t} = J_{n_0}$. Flux J_{n_0} is non-zero, so the number of micelles in region $n \geq n_0$ is not conserved. At the same time, if the initial point of integration is shifted even slightly to a region of smaller aggregation numbers, equilibrium concentration \tilde{c}_n in flux (4.2) becomes very small, which leads to conservation of micelle number in region $n \geq n_0$ due to rapid growth of an aggregation work. Using the narrowness of region $n_c < n < n_0$, one can take into account its influence on region $n \geq n_0$ by introducing Heaviside step function $\theta(n - n_0 - 0)$ as an additional factor in (4.2):

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right) \theta(n - n_0 - 0). \quad (4.3)$$

The boundary condition for J_n in (4.3) assumes that the aggregation work at $n = n_0$ abruptly turns to infinity and the flux turns to zero.

Substituting (4.3) into (4.1), we obtain:

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \hat{R}^{(n)} \xi_n + \xi_1 F_n, \quad (4.4)$$

where operator $\hat{R}^{(n)}$ acting on an arbitrary function v_n and function F_n are defined by equations

$$\hat{R}^{(n)} v_n \equiv \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_n} \frac{\partial}{\partial n} \left[a_n \tilde{c}_n \theta(n - n_0 - 0) \frac{\partial v_n}{\partial n} \right], \quad F_n \equiv -\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_n} \frac{\partial}{\partial n} [a_n \tilde{c}_n \theta(n - n_0 - 0)]. \quad (4.5)$$

Note that within the framework of the following scalar product of two arbitrary functions v_n and q_n

$$(v_n, q_n) \equiv \int_{n_0}^{\infty} \tilde{c}_n v_n q_n dn \quad (4.6)$$

operator $\hat{R}^{(n)}$ is self-adjoint:

$$\left(v_n, \hat{R}^{(n)} q_n \right) = -\tilde{c}_1 \int_{n_0}^{\infty} \frac{\partial v_n}{\partial n} a_n \tilde{c}_n \frac{\partial q_n}{\partial n} dn. \quad (4.7)$$

Let us consider (4.4) within a linear approximation of coefficients a_n . Substituting (1.28), (1.29) into (4.4) and (4.5) and using new variables

$$r \equiv \frac{n - n_0}{n_* - n_0}, \quad \tau \equiv \frac{a_{n_0} h \tilde{c}_1}{n_0 (n_* - n_0)} t, \quad (4.8)$$

one can get

$$\frac{\partial \xi(r)}{\partial \tau} = \hat{R} \xi(r) + (n_* - n_0) \xi_1 F(r), \quad (4.9)$$

where

$$\begin{aligned} \hat{R} v(r) &\equiv e^r \frac{\partial}{\partial r} \left[(r + \varepsilon) e^{-r} \theta(r - 0) \frac{\partial v(r)}{\partial r} \right], \\ F(r) &\equiv -e^r \frac{\partial}{\partial r} \left[(r + \varepsilon) e^{-r} \theta(r - 0) \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

and

$$\varepsilon \equiv \frac{n_0}{h (n_* - n_0)}. \quad (4.11)$$

In notation of new variables r and τ , scalar product (4.6) takes the form:

$$(v, q) = \int_0^{\infty} e^{-r} v(r) q(r) dr, \quad (4.12)$$

and self-adjointness condition of operator \hat{R} (4.7) is replaced by

$$(v, \hat{R} q) = - \int_0^{\infty} e^{-r} \frac{\partial v(r)}{\partial r} (r + \varepsilon) \frac{\partial q(r)}{\partial r} dr = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial r}, (r + \varepsilon) \frac{\partial q(r)}{\partial r} \right). \quad (4.13)$$

In the space of functions with scalar product (4.12), the complete system of functions are Laguerre polynomials $L_k(r)$ satisfying equation

$$r \frac{\partial^2 L_k(r)}{\partial r^2} + (1 - r) \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = -k L_k(r) \quad (4.14)$$

and orthonormality condition

$$(L_k, L_m) = \delta_{k, m}. \quad (4.15)$$

In particular,

$$L_0(r) = 1, \quad L_1(r) = -r + 1, \quad L_2(r) = \frac{1}{2}(r^2 - 4r + 2). \quad (4.16)$$

We will search the solution of equation (4.9) in the form of a Laguerre polynomial expansion:

$$\xi(r) = \sum_{k=0}^{\infty} B_k L_k(r), \quad B_k \equiv (\xi(r), L_k(r)). \quad (4.17)$$

Substituting (4.17) into (4.9), using (4.10), (4.11) and (4.15), the following equation for B_k coefficients can be obtained:

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = \sum_{l=0}^{\infty} R_{k,l} B_l + (n_* - n_0) \xi_1 F_k, \quad k \geq 0, \quad (4.18)$$

where

$$\begin{aligned} R_{k,l} &\equiv \left(L_k, \hat{R} L_l \right) = - \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, (r + \varepsilon) \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right), \\ F_k &\equiv \left(F(r), L_k(r) \right) = \left((r + \varepsilon), \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (4.19)$$

To calculate values (4.19) we use well-known relation for Laguerre polynomials

$$r \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = k L_k(r) - k L_{k-1}, \quad (4.20)$$

as well as relation

$$\frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = - \sum_{l=0}^{k-1} L_l, \quad (4.21)$$

following from equation

$$\frac{\partial L_k(r)}{\partial r} = -L_{k-1} - \frac{\partial L_{k-1}(r)}{\partial r}. \quad (4.22)$$

Taking into account orthonormality condition (4.15), expression (4.21) allows one to write

$$\left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right) = \min\{k, l\}, \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, r \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right) = k \delta_{k,l}. \quad (4.24)$$

Using (4.23) and (4.24), we can obtain from (4.19)

$$R_{k,l} = -k \delta_{k,l} - \varepsilon \min\{k, l\}, \quad (4.25)$$

$$F_0 = 0, \quad F_1 = -1 - \varepsilon, \quad F_k = -\varepsilon, \quad k > 1. \quad (4.26)$$

Substituting (4.25) and (4.26) into equations (4.18), we obtain

$$\frac{\partial B_0}{\partial \tau} = 0, \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial B_1}{\partial \tau} = -(1 + \varepsilon) [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1] - \varepsilon \sum_{l=2}^{\infty} B_l, \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = -\varepsilon [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1] - k(1 + \varepsilon) B_k - \varepsilon \sum_{l=2, l \neq k}^{\infty} \min(k, l) B_l, \quad k > 1. \quad (4.29)$$

The equation on ξ_1 can be obtained by passing in (1.4) to deviations ξ :

$$\tilde{c}_1 \xi_1 + \sum_{n=2}^{\infty} \tilde{c}_n n \xi_n = 0. \quad (4.30)$$

By differentiating this relation by time and replacing the summation over n by integration, we obtain, taking into account (1.9), (1.21), and (4.8):

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial \tau} = -e^{-W_0} (n_* - n_0) \int_0^{\infty} [n_* + (r - 1)(n_* - n_0)] e^{-r} \frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} dr. \quad (4.31)$$

Taking into account (4.12), (4.16), and (4.17), equation (4.31) can be rewritten as

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial \tau} = -e^{-W_0} (n_* - n_0) \left[n_* \frac{\partial B_0}{\partial \tau} - (n_* - n_0) \frac{\partial B_1}{\partial \tau} \right], \quad (4.32)$$

from where, using (4.27), we obtain

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial \tau} = e^{-W_0} (n_* - n_0)^2 \frac{\partial B_1}{\partial \tau}. \quad (4.33)$$

Let us pass from variables B_1 and ξ_1 to their more convenient linear combinations. As the first one, we choose the preserving, according to (4.33), value:

$$\chi_0 \equiv \xi_1 - e^{-W_0} (n_* - n_0)^2 B_1. \quad (4.34)$$

Taking into account that values ξ_1 and B_1 exist in same combination $B_1 + (n_* - n_0) \xi_1$ in the right-hand sides of equations (4.28), (4.29), it is reasonable to choose this sum as second independent variable χ_1 . To obtain a symmetric notation of the evolution operator, we need to introduce additional factor α^{-1} into this variable:

$$\chi_1 \equiv \alpha^{-1} [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1], \quad (4.35)$$

where

$$\alpha \equiv (1 + S^2)^{\frac{1}{2}}, \quad S^2 \equiv e^{-W_0} (n_* - n_0)^3. \quad (4.36)$$

Finally, using (4.28), (4.35), and (4.36), we can obtain an equation for χ_1 :

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \tau} = -\alpha^2 (1 + \varepsilon) \chi_1 - \alpha \varepsilon \sum_{l=2}^{\infty} B_l. \quad (4.37)$$

And equations (4.29) then take the form:

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = -\alpha \varepsilon \chi_1 - k (1 + \varepsilon) B_k - \varepsilon \sum_{l=2, l \neq k}^{\infty} \min(k, l) B_l, \quad k > 1. \quad (4.38)$$

Relations (4.37), (4.38) form a closed system of equations for set of variables χ_1, B_2, B_3, \dots . Considering this set as column vector \mathbf{v} , we write the system of equations in the matrix form:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \tau} = -\hat{Q} \mathbf{v}, \quad \mathbf{v} \equiv \{\chi_1, B_2, B_3, \dots\}, \quad (4.39)$$

where matrix \hat{Q} has the form:

$$\hat{Q} \equiv \begin{pmatrix} \alpha^2 (1 + \varepsilon) & \alpha \varepsilon & \alpha \varepsilon & \alpha \varepsilon & \dots \\ \alpha \varepsilon & 2(1 + \varepsilon) & 2\varepsilon & 2\varepsilon & \dots \\ \alpha \varepsilon & 2\varepsilon & 3(1 + \varepsilon) & 3\varepsilon & \dots \\ \alpha \varepsilon & 2\varepsilon & 3\varepsilon & 4(1 + \varepsilon) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

The eigenvalues of matrix \hat{Q} determine the spectrum of relaxation times. In [34] this spectrum was calculated under the assumption that inequality $n_* \gg n_0$ is satisfied. In this case, parameter ε defined in (4.11) is small ($\varepsilon \ll 1$). At $\varepsilon = 0$ matrix (4.40) is diagonal and has eigenvalues

$$\lambda_1 = \alpha^2, \quad \lambda_k = k, \quad k > 1, \quad (4.41)$$

which is consistent with the result obtained in [34].

As follows from (1.23), value n_* is an increasing function of concentration \tilde{c}_1 , but parameter ε becomes small ($\varepsilon \approx 0.31$) only at the right end of concentration values interval $\tilde{c}_1 = 1.025$, while at CCM $\varepsilon \approx 5.83$. The results of the calculation of the inverse fast relaxation times using \hat{Q} matrix will be compared with the inverse times that can be found from linearized Becker-Döring equations (2.3). In view of

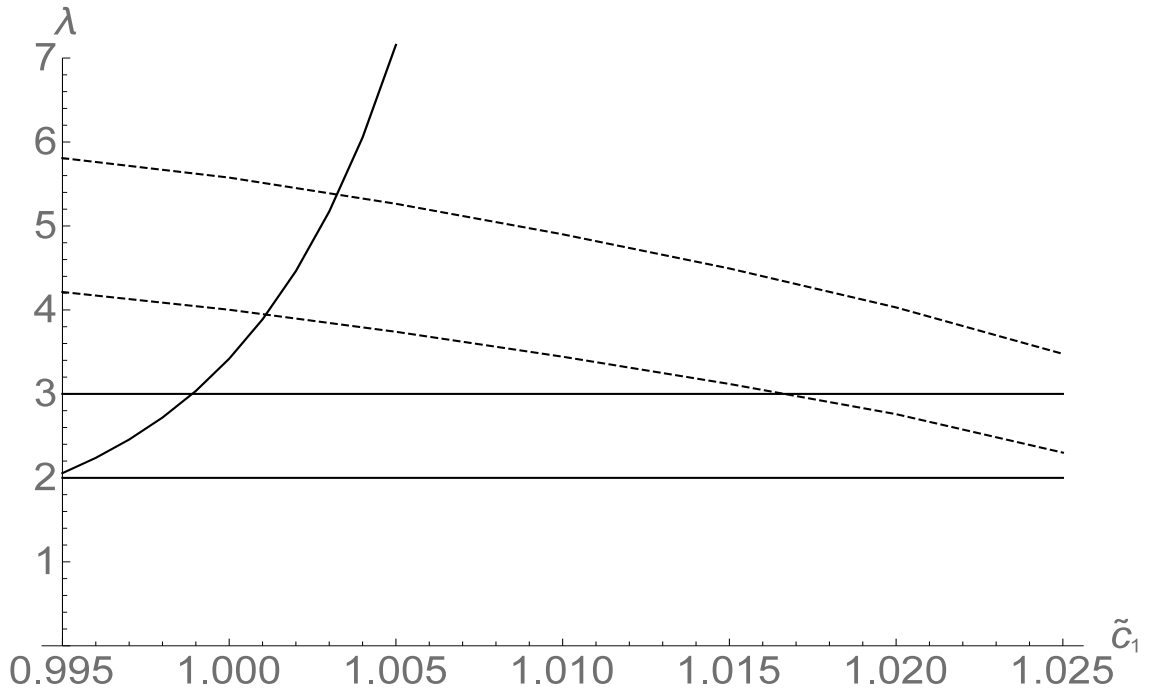


Figure 4.1 — The two smallest eigenvalues of matrix \hat{M}^* for the linear approximation of a_n (dashed lines) and the three smallest eigenvalues of matrix \hat{Q} at $\varepsilon = 0$ (solid lines) as functions of equilibrium monomer concentration \tilde{c}_1 .

(4.39), one need only to pass to scaled time τ and rewrite (2.3) as $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tau} = \hat{M}^* \mathbf{u}$ where, according to (4.8), matrix \hat{M}^* is defined as $\hat{M}^* \equiv \frac{n_0(n_* - n_0)}{a_{n_0} h \tilde{c}_1} \hat{M}$

Figure 4.1 shows a comparison of concentration \tilde{c}_1 dependence of the three eigenvalues obtained at $\varepsilon = 0$ (4.41), (solid lines) and two lowest eigenvalues λ_{min} and λ_{next} (dashed lines) of matrix \hat{M}^* of linearized Becker-Döring equations (2.3). In the numerical determination of the latter, the matrix was truncated at sizes $N \times N$, and number N was increased until the considered eigenvalues practically ceased to change (in this case, values $N > 10000$ were chosen). As can be seen from figure 4.1, eigenvalues λ_{min} and λ_{next} of matrix \hat{M}^* become close to values $\lambda_2 = 2$ and $\lambda_3 = 3$ of (4.41) at the right edge of considered equilibrium monomer concentrations \tilde{c}_1 . At such large values of concentrations, eigenvalue λ_1 of (4.41) is so large that it loses the physical meaning of the inverse fast relaxation time.

Large values of ε parameter in the low concentration region can be partially accounted for by writing the eigenvalues of matrix (4.40) in form $\lambda \equiv (1 + \varepsilon) \bar{\lambda}$ and passing to the equation on λ eigenvalues. For example, we can truncate matrix at

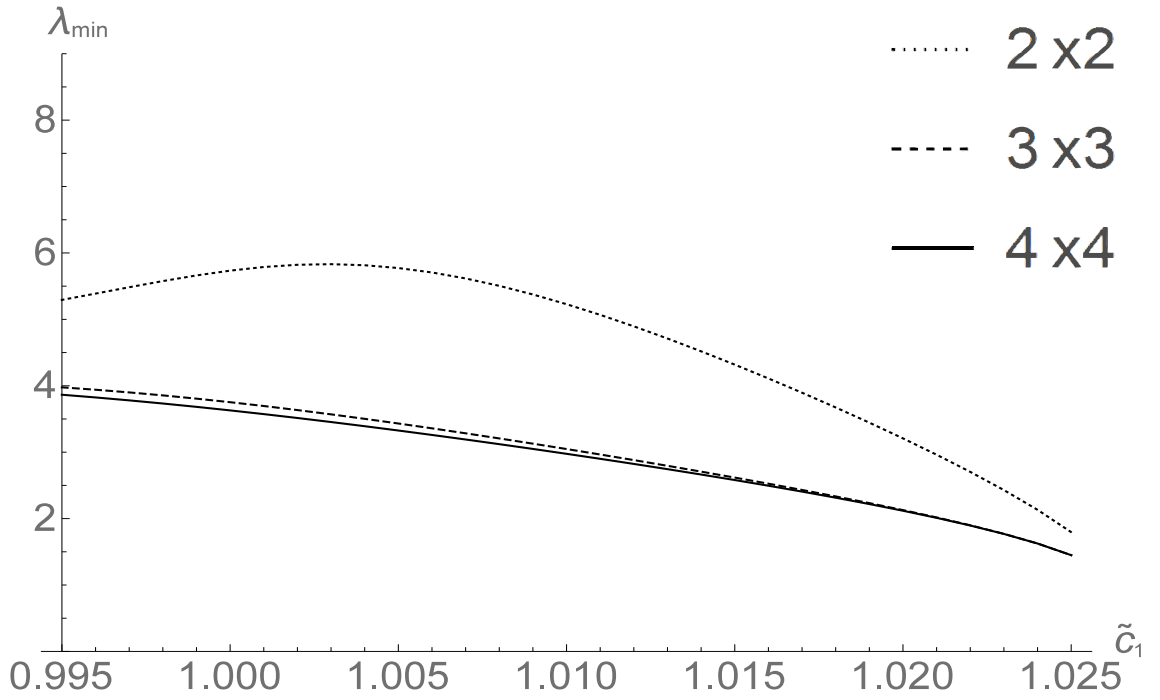


Figure 4.2 — The smallest eigenvalue λ_{min} of matrix \hat{Q} for $N = 2, 3, 4$ as a function of \tilde{c}_1 .

size 4×4 and obtain such an equation in the form:

$$\begin{vmatrix} \alpha^2 - \bar{\lambda} & \alpha s & \alpha s & \alpha s \\ \alpha s & 2 - \bar{\lambda} & 2s & 2s \\ \alpha s & 2s & 3 - \bar{\lambda} & 3s \\ \alpha s & 2s & 3s & 4 - \bar{\lambda} \end{vmatrix} = 0, \quad s \equiv \frac{\varepsilon}{(1 + \varepsilon)}. \quad (4.42)$$

However, despite the fact that $s < 1$ at all surfactant concentrations, this method does not eliminate a significant difference with the spectrum of \hat{M}^* matrix.

An effective solution of the problem is the procedure of approximate search of the lowest eigenvalues, taking into account the finite number of the first terms in expansion (4.17), which corresponds to the truncation of matrix \hat{Q} . Figures 4.2 and 4.3 show the dependences of minimum λ_{min} and next largest λ_{next} inverse relaxation times on the concentration \tilde{c}_1 , calculated at various truncations of matrix \hat{Q} . When finding λ_{min} it is sufficient to take into account matrix 3×3 , the calculation with matrix 4×4 practically does not change the result. The solution of the corresponding

cubic equation gives an analytical expression for λ_{min} :

$$\lambda_{min} = \frac{1+\varepsilon}{3} \left\{ \alpha^2 + 5 - 2 \left(\alpha^4 + 6\alpha^2 y^2 - 5\alpha^2 + 12y^2 + 7 \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \left[\frac{\pi}{6} + \frac{1}{3} \arccos \left(\frac{2\alpha^6 + (18y^2 - 15)\alpha^4 + (108y^3 - 117y^2 + 33)\alpha^2 + 180y^2 - 20}{2(\alpha^4 + 6\alpha^2 y^2 - 5\alpha^2 + 12y^2 + 7)^{\frac{3}{2}}} \right) \right] \right\}. \quad (4.43)$$

For λ_{next} it is sufficient to consider matrix 5×5 .

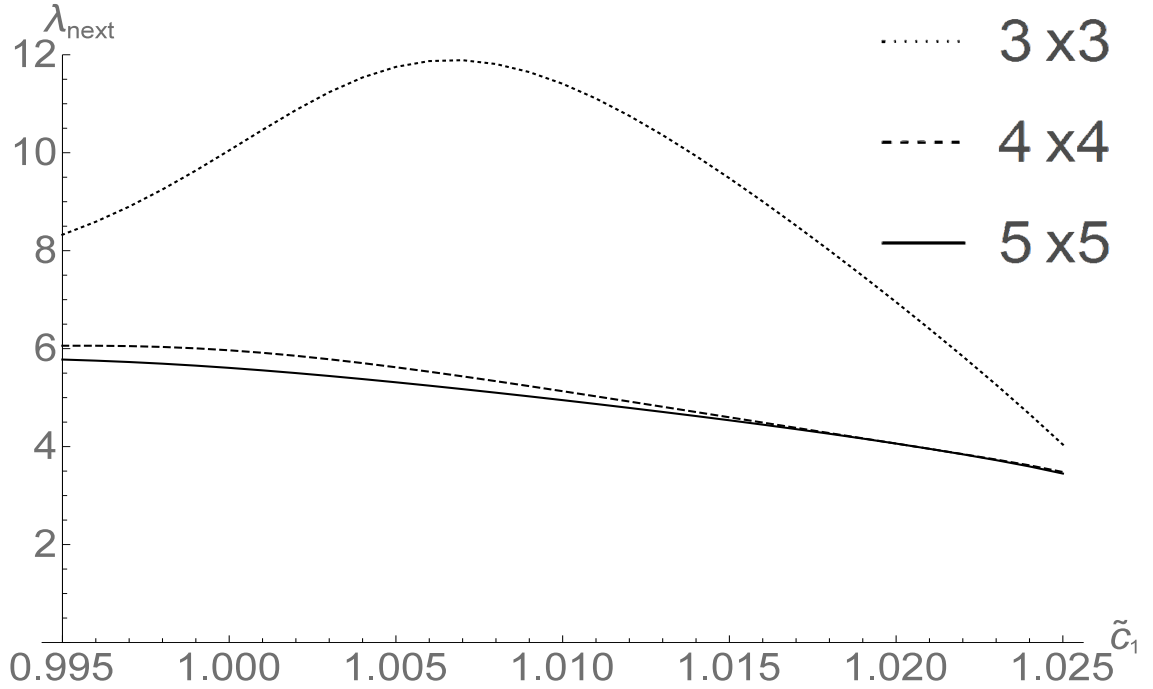


Figure 4.3 — The next lowest eigenvalue λ_{next} of matrix \hat{Q} for $N = 3, 4, 5$ as a function of \tilde{c}_1 .

Figure 4.4 shows a comparison of the calculated values of λ_{min} and λ_{next} (dashed lines) with the results of the numerical computation by the linearized Bekker-Döring equation (red lines).

As follows from figure 4.4, the theory described in this section for arbitrary $\varepsilon > 0$ (with linear approximation (1.29) for attachment coefficients a_n) gives excellent agreement with numerical results for linearized Becker-Döring difference equations. At the same time, an analogous agreement of the three least eigenvalues (4.41) of matrix \hat{Q} at $\varepsilon = 0$ over the entire concentration range is not satisfactory.

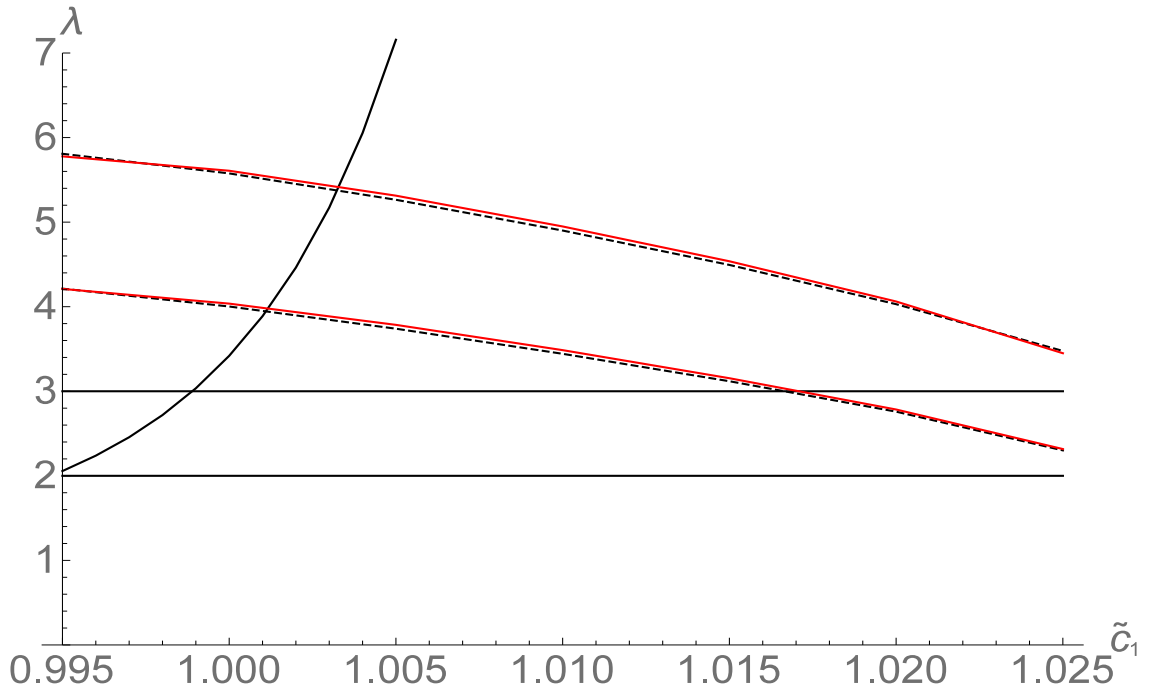


Figure 4.4 — The two smallest eigenvalues λ_{min} and λ_{next} under the linear approximation of a_n for the aggregation work with parameters (1.24) (the dashed lines refer to the eigenvalues of truncated matrix \hat{Q} at $\varepsilon > 0$, the red lines show the eigenvalues of matrix \hat{M}^*) and the three lowest eigenvalues of matrix \hat{Q} at $\varepsilon = 0$ (solid lines) as functions of \tilde{c}_1 .

4.2.2 The spheroidal model of attachment coefficients

We can apply the calculation scheme given in the previous section to the more complex and realistic attachment coefficient model (1.30) obtained in Appendix A for the spheroidal aggregates model. In terms of variables (4.8), passing from linear model (1.29) to (1.30) is reduced to replacing in (4.19) factor $(r + \varepsilon)$ by function

$$\tilde{f}(r) \equiv \frac{3 \left((1 + br)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{b \log \left(1 + br + \left((1 + br)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right)}, \quad b \equiv \frac{n_* - n_0}{n_0}. \quad (4.44)$$

As a result, we find:

$$\begin{aligned} R_{k,l} &= \left(L_k, \hat{R}L_l \right) = - \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \tilde{f}(r) \frac{\partial L_l(r)}{\partial r} \right), \\ F_k &= \left(F(r), L_k(r) \right) = \left(\tilde{f}(r), \frac{\partial L_k(r)}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (4.45)$$

Since $\frac{\partial L_0}{\partial r} = 0$, we have $R_{0,l} = 0$, $F_0 = 0$, from where, as in the previous section, it follows from equation (4.18)

$$\frac{\partial B_0}{\partial \tau} = 0. \quad (4.46)$$

Taking into account equation

$$R_{k,1} = - \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \tilde{f}(r) \frac{\partial L_1(r)}{\partial r} \right) = \left(\frac{\partial L_k(r)}{\partial r}, \tilde{f}(r) \right) = F_k, \quad (4.47)$$

we can see that values B_1 and ξ_1 enter the equation on $\frac{\partial B_k}{\partial \tau}$ (which is similar to (4.18)) in former combination $B_1 + (n_* - n_0) \xi_1$

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = F_k [B_1 + (n_* - n_0) \xi_1] + \sum_{l=2}^{\infty} R_{k,l} B_l. \quad (4.48)$$

Taking (4.35)-(4.37) into account, we can rewrite (4.48) as

$$\frac{\partial B_k}{\partial \tau} = \alpha F_k \chi_1 + \sum_{l=2}^{\infty} R_{k,l} B_l, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.49)$$

Relation (4.33) was obtained without using the explicit form of coefficients a_n and remains true. Using it together with equation (4.48) at $k = 1$, we can obtain the following equation for variable χ_1 defined in (4.35):

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \tau} = \alpha^2 F_1 \chi_1 + \alpha \sum_{l=2}^{\infty} R_{1,l} B_l. \quad (4.50)$$

Relations (4.49) at $k > 1$ and (4.50) form a closed system of equations which can be rewritten in matrix form as (4.39). Corresponding new matrix $\tilde{\tilde{Q}}$ will be defined by expressions (4.44) and (4.45) and will be different from (4.40).

The calculation performed in [9] showed that, as in the previous case, to find the smallest eigenvalues of matrix $\tilde{\tilde{Q}}$ it is sufficient to use truncated matrix $m \times m$. The rate of convergence of the results with increasing matrix dimension m is worse in the case of the new matrix, but the result is still almost the same as the direct calculations using the matrix of linearized Becker-Döring equations with coefficients a_n for spheroidal aggregates. For the lowest eigenvalue it was sufficient to use $m = 10$, for the next value – $m = 15$. Figure 4.5 shows the results of these calculations.

In this section it was shown that the analytical description of the stepwise aggregation and fast relaxation of cylindrical micelles in surfactant solutions can

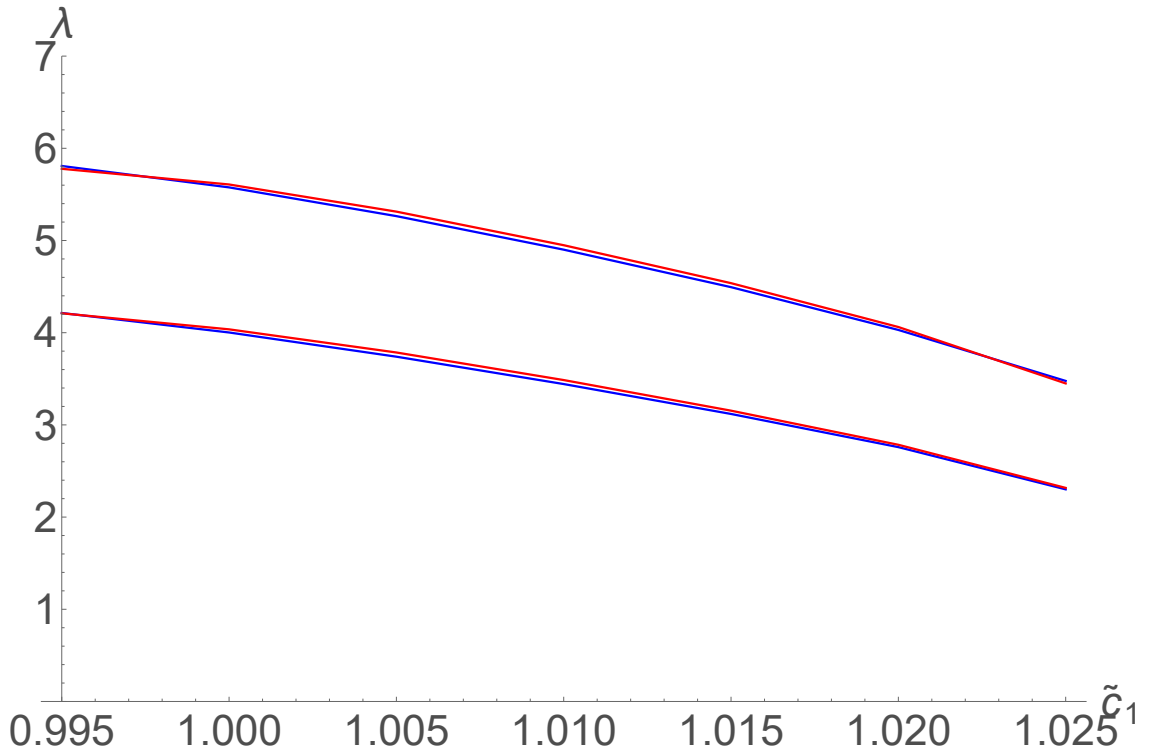


Figure 4.5 — The two smallest eigenvalues λ_{min} and λ_{next} as functions of \tilde{c}_1 for the spheroidal model of a_n (1.30). The red curves are plotted for the eigenvalues of matrix \tilde{Q} and the blue curves show the corresponding eigenvalues for the linearized Becker-Döring difference equations.

be greatly improved by using a special boundary condition (ensuring that the total number of micelles is conserved) and truncating \hat{Q} matrix. The approach described above makes it possible to find the largest fast relaxation times as functions of the equilibrium monomer concentration (or total surfactant concentration) for any model of the attachment coefficients for cylindrical micelles. For a model linear on aggregation number, the characteristic fast relaxation time was found analytically. For the more realistic a_n model, the theory was extended as semi-analytical. A comparison of the inverse time calculated using differential operators and the inverse time calculated using the finite-difference Becker-Döring kinetic equations for the same a_n demonstrates their almost complete coincidence. In contrast to the case of spherical micelles described in chapter 3, this approach did not require the use of perturbation theory to obtain excellent agreement over a wide range of total surfactant concentrations near and above the CCM. This is related to the fact that the aggregation numbers for cylindrical micelles are significantly larger than for spherical ones, so replacing finite differences by derivatives becomes more valid.

The described above method can be easily extended to other models of cylindrical micelle aggregation work.

4.3 Introduction of the concept of an effective potential, which determines the parameters of the main fast relaxation equation

Before proceeding to calculations of the fast relaxation spectrum of cylindrical micelles using main fast relaxation equation (3.49), it is necessary to introduce the important concept of an effective potential [11], which will be further used not only for cylindrical but also for spherical aggregates.

Equation (3.49) obtained in chapter 3 is universal in terms of the model of an aggregation work. Approximation used in its derivation $\forall n : a_n = 1$ is not necessary, we can repeat all the calculations using expression $a_n = a_{n_0} f(r)$ for the attachment coefficients. The form of equation (3.49) will not change, but instead of (3.23) for operator \hat{H} we get:

$$\hat{H}[v(r)] = \frac{e^{w(r)}}{2} \hat{D}_- \left[f(r) e^{-w(r)} \hat{D}_+ \left[e^{\frac{w(r)}{2}} v(r) \right] \right], \quad (4.51)$$

and instead of (3.20) and (3.21) for values U and $y(r)$ we get:

$$U \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(r) e^{-w(r)} dr, \quad y(r) \equiv -e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- \left[f(r) e^{-w(r)} \right]. \quad (4.52)$$

From the form of operators \hat{D}_- and \hat{D}_+ in (3.19) we conclude that at $\Delta n_s \gg 1$ the solution of the system of differential kinetic equations of micellization (3.17), (3.18) can be constructed using the perturbation theory on small parameter $\frac{1}{\Delta n_s} \ll 1$.

In the main approximation on small parameter $\frac{1}{\Delta n_s}$ operators $\hat{D}_+ \simeq \frac{\partial}{\partial r}$ and $\hat{D}_- \simeq -\frac{\partial}{\partial r}$ and, according to (4.51), problem (3.35) on eigenvalues can be written as

$$\hat{H}^{(0)} \psi_k^{(0)}(r) = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(r), \quad (4.53)$$

in which

$$\hat{H}^{(0)} [v(r)] \simeq -\frac{\partial}{\partial r} \left(f(r) \frac{\partial}{\partial r} v(r) \right) + V(r) v(r), \quad (4.54)$$

where

$$V(r) \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left(f(r) \frac{\partial}{\partial r} w(r) \right) + \frac{1}{4} f(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} w(r) \right)^2. \quad (4.55)$$

Equation (4.53) has the form of an equation on eigenfunctions and eigenvalues of a quantum particle of variable mass $f(r)$ in a field with potential $V(r)$ (4.55). It remains valid for both spherical and cylindrical micelles, but in these different cases the boundary conditions as well as expressions for potential $V(r)$ and mass $f(r)$ will be different.

4.4 Finding of a fast relaxation spectrum using an effective potential at the cylindrical micelles system example

Consider the problem of finding spectrum (4.53), (4.55) for the system of cylindrical micelles [11] within the piecewise model of aggregation work W_n (1.20) and linear model of a_n (1.29). Corresponding potential $V(n)$ is shown in figure 4.6.

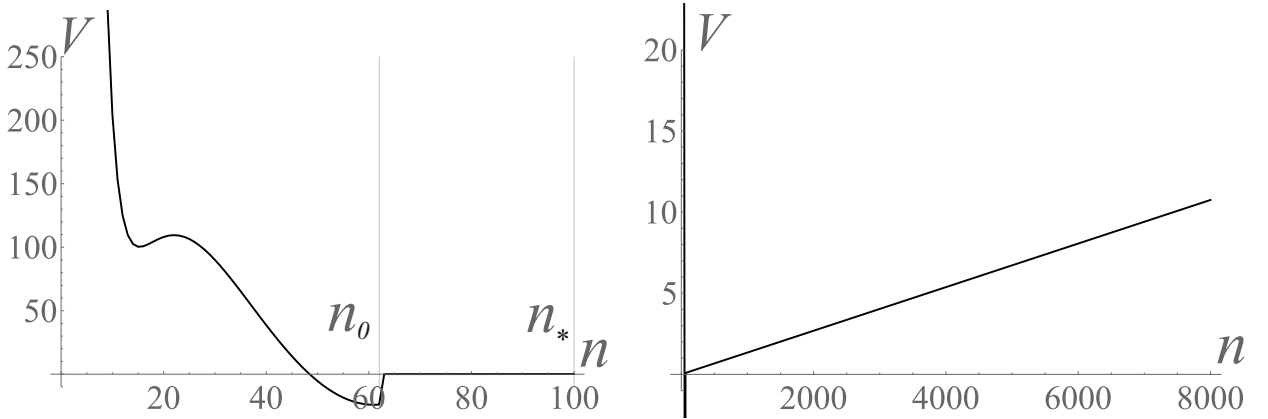


Figure 4.6 — Potential V for cylindrical aggregates as a function of aggregation number n at different scales at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.01$, which corresponds to $\tilde{\alpha} = 0.4$.

In region $n > n_0$ determining the fast relaxation times spectrum, a slow linear growth of potential V is observed. This growth is caused entirely by the dependence of attachment coefficients a_n on n . At $a_n = \text{const}$ potential $V(n) \rightarrow \text{const}$ at large values of aggregation numbers n , and the spectrum becomes continuous.

Compared to the slow growth rate of the potential at $n > n_0$, the rapid growth of the potential at $n < n_0$ can be modeled by the "solid wall" potential:

$$V(n) \simeq \infty, \quad n \leq n_0. \quad (4.56)$$

Passing to variables (4.8), we can write a linear model of the attachment coefficients in the following form:

$$a(n) = a_{n_0}(1 + \gamma r), \quad \gamma \equiv h \frac{n_* - n_0}{n_0} = \frac{1}{\varepsilon}, \quad r > 0. \quad (4.57)$$

As follows from (1.20) and (4.8), the aggregation work in notation of variable r in region $r > 0$ is written in simple form $W(r) = W_0 + r$, and potential V and operator \hat{H} are given by

$$V(r) = \frac{1}{4}\gamma r + \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2}, \quad (4.58)$$

$$\hat{H} = -\frac{\partial}{\partial r} \left[f(r) \frac{\partial}{\partial r} \right] + V(r). \quad (4.59)$$

As for spherical micelles, main fast relaxation equation (3.49) describes the spectrum of fast relaxation times. In its derivation for cylindrical micelles instead of (3.14), the scalar product will be defined as $(v, q) = \int_0^\infty v(r) \cdot q(r) dr$ within which operator \hat{H} (3.23) is self-adjoint according to condition (4.56). In equation (3.35), boundary conditions $\psi_k(0) = \psi_k(\infty) = 0$ are set on the eigenfunctions. Instead of (3.3) and (3.16) we use (4.8). Then, for the case of cylindrical micelles, the expressions for z_k , y_k , S^2 and $y(r)$ will take the form:

$$z_k \equiv \frac{(S y_k)^2}{E_k}, \quad y_k = \int_0^\infty y(r) \psi_k(r) dr, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (4.60)$$

$$S^2 = e^{-W_0}(n_* - n_0)^3, \quad y(r) = -e^{\frac{r}{2}} \frac{\partial}{\partial r} [f(r) e^{-r}] = e^{-\frac{r}{2}}(1 + \gamma r - \gamma). \quad (4.61)$$

In relation (4.61) ψ_k and E_k are eigenfunctions and eigenvalues of operator \hat{H} in (4.59). This operator has the form of the one-dimensional motion operator of a quantum particle with linearly growing mass in a triangular potential well [52; 53]:

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left[(1 + \gamma r) \frac{\partial}{\partial r} \right] \psi_k(r) + \left(\frac{1}{4}\gamma r + \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} \right) \psi_k(r) = E_k \psi_k(r). \quad (4.62)$$

For the approximate analytical solution of equation (4.62), the value of parameter γ included in it is essential. For two limiting cases $\gamma \ll 1$ and $\gamma \gg 1$, the exact solution of this equation is known. In case $\gamma \gg 1$ ($\varepsilon = \frac{1}{\gamma} \ll 1$) $1 + \gamma r \approx \gamma r$ in (4.62), and the solution of this equation is reduced to the Laguerre polynomials [34]. In 4.1 it was shown that the perturbation theory by small parameter ε does not provide good enough results. This is explained by the plot of the dependence of this parameter on the concentration \tilde{c}_1 shown in figure 4.7. As one would expect, according to figure 4.7 values (4.41) approach the exact ones with increasing concentration, but still remain quite far from them.

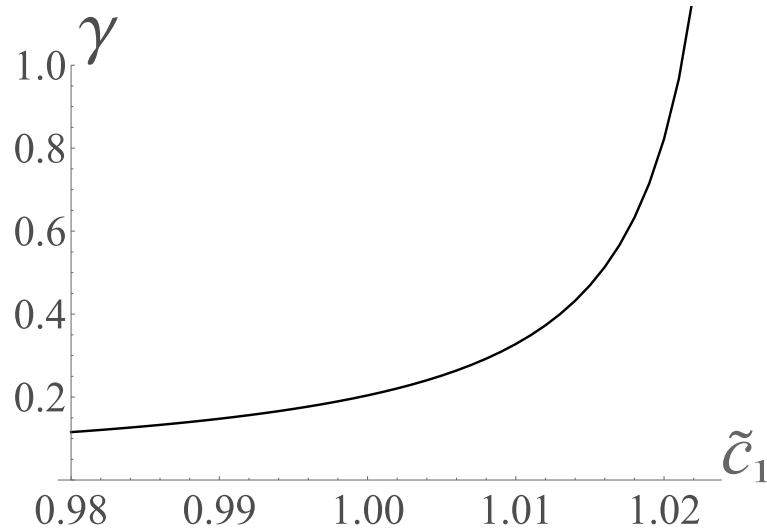


Figure 4.7 — Dependence of γ parameter on equilibrium monomer concentration \tilde{c}_1 .

Small values of parameter γ in a wide region of concentrations give a basis for the perturbation theory on this parameter. However, one cannot directly put $\gamma = 0$ in (4.62) because only at $\gamma > 0$ there is a required growth of the potential at large r . To overcome this difficulty, it is necessary to reduce equation (4.62) to a more convenient form. By carrying $\frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2}$ to the right-hand side, dividing both parts by $(\frac{\gamma}{4})^{\frac{2}{3}}$ and introducing $x \equiv (\frac{\gamma}{4})^{\frac{1}{3}}r$, we can obtain

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(1 + (2\gamma)^{\frac{2}{3}} x \right) \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi_k(x) + x \psi_k(x) = \bar{E}_k \psi_k(x), \quad (4.63)$$

where

$$\bar{E}_k \equiv \frac{E_k - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{2}}{\gamma^{\frac{2}{3}}}. \quad (4.64)$$

Assuming $\gamma = 0$ in (4.63), we obtain equation

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_k(x) + x \psi_k(x) = \bar{E}_k \psi_k(x), \quad (4.65)$$

which has the exact solution [53] with the following eigenfunctions and eigenvalues:

$$\psi_k(x) = \Phi(x - \zeta_k), \quad \bar{E}_k = \zeta_k. \quad (4.66)$$

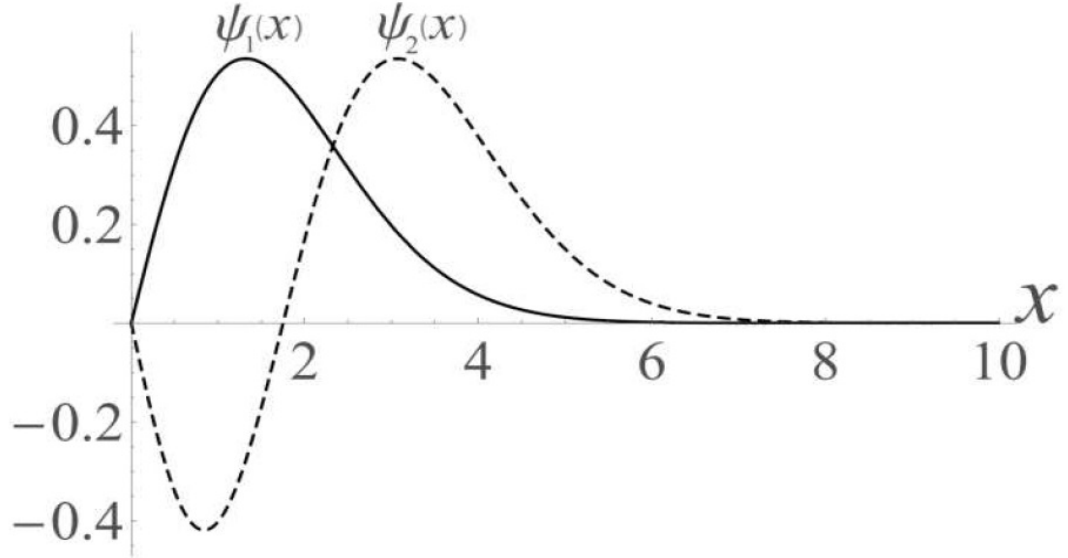


Figure 4.8 — The first $\psi_1(x) = \Phi(x - \zeta_1)$ and the second $\psi_2(x) = \Phi(x - \zeta_2)$ eigenfunctions of \hat{H} as a functions of x .

Here $\Phi(x)$ is the Airy function, $(-\zeta_k)$ are the roots of this function: $\zeta_1 = 2.338$, $\zeta_2 = 4.088$, $\zeta_3 = 5.5206$, $\zeta_4 = 6.787$, $\zeta_5 = 7.944$, \dots . The first $\psi_1(x) = \Phi(x - \zeta_1)$ and the second $\psi_2(x) = \Phi(x - \zeta_2)$ eigenfunctions are shown in figure 4.8. From definitions (4.64) and $x = \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{1}{3}}r$ follows:

$$E_k \simeq \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} + \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \zeta_k, \quad \psi_k(r) = \Phi_k\left(\left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{1}{3}}r - \zeta_k\right). \quad (4.67)$$

Note that setting γ to zero in equation (4.63) does not mean neglecting the dependence of attachment coefficients a_n on aggregation number n . As it can be seen from the expression for variable $x = \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{1}{3}}r$, the neglect of term $(2\gamma)^{\frac{2}{3}}x$ in (4.63) requires $x \ll (2\gamma)^{-\frac{2}{3}}$ or $r \ll \gamma^{-1}$. Taking into account definitions (4.8) and (4.57), $\gamma r = \frac{n-n_0}{3n_0}$ is not a function of concentration \tilde{c}_1 , and strong inequality $r \ll \gamma^{-1}$ converts to $n - n_0 \ll 3n_0$, which can be met with sufficient force. As shown in figure 4.8, function $\psi_1(x)$ is localized at $0 \leq x \leq 5$, and inequality $x \ll (2\gamma)^{-\frac{2}{3}}$ is satisfied at $\gamma \leq 0.06$. To consider range $0.06 \leq \gamma \leq 0.2$ it is necessary to construct a perturbation theory.

To take into account operator $-(2\gamma)^{\frac{2}{3}} \frac{\partial}{\partial x} x \frac{\partial}{\partial x}$ in the left part of (4.63) at $\gamma \ll 1$ we can use perturbation theory and obtain for eigenvalue correction $\bar{E}_k^{(1)} \equiv \zeta_k - \bar{E}_k$

the following expression:

$$\bar{E}_k^{(1)} = -(2\gamma)^{\frac{2}{3}} \frac{(\Phi_k, \frac{\partial}{\partial x} (x \frac{\partial}{\partial x} \Phi_k))}{(\Phi_k, \Phi_k)} = (2\gamma)^{\frac{2}{3}} \frac{\int_0^\infty x (\frac{\partial}{\partial x} \Phi_k(x))^2 dx}{\int_0^\infty (\Phi_k(x))^2 dx}. \quad (4.68)$$

Substituting refined value $\bar{E}_k = \zeta_k + \bar{E}_k^{(1)}$ into (4.64) gives

$$E_k \simeq \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} + \left(\frac{\gamma}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\zeta_k + \bar{E}_k^{(1)}\right). \quad (4.69)$$

Using functions (4.66), values z_k (4.60) were calculated. They were found to decrease rapidly with increasing number of k , so it was sufficient to use a small number of terms in the series to find the smallest roots of the equation (4.62). Two terms were sufficient for the smallest root, three for the next one, and so on. Figure 4.9 shows the concentration dependence of the four lowest inverse fast relaxation times obtained in this way. The analytical solution for the smallest eigenvalue practically coincides with the exact one in the whole range of concentrations considered: from the CCM to the concentration $\tilde{c}_1 = 1.023$, at which the degree of micellization is $\tilde{\alpha} = 0.91$. The agreement for times with higher numbers is somewhat worse. The expression for the most interesting, smallest eigenvalue is written explicitly in (3.63).

Thus, this section describes an alternative method for solving the linearized Becker-Döring equation for cylindrical micelles by perturbation theory based on the exactly solvable boundary value problem in the main approximation. An exact solution of the kinetic equation for cylindrical micelles based on the reduction of the original problem to the equation (4.65) on the Airy function is proposed. A good agreement between the results for the smallest inverse fast relaxation time and the exact values has been demonstrated over the entire range of concentrations considered.

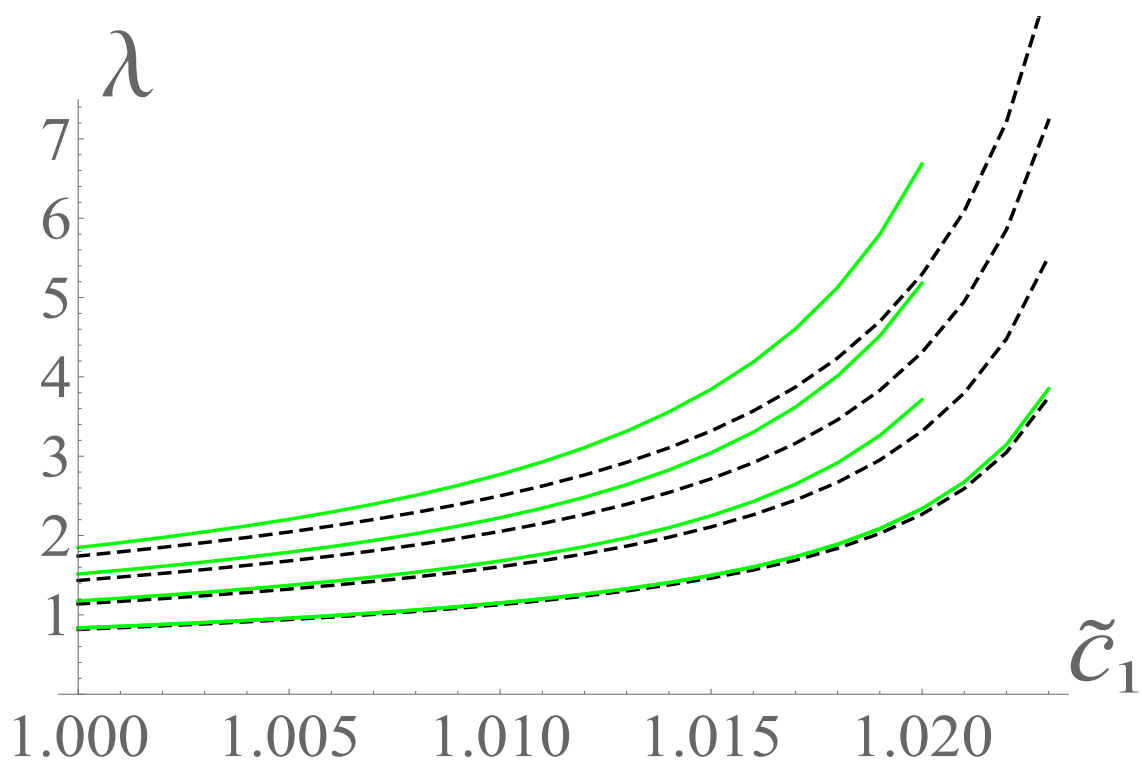


Figure 4.9 — Inverse relaxation times for cylindrical aggregates as a function of monomer concentration \tilde{c}_1 : analytical results (solid green lines) and exact numerical answers (dashed lines).

Chapter 5. Application of the effective potential method to calculate a fast relaxation times spectrum without using approximations for an aggregation work and attachment coefficients

5.1 Spherical aggregates

In this section, we propose a method for solving main fast relaxation equation (3.49), which reduces the procedure of finding the relaxation time spectrum of micellar systems to an approach in which the Sturm-Liouville problem for a linear operator defined by the analytical definitions of an aggregation work and attachment coefficients is solved numerically. This approach is not related to the approximation of aggregation work in the vicinity of its minimum. Eigenfunctions $\psi_k(r)$ and eigenvalues E_k required to solve (3.49) are determined by solutions of equation (4.53) with boundary conditions $\psi_k(-\infty) = \psi_k(\infty) = 0$.

Within this method, even the main on $\frac{1}{\Delta n_s} \ll 1$ approximation gives a sufficiently complete consideration of the aggregation work specificity for each micellar model. In subsection 5.1.2 the calculation of first-order corrections to main approximation is given, which significantly improves an agreement with the exact values.

This approach is sufficiently universal to analyze the fast relaxation spectrum in systems with different types of micellar aggregates, and it is noticeably faster than the spectrum calculation using \hat{M} matrix (2.4) described in chapter 2.

5.1.1 Effective potential in the quasidroplet model of spherical aggregates

As an example, it is reasonable to consider the quasidroplet model of aggregation work (1.17), for which the worst agreement of analytical predictions of the fast relaxation times with the results of numerical calculations was obtained. As previously, we will use the assumption $f(r) \equiv 1$. Let us consider potential

(4.55) obtained for the case of the quasidroplet model of spherical micelles, the plot of which is shown in figure 5.1.

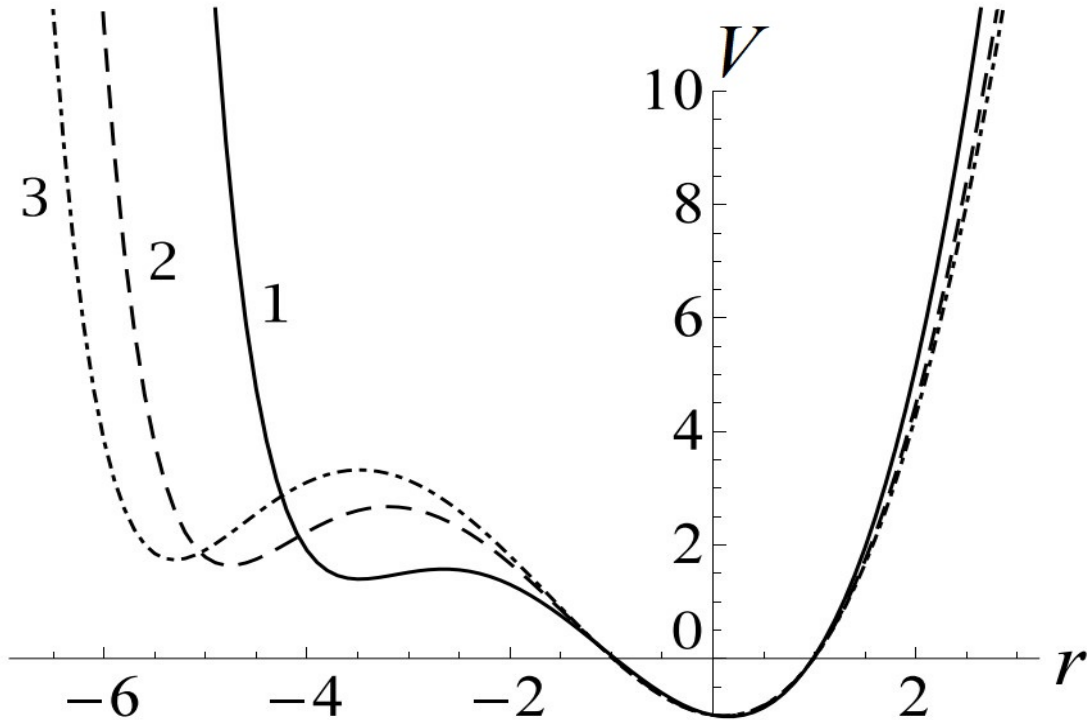


Figure 5.1 — Potential $V(r)$ for the quasidroplet model as a function of r for three values of the degree of micellization: 1 — at $\tilde{\alpha} = 0.0001$, 2 — at $\tilde{\alpha} = 0.1$ (CCM), 3 — at $\tilde{\alpha} = 0.8$.

Figure 5.1 shows the dependence of potential V on variable r at three surfactant monomer concentrations, covering the entire range of degree of micellization values. As can be seen from this figure, potential $V(r)$ has two minima at given concentration of surfactant monomers and corresponding degree of micellization. The positions of these minima on r -axis differ from the positions of the work maximum and minimum in figure 1.17. As the degree of micellization increases, the left and right minima on curve (1) for $V(r)$ move away from each other. The value of the left minimum grows, while the position and value of the right minimum of potential $V(r)$ practically do not depend on the degree of micellization. Below the CCM, the left minimum and maximum of potential merge into an inflection point.

The previously used approximations of the aggregation work correspond to approximations of potential $V(n)$. In particular, (3.3) leads to a quadratic approximation of the potential. The agreement of the potential with its quadratic and cubic approximations is given in figure 5.2.

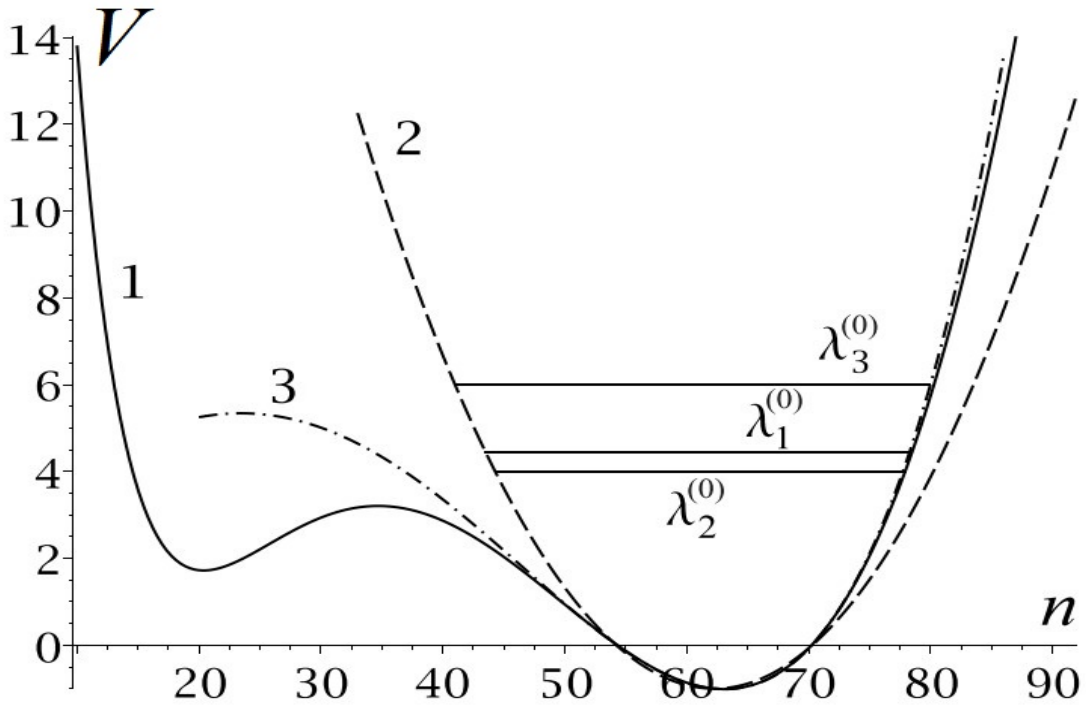


Figure 5.2 — Dependence of potential $V(n)$ in the quasidroplet model on aggregation number n at full aggregation work (curve 1), its quadratic (curve 2) and cubic (curve 3) approximations in the vicinity of the minimum work. The graph is plotted at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.07$ (degree of micellization $\tilde{\alpha} = 0.69$). The straight lines show the three minimum inverse fast relaxation times for the quadratic approximation of $W(r)$ in the expression for the potential.

Curve (1) in figure 5.2 is plotted using full aggregation work W_n in the quasidroplet model at $\tilde{c}_1 = 1.07$. Curves (2) and (3) are plotted with quadratic and cubic approximations of aggregation work W_n near the point of aggregation work minimum. The figure shows that none of eigenvalues $\lambda_k^{(0)}$ (3.67) lies in the region where the quadratic approximation of the potential is satisfactory, and the situation worsens with increasing number k . This explains the observed in [31] growth with increasing k of deviations $\lambda_k^{(0)}$ from the exact values obtained by numerical calculations of the eigenvalues of matrix \hat{M} in (2.3). The corrections taken into account in [8] lead to a good description of potential $V(r)$ at region $r > 0$, but only partially improve the situation at $r < 0$, so their consideration gives only a slight improvement in the agreement with the exact values.

The method of an effective potential allows us to fully take into account the form of aggregation work and attachment coefficients. The solution of problem (4.53) at the potential constructed according to (4.55) using the full aggregation work W_n

for the quasidroplet model defined by relations 1.17 was found numerically using the Runge-Kutta method at $\tilde{c} = 1.058$. As follows from figure (5.1), full potential $V(r)$ increases rapidly at $|r| \rightarrow \infty$, so when solving equation (4.53) boundary conditions $\psi_k(-\infty) = \psi_k(\infty) = 0$ were used. Taking into account the ambiguity in the normalization of solution of homogeneous equation (4.53), the solution was sought with initial conditions $\psi_k(0) = 1$ and $\left. \frac{\partial \psi_k}{\partial r} \right|_{r=0} = b$. Parameter b and eigenvalue E_k were chosen so as to satisfy the boundary conditions, and then the obtained solution was normalized by condition $(\psi_k, \psi_k) = 1$.

Calculated eigenvalues E_k turned out to be smaller than values $E_k^{(0)} = 2k$ obtained by the quadratic approximation of aggregation work W_n , which is explained by a larger effective half-width of full potential $V(r)$ relative to the half-width in the vicinity of the second minimum. Let us give as an example found values E_k at surfactant monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.058$ (degree of micellization $\tilde{\alpha} = 0.523$), indicating in brackets ratio $\frac{2k}{E_k}$: $E_1 = 1.875$ (1.07), $E_2 = 2.893$ (1.38), $E_3 = 3.579$ (1.67), $E_4 = 4.823$ (1.66), $E_5 = 5.947$ (1.66).

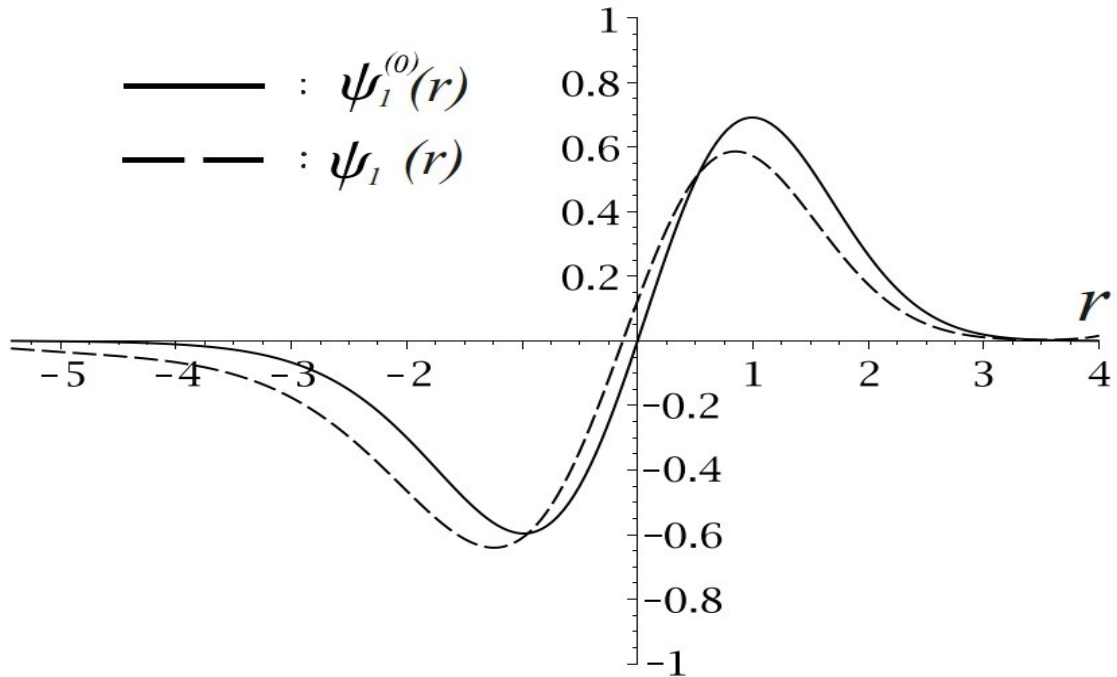


Figure 5.3 — Comparison of eigenfunctions $\psi_1^{(0)}(r)$ and $\psi_1(r)$ for the quasidroplet model. The graph is obtained at monomer concentration $\tilde{c}_1 = 1.07$ ($\tilde{\alpha} = 0.69$).

Comparison of numerically calculated eigenfunctions $\psi_k(r)$ with functions $\psi_k^{(0)}(r) = e^{-\frac{r^2}{2}} H_k(r)$ (3.57) obtained in the quadratic approximation of $w(r)$ in

(4.55) showed, as expected, that the closest functions are $\psi_1(r)$ and $\psi_1^{(0)}(r)$ which are shown in Figure 5.3.

5.1.2 Calculation of the main approximation and first correction for a continuous description passing with taking into account exact aggregation work

Let us consider the realization of the proposed method to describe the fast relaxation in micellar systems when taking into account the main and first order terms of smallness on the parameter $\frac{1}{\Delta n_s}$. According to (4.51), taking into account the second terms in operators \hat{D}_- and \hat{D}_+ gives the following correction $\hat{H}^{(1)}$ to operator $\hat{H}^{(0)}$ (4.54):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad \hat{H}^{(1)} \equiv \frac{1}{2\Delta n_s} \left(\frac{1}{4} \left(\frac{\partial w}{\partial r} \right)^3 - \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right). \quad (5.1)$$

Note that operators $\hat{H}^{(0)}$ (4.54) and $\hat{H}^{(1)}$ (5.1) pass into the perturbation theory used in 3.4 to operators (3.53), (3.54) in the quadratic approximation of the aggregation work. In the perturbation theory considered in this section there are no corrections proportional to ε_3 and ε_4 (3.54), (3.56) because perturbation theory is not used for aggregation work.

First-order corrections $\psi_k^{(1)}$ and $E_k^{(1)}$ to eigenfunctions and eigenvalues (3.35) are expressed via matrix elements $H_{j,k}^{(1)} \equiv \left(\psi_j^{(0)}, \hat{H}^{(1)} \psi_k^{(0)} \right)$ of operator $\hat{H}^{(1)}$:

$$E_k^{(1)} = H_{k,k}^{(1)}, \quad \psi_k^{(1)} = \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}. \quad (5.2)$$

By integrating in parts one of derivatives $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$, the expression for matrix elements $H_{j,k}^{(1)}$ is reduced to an explicitly symmetric form:

$$H_{j,k}^{(1)} = \frac{1}{2\Delta n_s} \left[\left(\psi_j^{(0)}, \left(\frac{1}{4} \left(\frac{\partial w}{\partial r} \right)^3 - \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right) \psi_k^{(0)} \right) + \left(\frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} \psi_j^{(0)}, \frac{\partial}{\partial r} \psi_k^{(0)} \right) \right]. \quad (5.3)$$

In the numerical solution of (4.53) by the Runge-Kutta method described in the previous subsection, we found not only the eigenvalues $E_k^{(0)}$ and eigenfunctions $\psi_k^{(0)}$,

but also derivatives $\frac{\partial}{\partial r}\psi_k^{(0)}$, which made it possible to compute matrix elements (5.3) determining corrections (5.2).

In order to use main fast relaxation equation (3.49) and find the spectrum of fast relaxation times for micellar system, it is necessary to determine values y_k . According to (3.38) and (5.2), in the first order of perturbation theory we have

$$y_k = y_k^{(0)} + y_k^{(1)}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.4)$$

where

$$y_k^{(0)} \equiv (y, \psi_k^{(0)}), \quad (5.5)$$

$$y_k^{(1)} \equiv (y, \psi_k^{(1)}) = \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} y_j^{(0)}. \quad (5.6)$$

Expressions for $y_k^{(0)}$ and $y_k^{(1)}$ allow us to solve equation (3.49) and find the fast relaxation spectrum.

In [10], corresponding numerical calculations were performed for the quasidroplet micellar model at $f(r) \equiv 1$ for several monomer concentrations. In contrast to the case of the quadratic approximation of $w(r)$ in (4.55), in the case of full potential $V(r)$ not only y_1 value in equation (3.49) turns out to be non-zero, but all y_k with $k > 1$. Nevertheless, values z_k with $k > 1$ calculated using definition (3.61) turn out to be small and rapidly decreasing with increasing k . As an example, here is the set of z_k at concentration $\tilde{c}_1 = 1.058$: $z_1 = 1.191$, $z_2 = 0.0281$, $z_3 = 0.0373$, $z_4 = 0.00248$, $z_5 = 0.000128$. Such a decrease makes it possible to limit in the computations to a finite number of terms in the sum in (3.49).

Numerical calculations of inverse relaxation times λ_k using equation (3.49) were performed for three concentrations of surfactant monomers: $\tilde{c}_1 = 1.04$ (degree of micellization $\tilde{\alpha} = 0.280$), $\tilde{c}_1 = 1.058$ ($\tilde{\alpha} = 0.523$), and $\tilde{c}_1 = 1.07$ ($\tilde{\alpha} = 0.686$). In main fast relaxation equation (3.49), the first 5 summands were taken into account, which allowed us to determine the 5 lowest values of λ_k . These values obtained in the main and first approximations of the proposed above perturbation theory scheme, the inverse fast relaxation times obtained for the quasidroplet model using numerical calculations of \hat{M} matrix eigenvalues in (2.3) ("exact" values) with the same model parameters, and the times found in the way described in 3.4 are given in tables 1-3. The percentages indicate the deviations of the results with respect to the exact values.

Eigenvalues	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Exact	2.058	2.573	3.419	4.635	6.070
In main order	2.273 (10.4%)	2.844 (10.5%)	3.603 (5.4%)	4.855 (4.7%)	6.234 (2.7%)
In first order	2.128 (3.4%)	2.474 (3.8%)	3.390 (0.8%)	4.540 (2.0%)	5.980 (1.5%)
According to 3.4	2.194 (6.6%)	3.310 (28.6%)	4.291 (25.5%)	4.961 (7.0%)	5.252 (13.5%)

Table 1 — Eigenvalues λ_k ($k = 1, 2, \dots, 5$) at $\tilde{c}_1 = 1.04$.

Eigenvalues	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Exact	2.397	2.803	3.538	4.593	5.947
In main order	2.785 (16.2%)	3.118 (11.2%)	3.698 (4.5%)	4.828 (5.1%)	6.148 (3.4%)
In first order	2.387 (0.4%)	2.855 (1.8%)	3.546 (0.2%)	4.483 (2.4%)	5.851 (1.6%)
According to 3.4	2.714 (13.2%)	3.631 (29.5%)	4.364 (23.3%)	4.092 (10.9%)	5.457 (8.2%)

Table 2 — Eigenvalues λ_k ($k = 1, 2, \dots, 5$) at $\tilde{c}_1 = 1.058$.

Eigenvalues	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Exact	2.521	3.073	4.035	4.704	6.099
In main order	2.906 (15.2%)	3.455 (12.4%)	4.475 (10.9%)	4.846 (3.0%)	6.100 (0.01%)
In first order	2.447 (2.9%)	3.139 (2.1%)	4.210 (4.3%)	4.632 (1.5%)	5.777 (5.3%)
According to 3.4	2.991 (18.6%)	4.409 (43.5%)	4.583 (13.6%)	5.171 (9.9%)	5.580 (8.5%)

Table 3 — Eigenvalues λ_k ($k = 1, 2, \dots, 5$) at $\tilde{c}_1 = 1.07$.

As can be seen from tables 1-3, the proposed scheme of perturbation theory allows one to reduce the inverse time determination error very significantly, in some cases up to almost two orders of magnitude. At the same time, the order of the error does not change with a very appreciable change in the degree of micellization of the solution and remains approximately the same for all considered inverse times of the fast relaxation. Nevertheless, the main approximation also gives a good result, uniform with respect to the degree of micellization and number k of eigenvalue λ_k .

Figure 5.4 shows concentration \tilde{c}_1 dependence of the inverse fast relaxation time λ_{\min} . The solid curve (1) shows values (3.66) under the quadratic approximation of the aggregation work, the dashed curve (2) shows the results of calculations by main fast relaxation equation (3.49), the dashed curve (3) – exact values (result of calculation of the spectrum of matrix \hat{M} in (2.3)). The symbols " * " show the results obtained by the method described in this chapter, and one can see that they agree very well with the exact values.

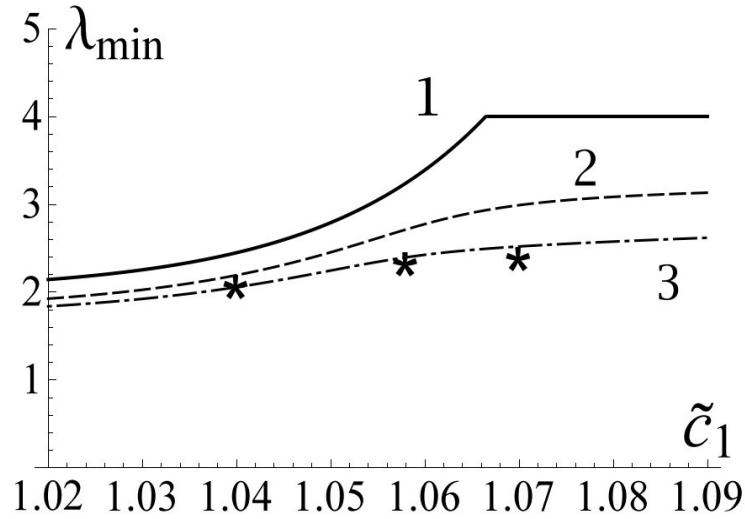


Figure 5.4 — Inverse fast relaxation time λ_{min} for the quasidroplet micelle model as a function of monomer concentration \tilde{c}_1 .

Thus, the approach proposed in chapter 3 has been modified so that its use without approximation of the aggregation work in the vicinity of the minimum has become possible, and even the first approximation would give sufficiently full consideration of the aggregation work features for each specific micellar model. This modified approach allows one to significantly increase the accuracy of the calculation of relaxation times and the universality of the analysis of fast relaxation in systems with different types of micelles and molecular aggregates.

5.2 Cylindrical aggregates

The method described in the previous section for calculating fast relaxation times can also be applied [11] to a system of cylindrical aggregates. Using expression (1.20) as a model of aggregation work W_n , let us consider both linear model (1.29) and more complex spherocylindrical model (1.32) for attachment coefficients a_n .

For numerical integration of equation (4.62) we can use the approach proposed in [9]. In this approach, second-order differential equation $-\frac{\partial}{\partial r} \left[(1 + \gamma r) \frac{\partial}{\partial r} \right] \psi_k(r) + \left(\frac{1}{4} \gamma r + \frac{1}{4} - \frac{\gamma}{2} - E \right) \psi_k(r) = 0$ was solved numerically by the Runge-Kutta method with boundary conditions $\psi_k(0) = \psi_k(\infty) = 0$ and $\left. \frac{\partial \psi_k}{\partial r} \right|_{r=0} = b$. The arbitrariness of the choice of b in the second condition was eliminated by subsequent normalization of the solution. Values $E = E_k$ were chosen in the way that the solution decays at

infinity were chosen, which determined the spectrum of eigenvalues E_k . Based on the found eigenvalues and eigenfunctions, values z_k (4.60) were calculated. These quantities turned out to decrease rapidly with increasing number k , so it was sufficient to take into account the first few terms of the sum to find the smallest roots of equation (3.49).

The described algorithm made it possible to find a numerical solution of equation (4.59) for both simple (1.29) and more complex model (1.32) of attachment coefficients. Note that in the latter case, γr in equation (4.62) is replaced by a more complex function of r and the equation itself is somewhat modified.

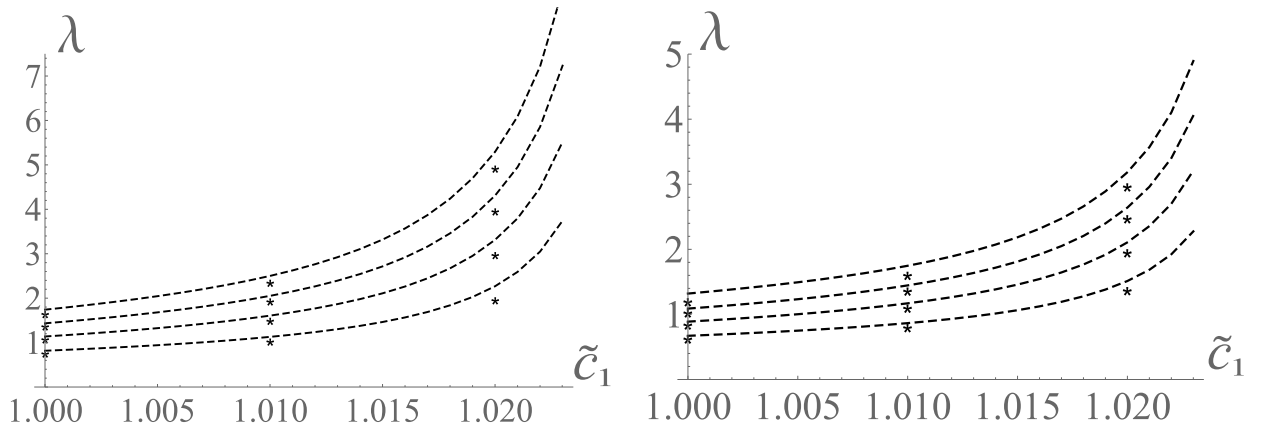


Figure 5.5 — Inverse fast relaxation times for cylindrical aggregates as a function of monomer concentration \tilde{c}_1 at numerical solution with the linear (left graph) and the spherocylindrical (right graph) model of attachment coefficients a_n .

Figure 5.5 shows a comparison of the inverse relaxation times calculated by this method with the exact values obtained using \hat{M} matrix in expression (2.3) for two models of the attachment coefficients. The dotted lines in figure 5.5 show the exact values that are eigenvalues of matrix \hat{M} (multiplied by $\frac{(n_* - n_0)^2}{a_{n_0} \tilde{c}_1}$ to take into account passing from t to τ), and the symbols " * " show values obtained via the Runge-Kutta method. Both models show qualitatively similar dependence of the inverse relaxation times on the monomer concentration, and the solutions found within this chapter agree well with the exact ones for all the given relaxation times at different concentrations.

The alternative approach proposed in this chapter for solving main fast relaxation equation (3.49) shows good agreement with the exact values of the fast relaxation spectrum for both spherical and cylindrical aggregates, while being significantly less resource-intensive. The simplicity of taking into account different

models of aggregation work W_n and attachment coefficients a_n is the main advantage of the described approach.

Conclusion

The main results of the work are as follows:

1. Based on the minimization of an aggregation work by the shape parameters of a spherocylindrical micelle, a work model describing the smooth transition from spherical to cylindrical aggregates was obtained. For the attachment coefficients of cylindrical aggregates, an analytical solution for the spheroidal model and an approximate solution for the spherical-cylindrical model were obtained.
2. The solution of the linearized Becker-Doering equations in the form of an expansion of the evolution operator's eigenvectors was found. In the solution obtained, the stages of superfast, fast, and slow relaxation are identified, and the relaxation times corresponding to these stages are determined based on the analysis of the eigenvectors.
3. The main fast relaxation equation has been derived which makes it possible to find relaxation times for a micellar system with an arbitrary models of aggregation work and attachment coefficients by perturbation theory.
4. The main fast relaxation equation has been successfully applied to analytical and semi-analytical calculations of the fast relaxation spectrum for spherical and cylindrical aggregates systems with different models of attachment coefficients. The results obtained via this equation are in good agreement with predictions obtained by numerical solution of the Becker-Döring equations.

Further development of the presented results consists in the application of the described theory to other micellar systems.

In the end, the author expresses his gratitude and deep appreciation to Adzhemian L. Ts. for scientific guidance, productive collaborative work, valuable advises and assistance during all the years of author's study, and to Shchekin A. K. for invaluable contribution to the works that formed the foundation of this thesis.

The author would like to express special gratitude to his infinitely patient wife, Oreshonok V. L., for her understanding, support, and assistance in proofreading of the text of the thesis.

Bibliography

1. *Zana Raoul*. Dynamics of Surfactant Self-assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. — CRC press, 2005. — 537 pp.
2. *Rosen Milton, Kunjappu Joy*. Surfactants and Interfacial Phenomena. — Wiley, 2012. — 600 pp.
3. *Adzhemyan Ludmila, Kim Tatyana, Shchekin Alexander*. The stage of ultrafast relaxation in micellar surfactant solutions // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2018. — Vol. 80. — Pp. 243–247.
4. *Aniansson E.A. Gunner*. Theory of micelle formation kinetics // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1978. — Vol. 82. — P. 981–988.
5. Nucleation Theory and Application: chapter 9 (Nucleation in Micellization Processes) / Alexander Shchekin, Fedor Kuni, Alexander Grinin, Anatoly Rusanov. — Wiley, 2005. — 314–374 pp.
6. *Kshevetskiy Mikhail, Shchekin Alexander*. Nonlinear kinetics of fast relaxation in solutions with short and lengthy micelles // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 131. — P. 074114.
7. *Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander, Babintsev Ilya*. The “fine structure” of the slow micellar relaxation mode and the aggregation rates in the range between a potential hump and well in the work of aggregation // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2017. — Vol. 79. — Pp. 295–302.
8. Analytical description of molecular mechanism of fast relaxation of spherical micelles with the extended Becker–Döring differential equation / Loran Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Ilya Babintsev, Alexander Shchekin // *Journal of Molecular Liquids*. — 2019. — Vol. 284. — Pp. 725–734.
9. Improved kinetic description of fast relaxation of cylindrical micelles / Loran Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Ilya Babintsev, Alexander Shchekin // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2019. — Vol. 518. — Pp. 299–311.

10. *Eroshkin Yuriy, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. A General Approach to Describing Fast Relaxation with Regard to Specific Features of Micellar Models // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2020. — Vol. 82. — Pp. 513–521.
11. *Adzhemyan Loran, Eroshkin Yuriy, Shchekin Alexander*. Localization and transformation of physically significant modes in relaxation of ensembles of spherical and cylindrical micelles // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2021. — Vol. 572. — P. 125912.
12. Molecular Dynamics of Decane Solubilization and Diffusion of Aggregates Consisting of Surfactant and Decane Molecules in Aqueous Solutions / Nikolai Volkov, Yuriy Eroshkin, Alexander Shchekin et al. // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2021. — Vol. 83. — Pp. 406–417.
13. A Numerical Description of Fast Relaxation in Micellar Solutions on the Basis of the Spherocylinder Model / Ludmila Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Tatyana Kim, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2019. — Vol. 81. — Pp. 205–210.
14. Work of formation of direct and inverse micelle as a function of aggregation number / Alexander Shchekin, Loran Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, Nikolai Volkov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2022. — Vol. 84. — Pp. 109–119.
15. *Nagarajan Ramkumar, Ruckenstein Eli*. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach // *Langmuir*. — 1991. — Vol. 7. — P. 2934.
16. *Rusanov Anatoly, Kuni Fedor, Shchekin Alexander*. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 1. General aspects // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2000. — Vol. 62. — Pp. 167–171.
17. System of relaxation equations for materially isolated surfactant solution containing spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2005. — Vol. 67. — Pp. 32–40.

18. Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions in the absence of activation barrier between spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2005. — Vol. 67. — Pp. 146–158.
19. Zhang Xiaokun, Arce Nunez Jorge, Kindt James. Derivation of micelle size-dependent free energies of aggregation for octyl phosphocholine from molecular dynamics simulation // *Fluid Phase Equilibria*. — 2019. — Vol. 485. — Pp. 83–93.
20. Aniansson E.A. Gunner, Wall S.N. Kinetics of step-wise micelle association // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1974. — Vol. 78. — Pp. 1024–1030.
21. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // *Annalen der Physik*. — 1935. — Vol. 416. — Pp. 719–752.
22. Blankschtein Daniel, Thurston George, Benedek George. Phenomenological theory of equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solutions // *The Journal of Chemical Physics*. — 1986. — Vol. 85. — P. 7268.
23. Tanford Charles. Theory of micelle Formation in aqueous solutions // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1974. — Vol. 78. — Pp. 2469–2479.
24. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate / Anatoly Rusanov, Fedor Kuni, Alexander Grinin, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2002. — Vol. 64. — Pp. 605–615.
25. Nanostructural models of micelles and primicellar aggregates / Anatoly Rusanov, Alexander Grinin, Fedor Kuni, Alexander Shchekin // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2002. — Vol. 72. — Pp. 607–621.
26. Thermodynamic characteristics of a spherical molecular surfactant aggregate in a quasi-droplet model / Alexander Grinin, Anatoly Rusanov, Fedor Kuni, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2003. — Vol. 65. — Pp. 145–154.

27. Thermodynamic characteristics of the micellization in droplet and quasi-droplet models of surfactant molecular aggregates with account of experimental data on equilibrium micelle distribution / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Alexander Grinin, Anatoly Rusanov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2003. — Vol. 65. — Pp. 459–468.
28. *Nyrkova Irina, Semenov Alexander*. On the theory of micellization kinetics // *Macromolecular Theory and Simulations*. — 2005. — Vol. 14. — Pp. 569–585.
29. *Halperin Avraham*. Polymeric micelles: a star model // *Macromolecules*. — 1987. — Vol. 20. — Pp. 2943–2946.
30. Thermodynamic and kinetic Foundations of the micellization theory: 5. Hierarchy of kinetic times / Fedor Kuni, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin, Alexander Shchekin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2001. — Vol. 63. — Pp. 723–730.
31. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker–Döring equations at different total surfactant concentrations // *The Journal of Chemical Physics*. — 2012. — Vol. 137. — P. 044902.
32. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Extension of the analytical kinetics of micellar relaxation: improving a relation between the Becker–Döring difference equations and their Fokker–Planck approximation // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2017. — Vol. 479. — Pp. 551–562.
33. Concentrations of monomers and cylindrical micelles above the second cmc / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2004. — Vol. 66. — Pp. 174–185.
34. Kinetics of fast relaxation of cylindrical micelles / Alexander Shchekin, Fedor Kuni, Alexander Grinin, Anatoly Rusanov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2006. — Vol. 68. — Pp. 248–252.

35. *May Sylvio, Ben-Shaul Avinoam*. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous micellar solutions // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — Vol. 105. — Pp. 630—640.
36. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker-Doring equation // *Soft Matter*. — 2014. — Vol. 10. — Pp. 2619–2631.
37. *Shchekin Alexander, Kuni Fedor, Shakhnov Kirill*. Power-law stage of slow relaxation in solutions with spherical micelles // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2008. — Vol. 70. — Pp. 244–256.
38. *Smoluchowski Marian*. Versucheiner Mathematischen Theorie der Koagulations Kinetic Kolloider Lousungen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1917. — Vol. 92. — Pp. 129–168.
39. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles according to the difference Becker-Doring kinetic equations // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141. — P. 064901.
40. Kinetics of aggregation in micellar solutions / Fedor Kuni, Anatoly Rusanov, Alexander Shchekin, Alexander Grinin // *Russian Journal of Physical Chemistry*. — 2005. — Vol. 79. — Pp. 833–853.
41. *Zakharov Anatoly, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander*. Relaxation times and modes of disturbed aggregate distribution in micellar solutions with fusion and fission of micelles // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143. — P. 124902.
42. *Shchekin Alexander, Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran*. Kinetics of aggregation and relaxation in micellar surfactant solutions // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145. — P. 174105.
43. Kinetics of aggregation and relaxation in micellar surfactant solutions / Alexander Shchekin, Loran Adzhemyan, Ilya Babintsev, Nikolai Volkov // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*. — 2018. — Vol. 80. — Pp. 107—140.

44. *Shchekin Alexander, Rusanov Anatoly, Kuni Fedor.* Kinetic theory of molecular mechanism of micellar relaxation // *Chemistry Letters.* — 2012. — Vol. 41. — Pp. 1081–1083.
45. Large micelles in concentrated solutions. The second critical micellar concentration / Porte Gregoire, Yves Poggi, Jacqueline Appell, Georg Maret // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1984. — Vol. 88. — Pp. 5713—5720.
46. *Kshevetskiy Mikhail, Shchekin Alexander.* The aggregation work and shape of molecular aggregates upon the transition from spherical to globular and cylindrical micelles // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal.* — 2005. — Vol. 67. — P. 324–336.
47. *Babintsev Ilya, Adzhemyan Loran, Shchekin Alexander.* Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker–Döring equation // *Soft Matter.* — 2014. — Vol. 10. — Pp. 2619–2631.
48. The Boltzmann distributions and slow relaxation in systems with spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Langmuir.* — 2006. — Vol. 22. — Pp. 1534—1543.
49. Growth of wormlike micelles in nonionic surfactant solutions: Quantitative theory vs. experiment / Krassimir Danov, Peter Kralchevskya, Simeon Stoyanov et al. // *Advances in Colloid and Interface Science.* — 2018. — Vol. 256. — Pp. 1–22.
50. *Wall S.N., Aniansson E.A. Gunner.* Numerical calculations on the kinetics of stepwise micelle association // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1980. — Vol. 84. — Pp. 727–736.
51. Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions with spherical and cylindrical micelles / Fedor Kuni, Alexander Shchekin, Anatoly Rusanov, Alexander Grinin // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal.* — 2005. — Vol. 67. — Pp. 41–50.
52. *Landau Lev, Lifshitz Evgeny.* Quantum mechanics: non-relativistic theory - Volume 3 (Course of Theoretical Physics). — Butterworth-Heinemann, 1984. — 672 pp.

53. *Davies John*. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: an Introduction.
— Cambridge University Press, 1998. — 438 pp.
54. *Landau Lev, Lifshitz Evgeny*. Electrodynamics of continuous media - Volume 8
(Course of Theoretical Physics). — Butterworth-Heinemann, 1984. — 480 pp.

Appendix A

Nonlinear models of attachment coefficients for cylindrical micelles

A spherocylinder is often [35;45] considered as a model of a cylindrical micelle. Let us assume that R is the radius of the spherical caps and body, and L is the total length of the aggregate. By neglecting the mobility of the aggregate as compared to that of mobile surfactant monomers, we can reduce the problem of finding attachment coefficients a_n to the problem of finding the total diffusion flux of monomers per aggregate. Unfortunately, a spheroid is not a coordinate surface, so the problem has no analytical solution, but an analytical result can be obtained for a prolate spheroid. Therefore it is convenient to start with this simpler problem. Thus, it is convenient to consider [9; 13] a cylindrical micelle as a spheroid with a larger semi-axis $a = \frac{L}{2}$ and smaller semi-axes $b = c = R$.

Taking into account the formula for volume of spheroid $V = \frac{4\pi ab^2}{3}$ and considering that volume v_0 per monomer in the aggregate does not depend on aggregation number n , we obtain

$$n = \frac{4\pi ab^2}{3v_0}, \quad \frac{a}{R} = \frac{n}{n_0}, \quad (\text{A.1})$$

where $n_0 \equiv \frac{4\pi R^3}{3v_0}$ is the aggregation number in a spherical micelle of radius R .

Total diffusion flux P of surfactant monomers to surface S of a fixed cylindrical micelle can be expressed as

$$P = a_n \tilde{c}_1 = D \int \left. \frac{\partial c_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} \right|_S dS. \quad (\text{A.2})$$

Here $\left. \frac{\partial c_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} \right|_S$ is the derivative of local monomer concentration $c_1(\mathbf{r})$ in the direction of normal \mathbf{n} to the spheroid surface and D is the diffusion coefficient of surfactant monomers.

Local monomer concentration $c_1(\mathbf{r})$ satisfies stationary diffusion equation $\Delta c_1(\mathbf{r}) = 0$ (here Δ is the Laplace operator) with boundary conditions $c_1(\mathbf{r})|_S = 0$ and $c_1(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = \tilde{c}_1$. The solution of such problem with boundary conditions can be obtained using the well-known [54] solution to electrostatic potential $\varphi(\mathbf{r})$ of a conducting spheroid with charge e . Such potential satisfies equation $\Delta \varphi(\mathbf{r}) = 0$ and boundary conditions $\varphi(\mathbf{r})|_S = \varphi_s$, $\varphi(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. The relation between total

charge of the spheroid e and potential $\varphi(\mathbf{r})$ is determined by relation similar to (A.2):

$$e = -\frac{1}{4\pi} \int \left. \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} \right|_S dS. \quad (\text{A.3})$$

According to the solution given in [54], potential φ_s on the surface is expressed through the total charge of the spheroid by relation

$$\varphi_s = \frac{e}{R} \cdot \frac{1}{f\left(\frac{a}{R}\right)}, \quad f(x) = \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\log(x + \sqrt{x^2 - 1})}. \quad (\text{A.4})$$

The diffusion problem is reduced to the problem of electrostatics by substituting

$$\varphi(\mathbf{r}) = c_1(\mathbf{r}) - \tilde{c}_1, \quad e = \frac{-P}{4\pi D}, \quad \varphi_s = \tilde{c}_1. \quad (\text{A.5})$$

The result is

$$P = \frac{4\pi b D \tilde{c}_1 \sqrt{\frac{a^2}{R^2} - 1}}{\log\left(\frac{a}{R} + \sqrt{\frac{a^2}{R^2} - 1}\right)}. \quad (\text{A.6})$$

At limit $a \rightarrow R$, expression (A.6) turns into expression for the stationary diffusion flux on a static sphere:

$$P^{(sph)} = 4\pi b D \tilde{c}_1. \quad (\text{A.7})$$

Using relation $P = a_n \tilde{c}_1$ and equations (A.1), (A.6) and (A.7), one can write expression for a_n to the prolate spheroid model in region $n > n_0$:

$$a_n = a_{n_0} \cdot f_{spheroid}(x), \quad f_{spheroid}(x) \equiv \frac{\sqrt{x^2 - 1}}{\log(x + \sqrt{x^2 - 1})}, \quad x \equiv \frac{n}{n_0}. \quad (\text{A.8})$$

With linear on $(n - n_0)$ accuracy we get from (A.8)

$$a_n = a_{n_0} \left(1 + \frac{1}{3}(n - n_0) + \dots \right), \quad (\text{A.9})$$

which explains the choice of factor $h = \frac{1}{3}$ in expression (1.29).

The problem of finding the diffusion flux on the spheroid, as in the previously considered case of the spheroid, is equivalent to the definition of field $\varphi(\mathbf{r})$ of the charged spherocylinder. It is convenient to solve it in a spherical coordinate system with the polar axis (axis z) pointing along the cylinder axis and the origin in the

center of symmetry of the spherocylinder. Due to the symmetry of the problem, field $\varphi(\mathbf{r})$ depends only on polar angle θ and distance r from the origin: $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r, \theta)$. The symmetry of the problem with respect to reflection $z \leftrightarrow -z$ means that $\varphi(r, \theta) = \varphi(r, \pi - \theta)$ and then boundary condition $\varphi(r, \theta)|_S = \varphi_s$ is sufficient to require at the right boundary of the spherocylinder section shown in A.1.

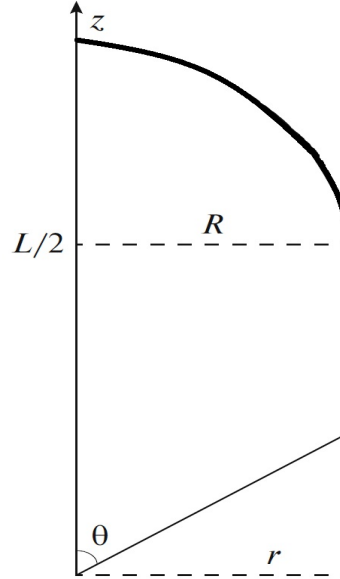


Figure A.1 — Section of a spherocylinder. The bold line shows the boundary where condition $\varphi(\mathbf{r})|_S = \varphi_s$ is set.

The number of monomers in a spherocylinder is given by expression $n = \frac{(\frac{4\pi R^3}{3} + \pi R^2 L)}{v_0}$, so ratio

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{3L}{4R} \quad (\text{A.10})$$

depends only on $\frac{L}{R}$. Due to scale invariance, relation $\frac{a_n}{a_{n_0}} = \frac{P_n}{P_{n_0}}$ also depends only on this parameter, so all calculations were performed at $R = 1$ with a corresponding passing to argument $\frac{n}{n_0}$ according to (A.10).

Let's find the solution as a decomposition on harmonic functions $\psi_n(r, \theta) = r^{-1-n} P_n(\cos \theta)$, where $P_n(\cos \theta) = \frac{1}{2^n n!} \frac{\partial^n}{\partial (\cos \theta)^n} (\cos^2 \theta - 1)^n$ are the Legendre polynomials. Functions $\psi_n(r, \theta)$ satisfy equation $\Delta \psi_n(r, \theta) = 0$ and condition $\psi_n(r, \theta) \rightarrow 0$ at $r \rightarrow \infty$. To satisfy condition $\varphi(r, \theta) = \varphi(r, \pi - \theta)$ one must use even values of n . Thus, we write the solution in form

$$\varphi(\theta, r) = \varphi_s \sum_{n=0} A_n r^{-1-2n} P_{2n}(p), \quad p \equiv \cos \theta, \quad (\text{A.11})$$

factor φ_s is introduced for convenience. Let us find an approximate solution by limiting the sum to a finite number of terms up to N and choosing coefficients A_n from the requirement of the best fulfillment of condition $\sum_{n=0}^N A_n r_s^{-1-2n} P_{2n}(p_s) = 1$, where (r_s, p_s) are points lying on the spherocylinder surface. Let us use the method of least squares for this purpose: we choose some set of points $[(r_s)_k, (p_s)_k]$, $k = 1, 2, \dots, M$, $M > N$ on the surface and find coefficients A_n , minimizing the value of $\sum_{k=1}^M \left[\left(\sum_{n=0}^N A_n (r_s^{(k)})^{-1-2n} P_{2n}(p_s^{(k)}) \right) - 1 \right]^2$. The required relation between potential on the surface φ_s and total charge e is easy to find by considering potential (A.11) in the distant region. Given that $P_0(p) = 1$, we find the following expression from (A.11): $\varphi(\theta, r) \simeq \frac{A_0 \varphi_s}{r}$, $r \rightarrow \infty$, which determines the required relation $e = A_0 \varphi_s$.

The accuracy of the obtained solution was estimated by the deviation of potential on the surface $\varphi(r, \theta)|_S$ from the value of φ_s . To control it, we compared a similar approximate calculation for the spheroid model with exact solution (A.8). The calculation error increased as ratio $\frac{L}{R}$ increased (i.e., as $\frac{n}{n_0}$ increased). The calculations were brought to value $\frac{L}{R} = 4$ ($\frac{n}{n_0} = 4$). The maximum relative error was 0.1%.

Let us present the results in form (1.28). Function $f_{sc}(x)$ in region $1 \leq x \leq \frac{11}{8}$ ($0 \leq \frac{L}{R} \leq \frac{1}{2}$) is approximated quite well by a polynomial: $f_{sc} \simeq 1 + \frac{1}{3}(x-1) - 0.051(x-1)^2$ (note that the factor at the linear term is the same as in (A.9)). The corresponding expansion of function $f_{spheroid}(x)$ is $f_{spheroid}(x) \simeq 1 + \frac{1}{3}(x-1) - \frac{1}{45}(x-1)^2$ with the same initial slope. In region $x > \frac{11}{8}$ ($\frac{L}{R} > \frac{1}{2}$), relation $\frac{f_{spheroid}(x)}{f_{sc}(x)}$ is well approximated by a linear function. Normalizing this function at point $x = \frac{7}{4}$ ($\frac{L}{R} = 1$), where the calculated value of ratio $\frac{f_{spheroid}(x)}{f_{sc}(x)}$ is 1.0114, we finally obtain

$$f_{sc}(x) = \begin{cases} 1 + \frac{1}{3}(x-1) - 0.051(x-1)^2, & 1 \leq x \leq \frac{11}{8} \\ \frac{f_{spheroid}(x)}{1.0114 + 0.021(x-1.75)}, & x > \frac{11}{8} \end{cases}. \quad (\text{A.12})$$

This analytic representation of the result is convenient for further calculations and can be considered as an extrapolation to region $\frac{n}{n_0} > 4$ (as long as the correction in the denominator (A.12) does not become large).

Accurate calculations [13] show that the attachment coefficients for spherocylinders are smaller than the ones for prolate ellipsoids (the difference increases with increasing x and reaches 6% at $x = 4$). This can be interpreted as a consequence of the fact that at the same volume the area of the spheroid is larger

than the area of the spherocylinder (at the same values of R). Let us try to take this fact into account via a correction factor to (A.8).

Assuming that the average monomer fluxes per unit surface of the spherocylinder and spheroid are close to each other, we include in the expression for $f_{spheroid}$ (A.8) correction factor β equal to the ratio of areas of the spherocylinder S_{sc} and the spheroid $S_{spheroid}$. The condition of equality of volumes of the spherocylinder and spheroid is written as $\frac{4\pi}{3}R^2a = \frac{4\pi}{3}R^3 + \pi R^2L$, wherefrom relation $L = \frac{4}{3}(a - R)$ directly follows. Surface area of spherocylinder $S_{sc} = 2\pi R(2R + L) = \frac{2\pi R}{3}(2R + 4a)$, whereas at $x = \frac{a}{R} \geq 1$ surface area of spheroid $S_{spheroid} = 2\pi R^2 \left[1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right) \right]$. Thus, we obtain

$$\beta \equiv \frac{S_{sc}}{S_{spheroid}} = \frac{2}{3} \frac{1 + 2x}{1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right)}. \quad (\text{A.13})$$

As a result, we have the following approximation for $f_{sc}(x)$:

$$f_{sc}(x) = \frac{\sqrt{x^2-1}}{\log(x + \sqrt{x^2-1})} \cdot \frac{2}{3} \frac{1 + 2x}{1 + \frac{x^2}{\sqrt{x^2-1}} \arcsin\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{x}\right)}, \quad x \equiv \frac{n}{n_0}. \quad (\text{A.14})$$

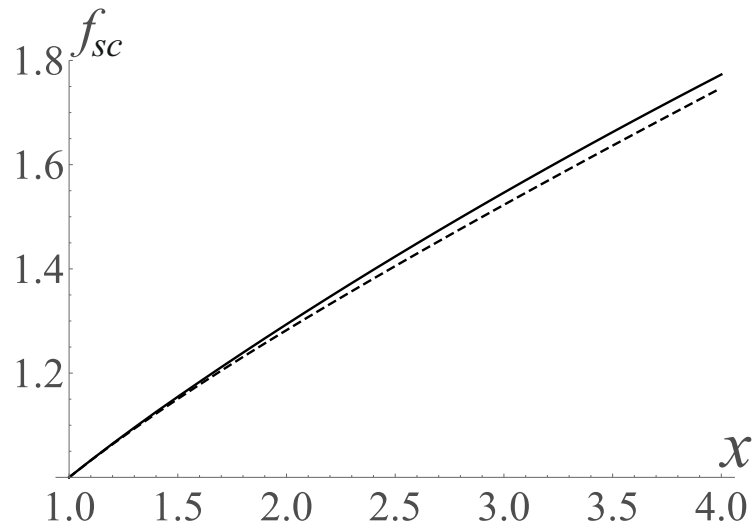


Figure A.2 – Dependence of the attachment coefficients on $x = \frac{a}{R}$: the solid and dashed lines correspond to the value of f_{sc} obtained using expressions (A.12) and (A.14), correspondingly.

Figure A.2 shows function $f_{sc}(x)$ obtained in two ways – from expression (A.12) (solid line) and from (A.14) (dashed line). We see that expression (A.14) works well: the maximum relative difference is reached at $x = 4$ (which corresponds to very large aggregates with low concentration) and is only 6%.

Expressions (A.12) and (A.14) are used to find the smallest inverse time λ_{min} in the fast relaxation spectrum of cylindrical aggregates in chapters 4 and 5. Expression (1.20) with parameter values (1.24) is considered as a model of aggregation work. The dependence of λ_{min} on the equilibrium monomer concentration is shown in figure A.3. Time here is measured in units $\tau = \frac{3n_0(n_* - n_0)}{a_{n_0}\tilde{c}_1}$.

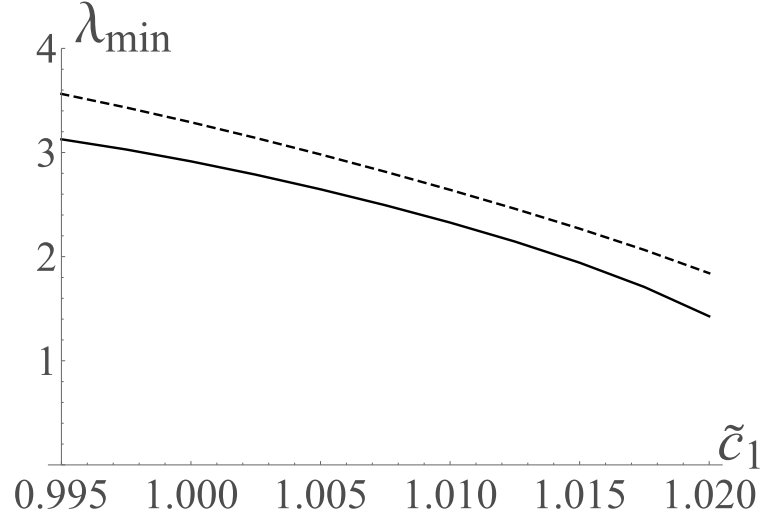


Figure A.3 — Dependence of the minimum inverse fast relaxation time on equilibrium concentration \tilde{c}_1 of surfactant monomers: the solid and dashed lines show the results of calculations for spherocylindrical and spheroidal aggregates, correspondingly.

In the considered range of concentration \tilde{c}_1 , the degree of micellization increases from value $\tilde{\alpha} = 0.11$ at $\tilde{c}_1 = 0.995$ to $\tilde{\alpha} = 0.83$ at $\tilde{c}_1 = 1.02$, while the average size of aggregates grows from value $n_* = 94$ to $n_* = 215$. Note that both curves showing the behavior of λ_{min} act similarly and have similar values, but the result for spherocylinders is always smaller, on average 10% because the value of a_n for spherical aggregates is slightly lower.

Appendix B

Finding the spectrum of the evolution operator in the second order perturbation theory

To find the eigenfunctions and eigenvalues of operator (3.52) in the second order of perturbation theory, one must use the standard formulas given, for example, in [52]. It should be taken into account that in this case the perturbation operator in (3.52) consists of contributions of the first and second orders of smallness. The correction of the first order to the eigenvalues has the form:

$$E_k^{(1)} = H_{k,k}^{(1)}, \quad (\text{B.1})$$

where $H_{j,k}^{(i)}$ are the matrix elements of the perturbation operators:

$$H_{j,k}^{(i)} \equiv \left(\psi_j^{(0)}, \hat{H}^{(i)} \psi_k^{(0)} \right), \quad i = 1, 2. \quad (\text{B.2})$$

Taking into account that operator (3.54) is odd on the variable r , we can conclude that

$$E_k^{(1)} = 0, \quad \forall : k \geq 1. \quad (\text{B.3})$$

Second-order corrections to the eigenvalues are determined by expressions

$$E_k^{(2)} = \sum_{j \neq k} \frac{|H_{j,k}^{(1)}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} + H_{k,k}^{(2)}, \quad (\text{B.4})$$

in which the sum is the usual second-order correction and the second term is the second-order contribution generated by $\hat{H}^{(2)}$.

Calculation of the matrix elements with (3.54)-(3.56) gives

$$\begin{aligned} H_{j,k}^{(1)} = & \sqrt{2k+2} \left[\frac{k}{\Delta n_s} - \frac{3}{2} \varepsilon_3 + \frac{9}{4} \varepsilon_3 (k+1) \right] \delta_{j,k+1} + \\ & + \sqrt{2k} \left[\frac{k-1}{\Delta n_s} - \frac{3}{2} \varepsilon_3 + \frac{9}{4} \varepsilon_3 k \right] \delta_{j,k-1} + \\ & + \frac{3}{8} \varepsilon_3 \sqrt{(2k+6)(2k+4)(2k+2)} \delta_{j,k+3} + \\ & + \frac{3}{8} \varepsilon_3 \sqrt{(2k-4)(2k-2)2k} \delta_{j,k-3}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$H_{k,k}^{(2)} = \left[\left(\frac{1}{(\Delta n_s)^2} + \frac{15\varepsilon_3}{2\Delta n_s} + \frac{27}{8} \varepsilon_3^2 + 6\varepsilon_4 \right) k^2 + \left(-\frac{1}{(\Delta n_s)^2} - \frac{3\varepsilon_3}{2\Delta n_s} + \frac{27}{8} \varepsilon_3^2 \right) k + \frac{27}{16} \varepsilon_3^2 \right]. \quad (\text{B.6})$$

Substituting (B.5) and (B.6) into (B.4) and taking into account (3.57), leads to final expression (3.59) for the second-order eigenvalue correction. One may note the simple dependence of the answer on k^2 due to significant simplifications at the summation of the two contributions to (B.4).

Eigenfunctions ψ_k of operator \hat{H} in the second order of perturbation theory are defined by relations

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)}, \quad (\text{B.7})$$

where $\psi_k^{(1)}$ and $\psi_k^{(2)}$ are first- and second-order corrections, correspondingly:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}, \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \psi_k^{(2)} = & \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(2)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} + \sum_{l \neq k} \sum_{j \neq k} \frac{H_{j,k}^{(1)} H_{l,j}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})} \psi_l^{(0)} - \\ & - \sum_{l \neq k} \frac{H_{k,k}^{(1)} H_{l,k}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \psi_l^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{|H_{j,k}^{(1)}|^2}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

The first term in (B.9) is similar to (B.8), up to $H_{j,k}^{(1)}$ replaced with $H_{j,k}^{(2)}$.

Ratio $y_k = E_k g_k$ obtained in (3.45) will be used to calculate values y_k . With E_k calculated previously, this requires only finding values $g_k = (g, \psi_k)$ for all possible k . Value g_0 is of no interest since $E_0 = 0$ and hence $y_0 = 0$ (which is a rigorous result valid in all orders of perturbation theory).

To calculate g_k for $k \neq 0$ in the second order of perturbation theory, it is sufficient to use relations (B.7)–(B.9) and the expansion of $g(r)$ to the second order:

$$g(r) = g^{(0)}(r) + g^{(1)}(r) + g^{(2)}(r). \quad (\text{B.10})$$

From (3.30) and (3.31) we can find

$$\begin{aligned} g^{(0)}(r) &= r e^{-\frac{r^2}{2}}, \quad g^{(1)}(r) = -\frac{1}{2} \varepsilon_3 r^4 e^{-\frac{r^2}{2}}, \\ g^{(2)}(r) &= \frac{1}{8} (\varepsilon_3^2 r^7 - 4 \varepsilon_4 r^5) e^{-\frac{r^2}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Functions $g^{(0)}(r)$ and $g^{(1)}(r)$ are convenient to use as a decomposition on $\psi_k^{(0)}$:

$$g^{(0)}(r) = \frac{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2}}{2} \psi_1^{(0)}, \quad g^{(1)}(r) = -\frac{\sqrt[4]{\pi}}{8} \varepsilon_3 \left(3 \psi_0^{(0)} + 6 \sqrt{2} \psi_2^{(0)} + 2 \sqrt{6} \psi_4^{(0)} \right). \quad (\text{B.12})$$

As follows from (B.12), in the main order one can then obtain:

$$g_k^{(0)} = \left(g^{(0)}, \psi_k^{(0)} \right) = \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \delta_{k,1}, \quad (\text{B.13})$$

that is, only value $g_1^{(0)}$ is non-zero. The first correction is determined by sum

$$g_k^{(1)} = \left(g^{(1)}, \psi_k^{(0)} \right) + \left(g^{(0)}, \psi_k^{(1)} \right). \quad (\text{B.14})$$

We find the first term from (B.12) with (3.58) taken into account:

$$\left(g^{(1)}, \psi_k^{(0)} \right) = -\varepsilon_3 \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{3\sqrt{2}}{8} \delta_{k,0} + \frac{3}{2} \delta_{k,2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \delta_{k,4} \right). \quad (\text{B.15})$$

Calculating the second term in (B.14) also requires taking into account (B.5) and (B.8). The result is

$$\left(g^{(0)}, \psi_k^{(1)} \right) = \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left[-\frac{3\sqrt{2}}{8} \varepsilon_3 \delta_{k,0} + \left(\frac{1}{\Delta n_s} + 3\varepsilon_3 \right) \delta_{k,2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \varepsilon_3 \delta_{k,4} \right]. \quad (\text{B.16})$$

After substituting (B.15) and (B.16) into (B.14), we finally obtain the following:

$$g_k^{(1)} = -\frac{3\sqrt[4]{\pi}}{4} \varepsilon_3 \delta_{k,0} + \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\Delta n_s} + \frac{3}{2} \varepsilon_3 \right) \delta_{k,2}. \quad (\text{B.17})$$

Thus, the correction of the first order of smallness is contained only in value $g_2^{(1)}$ (as stated above, value $g_0^{(1)}$ is of no interest). Values g_k with $k > 2$ contain neither the main contribution nor the first correction and do not contribute to main fast relaxation equation (3.49) into which they enter in quadratic combination $y_k^2 = E_k^2 g_k^2$.

The second correction needs to be calculated only for value g_1 , it contains 3 contributions:

$$g_1^{(2)} = \left(g^{(2)}, \psi_1^{(0)} \right) + \left(g^{(1)}, \psi_1^{(1)} \right) + \left(g^{(0)}, \psi_1^{(2)} \right). \quad (\text{B.18})$$

Using (3.57) and (B.11), we can find an expression for the first contribution in (B.18):

$$\left(g^{(2)}, \psi_1^{(0)} \right) = \frac{15\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(\frac{7}{2} \varepsilon_3^2 - 4 \varepsilon_4 \right). \quad (\text{B.19})$$

Using (3.58), (B.5), (B.8) and (B.12) allows the second contribution to (B.18) to be written as

$$\left(g^{(1)}, \psi_1^{(1)} \right) = \frac{3\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(\frac{16 \varepsilon_3}{\Delta n_s} + 53 \varepsilon_3^2 \right). \quad (\text{B.20})$$

The third contribution is found using relations (3.58), (B.5), (B.6), (B.9), and (B.12):

$$\left(g^{(0)}, \psi_1^{(2)} \right) = \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(-\frac{16}{(\Delta n_s)^2} - \frac{96 \varepsilon_3}{\Delta n_s} - \frac{321}{2} \varepsilon_3^2 \right). \quad (\text{B.21})$$

Substituting (B.19)–(B.21) into (B.18), we obtain

$$g_1^{(2)} = \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(-\frac{16}{(\Delta n_s)^2} - \frac{48 \varepsilon_3}{\Delta n_s} + 51 \varepsilon_3^2 - 60 \varepsilon_4 \right). \quad (\text{B.22})$$

Taking into account the results obtained ((B.13), (B.17) and (B.22)) and passing to $y_k = E_k g_k$ we arrive to the relations given in (3.60).