

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Кшевецкий Михаил Сергеевич

АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАЛЫХ
НЕСФЕРИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ И МИЦЕЛЛ

Специальность 01.04.02 — теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель —
доктор физико-математических
наук, профессор Щёкин А.К.

Санкт-Петербург
2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1 Общие термодинамические соотношения и уравнение на профиль для равновесной несферической капли	7
1.1 Работа образования капли как функционал профиля поверхности	8
1.2 Условия локального механического равновесия несферической капли	12
1.3 Производящие свойства работы образования капли по числу молекул и внешним параметрам задачи	14
1.4 Численные методы нахождения профиля капли	16
2 Влияние внутренних и внешних электрических полей на профиль и термодинамические характеристики малых капель	23
2.1 Характеристики гомогенной капли в однородном внешнем поле	23
2.2 Задача о капле, образованной на ядре конденсации с дипольным моментом	29
2.3 Постановка задачи о капле с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле	34
2.4 Роль системы отсчета в задаче с подвижным ядром	38
2.5 Решение уравнений локального механического равновесия капли на заряженном ядре во внешнем электрическом поле	42
2.6 Влияние массы заряженного ядра на химический потенциал и работу образования	49
2.7 Результаты для равномерно движущейся капли	54
3 Расчет профиля и термодинамических характеристик несферических мицелл	59
3.1 Обобщение капельной модели на несферические молекулярные агрегаты ПАВ в водных растворах	59
3.2 Работа агрегации как функционал профиля мицеллы с учетом дополнительных условий агрегации	64
3.3 Уравнения на равновесный профиль поверхности мицеллы	67

3.4	Зависимость равновесных характеристик глобулярных и цилиндрических мицелл от числа агрегации и концентрации раствора	69
3.5	Условия для существования второго максимума работы агрегации и вторая критическая концентрация мицеллообразования	75
Заключение		80
Литература		80

Введение

Процессы образования капель из пересыщенного пара (процессы нуклеации) часто происходят в присутствии электрических полей. Типичными примерами могут служить образование капель жидкости из пересыщенного пара на ионах в верхних слоях атмосферы, появление треков элементарных частиц при их прохождении через камеру Вильсона, формирование мелкодисперсных гомогенных капелек при работе струйных принтеров. Часто считается, что такие капли имеют сферическую форму, однако при наличии электрических полей эта форма может и искажаться.

Одним из хорошо изученных примеров образования несферических капелек при нуклеации может служить гомогенная нуклеация капель во внешнем однородном электрическом поле. Первые важные результаты в исследовании таких капель были получены еще в работах Тэйлора [1]. В статьях Чэнга и Чэнга и Чедвика [2, 3] впервые было исследовано влияние несферичности капли на саму термодинамику гомогенной нуклеации во внешнем однородном электрическом поле. Следуя Тэйлору [1], авторы в [2, 3] предполагали, что капля имеет простую геометрию (вытянутый эллипсоид). Это существенно упрощало задачу и даже позволяло получить аналитическое решение. Более сложный случай произвольной деформации профиля капли во внешнем однородном электрическом поле был исследован численно для проводящих и диэлектрических капель в работах [4–6]. Аналитическое исследование вплоть до второго порядка малости по величине отклонения от сферичности (до четвертого порядка по величине электрического поля) получено в работе [7]. Недавно в [8, 9] в рамках метода Монте-Карло было проведено моделирование работы образования малых капель в системах молекул с различными межмолекулярными потенциалами в однородном внешнем электрическом поле. Таким образом, эта хорошо изученная задача может быть использована для тестирования новых численных алгоритмов.

Другим интересным примером может служить гетерогенная нуклеация капель на ядрах конденсации, обладающих электрическими дипольными моментами в отсутствии внешних электрических полей. Эта задача представляет собой пример воздействия на каплю внутреннего электрического поля. Аналитическое исследование этой проблемы вплоть до второго порядка малости по величине отклонения от сферичности (до четвертого поряд-

ка по величине дипольного момента) было проведено в [10] методом теории возмущений. Однако для изучения влияния сильных электрических полей такой метод непригоден и надо использовать численные методы. Такое исследование ранее не было проведено.

Важной в практическом отношении задачей является учет совместного влияния внутреннего и внешнего электрических полей. Характерный пример дает нуклеация капель на заряженных частицах в присутствии внешнего электрического поля. Частные случаи термодинамики нуклеации на ионах в отсутствии внешнего электрического поля и гомогенной нуклеации в присутствии внешнего однородного электрического поля были рассмотрены ранее в [2–9, 11, 12]. Основные идеи учета совместного влияния внешнего электрического поля и поля заряженного ядра конденсации в термодинамике диэлектрической капли изложены в [13]. В этой работе были найдены равновесный профиль капли, потенциалы электрического поля в капле и паро-газовой среде и такие термодинамические характеристики капли как химический потенциал и работа образования. Решение задачи было получено при использовании теории возмущений по малому отклонению от сферичности капли, а также при предположении, что смещением ядра конденсации относительно центра масс капли можно пренебречь. Последнее предположение оказалось оправданным только в частном случае и существенно ограничило область применимости полученных в [13] результатов. Кроме того, не были исследованы вопросы влияния сильных электрических полей, и связанные с ними вопросы устойчивости капель.

Процессы нуклеации имеют общую природу с процессами мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) составляют большой класс органических соединений из дифильных молекул, обладающих способностью при растворении в полярных растворителях к образованию внутри раствора при определенных условиях относительно устойчивых молекулярных агрегатов ПАВ, которые получили название мицелл. Таким образом, и при нуклеации в парах, и при мицеллообразовании в растворах ПАВ самопроизвольно образуются агрегаты из молекул или ионов.

В основе теории нуклеации лежит идущий от термодинамики Гиббса фазовый подход. В рамках этого подхода важную роль играет работа образования зародыша новой фазы. Знание этой величины позволяет найти химический потенциал молекул в зародыше, высоту активационного барьера и другие важные с точки зрения кинетики нуклеации величины, что в конечном итоге позволяет найти скорости процессов нуклеации, количество зародившихся агрегатов, их размер и многое другое.

Аналогичный подход может быть применен и к процессам мицеллообразования, однако, следует сразу заметить, что мицеллярные агрегаты не могут рассматриваться как малые части новой макроскопической фазы. Это

чрезвычайно усложняет изучение термодинамики молекулярных агрегатов и вынуждает привлекать модельные представления об их строении и вкладах в работу их образования. Одной из общепризнанных моделей мицеллярного агрегата является предложенная Тенфордом в [14] капельная модель агрегата с жидкоподобным ядром. Именно эта модель, позволяющая прийти к довольно простому выражению для работы образования агрегата, и была взята за основу для нахождения термодинамических характеристик кинетики мицеллообразования.

Одна из сложностей, связанных с мицеллами, — их полиморфизм, т.е. существование целого ряда равновесных структур и отличных от сферы геометрических форм, устойчивых при различных концентрациях ПАВ в растворе. Исследование таких несферических форм тоже может опираться на капельную модель молекулярного агрегата с привлечением специального условия, называемого фактором упаковки. На основании анализа различных типов упаковки можно сделать вывод о реализуемости тех или иных форм мицелл, но обычно рассматривались существенно упрощенные модели агрегатов [15–19]. Так, например, в [16] условие плотной упаковки применялось только к точкам максимальной кривизны агрегатов, что привело авторов к выводу о переходе глобуллярных мицелл в тороидальные. В [19] численно изучались сфероцилиндрические мицеллы, при этом условие упаковки было учтено только при выборе специальной модели мицеллы (на концах которой были расположены сферы, а форма среднего участка определялась путем минимизации работы образования) и в другом виде явно не использовалось.

В [20–24] было проведено рассмотрение термодинамических и кинетических основ теории мицеллообразования в растворе, содержащем ПАВ. Подход опирался на методы теории нуклеации, причем предполагалось, что работа образования агрегата из молекул ПАВ в зависимости от числа агрегации (число молекул ПАВ в агрегате) и концентрации мономеров ПАВ известна. Использование такого подхода, с привлечением капельной модели для нахождения работы образования мицеллы, позволяет полностью описать процесс мицеллообразования. Это было сделано аналитически в [25] в рамках модели сферического молекулярного агрегата для случая неплотной упаковки головных полярных групп. В [25] не учитывался переход к несферическим молекулярным агрегатам с ростом числа агрегации, и это сильно ограничило область применимости полученных результатов.

Аналитическому и численному исследованию равновесных характеристик малых несферических капель и мицелл в рамках единого подхода, идущего от теории нуклеации, и посвящается настоящая диссертационная работа. Диссертация разбита на три главы.

В первой главе диссертации строится работа образования капли как функционал профиля ее поверхности, а затем изучаются условия механиче-

ского равновесия поверхности капли. Работа образования капли и условия равновесия потребуются нам в дальнейшем для нахождения профиля поверхности. Затем исследуются производящие свойства работы образования. Эти свойства могут быть использованы для контроля численного метода. И, наконец, предлагаются численные методы для решения систем уравнений или задачи минимизации на равновесный профиль капли при наличии добавочных условий. Результаты, представленные в главе, были опубликованы в [26–36].

Предложенный общий подход применяется во второй главе для изучения влияния внутренних и внешних электрических полей на профиль и термодинамические характеристики малых несферических капель. Сперва изучается задача о гомогенной капле во внешнем электрическом поле, затем предложенный метод решения используется в задаче о капле, образованной на электрическом диполе. Далее метод обобщается на случай капли с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле, при этом учитывается возможность смещения ядра конденсации из центра масс капли, строятся аналитическое и численное решения. И, наконец, изучается роль системы координат, а также влияние массы ядра конденсации на термодинамические параметры капли. Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в [26–35].

Третья глава посвящается изучению профиля и термодинамических характеристик несферических мицелл. Сперва проводится обобщение капельной модели на несферические молекулярные агрегаты и находится выражение для работы образования молекулярного агрегата как функционала профиля поверхности мицеллы. Затем с учетом фактора упаковки задача сводится к задаче минимизации функционала работы агрегации при наличии добавочных условий. Следующим шагом предлагается алгоритм численного решения и обсуждаются начальные данные к нему. Полученные численные результаты сравниваются с аналогичными для капельной модели условно сферического агрегата. И, наконец, изучаются условия, при которых на кривой работы образования возникает второй максимум, и его связь со второй критической концентрацией мицеллообразования (второй ККМ). Полученные результаты были опубликованы в [34–36].

Глава 1

Общие термодинамические соотношения и уравнение на профиль для равновесной несферической капли

Работа образования агрегата играет важную роль в термодинамическом описании процессов нуклеации. Знание этой величины позволяет найти химический потенциал агрегата, высоту активационного барьера и другие важные с точки зрения кинетики конденсации величины. С позиций термодинамики работа образования определяется как минимальная работа перехода части молекул системы, образующих каплю, из начального состояния (когда капли еще нет и эти молекулы принадлежат пару) в конечное состояние (когда капля существует и находится в тепловом и механическом равновесии с окружающим ее паром). Зная работу образования как функционал профиля капли и используя производящие свойства работы как термодинамического потенциала, можно рассчитать любую равновесную характеристику, включая равновесный несферический профиль капли. Можно подойти к задаче о расчете равновесных термодинамических характеристик с другой стороны, решая уравнения локального механического равновесия на поверхности капли при заданной температуре. Решив такую задачу (т.е. найдя профиль капли, а также электрические потенциалы внутри и вне капли), можем последовательно найти химический потенциал молекул в капле а, затем, работу образования как функцию числа молекул в капле и степени метастабильности окружающей среды.

Похожий метод может быть применен и для исследования процессов ми-

целлообразования в рамках капельной модели мицеллы. В этой модели считается, что гидрофобные хвосты молекул ПАВ упаковываются в жидкотекущее ядро, на поверхности которого находятся источники электрического поля. Работа образования такого агрегата аналогична работе образования капли, и, следовательно, методы решения задач, разработанные для капель, могут быть применимы и для мицелл.

1.1 Работа образования капли как функционал профиля поверхности

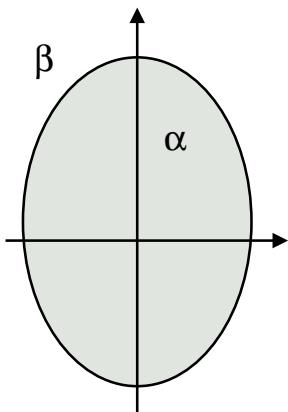


Рис. 1.1: Малая капля в парогазовой среде.

Рассмотрим малую диэлектрическую каплю (фаза α), образовавшуюся из частиц парогазовой среды (фаза β) в присутствии осесимметричного электрического поля (Рис. 1.1). При таких условиях профиль капли тоже будет осесимметричен относительно той же самой оси. В дальнейшем верхними индексами α и β будем обозначать величины относящиеся к капле и к парогазовой среде. Аналогичное построение может быть проведено и для образования осесимметричной мицеллы в растворе ПАВ. В этом случае индексы α и β будем использовать для величин, относящихся к жидкотекущему ядру мицеллы и раствору ПАВ.

В термодинамике работа образования W определяется как минимальная работа перехода части молекул системы из начального состояния 1 (когда капли еще нет) в конечное состояние 2 (когда капля существует и находится в механическом равновесии с окружающим ее паром). Эта работа может быть найдена как разность значений подходящего термодинамического потенциала в этих двух состояниях. Если фиксирована температура, объем системы и количество каждого компонента, то работа образования капли W будет определяться разностью значений свободной энергии F системы в конечном, F_2 , и начальном, F_1 , состояниях:

$$W = F_2 - F_1. \quad (1.1)$$

Удобно перейти от свободной энергии к большому термодинамическому потенциальному Ω , который связан со свободной энергией F соотношением $F = \sum \mu_i N_i + \Omega$, где μ_i и N_i — химический потенциал и число молекул компонента i в системе. Кроме того, сразу выделим из большого термодинамического потенциала Ω вклад, связанный с электрическим полем. В этом

случае F_1 может быть представлена в виде

$$F_1 = \mu_1^\beta N + \Omega_1^\beta + \frac{1}{8\pi} \int_Y \vec{E}_1 \vec{D}_1 d\vec{r}, \quad (1.2)$$

где μ_1^β — химический потенциал пара в начальном состоянии, N — количество молекул окружающей среды, величина Ω_1^β представляет собой большой термодинамический потенциал той же самой системы, но при отсутствии электрического поля, \vec{E}_1 и \vec{D}_1 — вектора напряженности и индукции электрического поля в начальном состоянии, а интегрирование ведется по всему объему Y , не включающему в себя источники электрического поля.

По аналогии запишем для F_2

$$F_2 = \mu^\alpha \nu + \mu_2^\beta (N - \nu) + \Omega_2^\alpha + \Omega_2^\beta + \Omega_2^{\alpha\beta} + \frac{1}{8\pi} \int_Y \vec{E}_2 \vec{D}_2 d\vec{r}, \quad (1.3)$$

где μ^α и μ_2^β — химические потенциалы конечного состояния молекул капли и пара соответственно, ν — количество частиц в капле, величины Ω_2^α , Ω_2^β и $\Omega_2^{\alpha\beta}$ представляют собой большие термодинамические потенциалы капли и парогазовой среды соответственно и избыток большого термодинамического потенциала на межфазовой границе при тех же самых значениях химических потенциалов, температуры и других компонентов, но при отсутствии электрического поля, \vec{E}_2 и \vec{D}_2 — вектора напряженности и индукции электрического поля в конечном состоянии.

Пренебрегая изменением химического потенциала молекул пара при образовании капли (т.е. предполагая $\mu_1^\beta = \mu_2^\beta \equiv \mu^\beta$, что оправдано для больших систем) и учитывая (1.2), (1.3), а также аддитивность большого термодинамического потенциала Ω , запишем (1.1) в виде

$$W = (\mu^\alpha - \mu^\beta) \nu + \Omega_2^\alpha - \Omega_\nu^\beta + W_s + W_{el}, \quad (1.4)$$

где Ω_ν^β — большой термодинамический потенциал начального состояния, приходящийся на объем пространства, занимаемого каплей, $W_s \equiv \Omega_2^{\alpha\beta}$ — работа по созданию поверхности капли, а W_{el} — работа электрического поля, определяемая соотношением

$$W_{el} = \frac{1}{8\pi} \int_Y (\vec{E}_2 \vec{D}_2 - \vec{E}_1 \vec{D}_1) d\vec{r}. \quad (1.5)$$

Преобразуем работу электрических сил W_{el} к интегралу по поверхности. Для этого определим потенциал электрического поля Φ из соотношения $\vec{E} = -\nabla\Phi$. Затем, интегрируя (1.5) по частям и учитывая уравнение Лапласа для потенциалов электрического поля

$$\Delta\Phi = 0, \quad (1.6)$$

получим

$$W_{el} = \frac{1}{2} \int_A (\sigma_2 \Phi_2 - \sigma_1 \Phi_1) dA, \quad (1.7)$$

где A — ориентированная поверхность источников электрического поля. При получении этой формулы была принята во внимание связь $D_n = -4\pi\sigma$ между нормальной компонентой вектора электрической индукции D_n и плотностью распределения зарядов по A в данной точке. Эта формула оказывается удобнее, т.к. для вычисления работы электрического поля достаточно знать потенциалы и вектор индукции электрического поля не по всему пространству системы, а только на поверхности источников поля.

Введем термодинамически определенное поверхностное натяжение γ

$$\gamma = W_s/S, \quad (1.8)$$

где S — площадь поверхности капли. Считая каплю достаточно большой, можем пренебречь зависимостью γ от размера и химического потенциала агрегата. В этом случае будем считать γ табличной скалярной величиной.

Рассмотрим теперь разность $\Omega_2^\alpha - \Omega_\nu^\beta$. В приближении несжимаемости фазы α имеем

$$\Omega_2^\alpha \equiv \Omega^\alpha(\mu^\alpha) = \Omega^\alpha(\mu_\infty) - (\mu^\alpha - \mu_\infty)\nu, \quad (1.9)$$

где μ_∞ — химический потенциал равновесия системы капля-окружающая среда при плоской границе раздела. Для Ω_ν^β с точностью порядка ν'/ν , где ν' — количество молекул пара, приходящихся на объем занимаемый каплей, получаем

$$\Omega_\nu^\beta \equiv \Omega_\nu^\beta(\mu^\beta) = \Omega_\nu^\beta(\mu_\infty) + O(\nu'/\nu). \quad (1.10)$$

Учитывая, что $\nu'/\nu \ll 1$, будем пренебрегать соответствующим вкладом.

В случае равновесия системы капля-пар при плоской границе раздела давления в разных фазах будут равны, и, следовательно, $\Omega^\alpha(\mu_\infty) = \Omega_\nu^\beta(\mu_\infty)$. Используя (1.9) и (1.10) в (1.4) для работы образования капли, окончательно получаем

$$W = -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + W_s + W_{el}. \quad (1.11)$$

Если на систему действуют дополнительные силы (например силы инерции), то в работе образования капли должны появиться добавочные члены, учитывающие работы этих сил. Аналогичная формула для работы агрегации мицеллы будет получена в главе 3. Эта формула, как и (1.11), будет содержать поверхностный и электрические вклады (электрический вклад

будет обусловлен наличием двойного электрического слоя на поверхности мицеллы), а также будет учитывать некоторые дополнительные вклады.

Учитывая осевую симметрию электрического поля и профиля капли, перейдем в сферическую систему координат, такую, что полярная ось направлена вдоль оси симметрии электрического поля, а начало координат лежит внутри капли (выбор начала координат приводит к возникновению дополнительного условия на профиль). Вместо азимутального угла θ будем использовать переменную $x \equiv \cos \theta$, тогда в приближении несжимаемой жидкости первый член формулы (1.11) может быть представлен в виде

$$-(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu = -\frac{2\pi}{3v}(\mu^\beta - \mu_\infty) \int_{-1}^1 a^3(x)dx, \quad (1.12)$$

где v — объем приходящийся на одну молекулу капли, $a \equiv a(x)$ — профиль поверхности капли. Для второго слагаемого из (1.11) соответственно имеем

$$W_s = \gamma S = 2\pi\gamma \int_{-1}^1 a \sqrt{a^2 + (1-x^2)a_x^2} dx. \quad (1.13)$$

Здесь и далее нижний индекс x обозначает дифференцирование по x соответствующей величины.

Третье слагаемое из (1.11) требует особого рассмотрения. В общем случае W_{el} будет функционалом от профиля капли, а также от расположения и характеристик источников электрического поля. Заранее указать конкретный вид W_{el} нельзя, т.к. он зависит от специфики рассматриваемой задачи. Иногда он может быть представлен как функционал профиля явным образом (как, например, в задаче о мицеллах), в остальных ситуациях зависимость от профиля будет входить неявно.

Отдельно рассмотрим случай, когда источники электрического поля расположены произвольным образом, но не на поверхности капли. В этом случае для нахождения W_{el} необходимо решить уравнение Лапласа (1.6) для потенциалов электрического поля Φ_2^α и Φ_2^β с граничными условиями на границе капли S

$$\begin{aligned} \Phi_2^\alpha|_S &= \Phi_2^\beta|_S, \\ \varepsilon^\alpha(\nabla\Phi_2^\alpha, \vec{n})|_S &= \varepsilon^\beta(\nabla\Phi_2^\beta, \vec{n})|_S, \end{aligned} \quad (1.14)$$

где \vec{n} — единичный вектор внешней нормали, а ε^α и ε^β — соответственно диэлектрические проницаемости капли и парогазовой среды. Первое из условий (1.14) выражает условие непрерывности электрического потенциала на границе, а второе, очевидно, есть условие непрерывности нормальной компоненты вектора индукции. При решении (1.6) требуется учесть также и дополнительные граничные условия, связанные с положением источников электрического поля.

Используя \vec{e}_r и \vec{e}_θ — единичные вектора в радиальном и азимутальном направлении соответственно, запишем в нашей системе координат единичный вектор внешней нормали к поверхности агрегата в виде

$$\vec{n} = \frac{a\vec{e}_r - a_x\sqrt{1-x^2}\vec{e}_\theta}{\sqrt{a^2 + (1-x^2)a_x^2}}. \quad (1.15)$$

С учетом (1.15) граничные условия (1.14) могут быть представлены в виде

$$\Phi_2^\alpha(a(x), x) - \Phi_2^\beta(a(x), x) = 0, \quad (1.16)$$

$$\left[\varepsilon^\alpha \left((a^2 \Phi_{2r}^\alpha - (1-x^2)a_x \Phi_{2x}^\alpha) \right) - \varepsilon^\beta \left((a^2 \Phi_{2r}^\beta - (1-x^2)a_x \Phi_{2x}^\beta) \right) \right] \Big|_{r=a(x)} = 0, \quad (1.17)$$

где $\Phi_{2r} \equiv \partial \Phi_2 / \partial r|_{r=a(x)}$, $\Phi_{2x} \equiv \partial \Phi_2 / \partial x|_{r=a(x)}$.

Решение задачи при использовании неявно заданной работы образования как функционала поверхности требует привлечения дополнительных соотношений. Такими соотношениями будут условие на расположение начала координат и уравнение Лапласа (1.6) с граничными условиями (1.16), (1.17) на потенциалы электрического поля.

В качестве дополнительного соотношения удобно также записать условие постоянства объема капли. Полагая, что объем капли равен V , получаем

$$\int_{-1}^1 a^3(x) dx = \frac{3V}{2\pi}. \quad (1.18)$$

Осталось учесть только гладкость профиля капли. Из условия гладкости находим, что производная от профиля a по переменной θ должна удовлетворять условию $a_\theta = 0$ при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Это условие в переменной x выполняется автоматически.

Условия на минимум работы образования капли с учетом добавочных соотношений позволяют найти равновесный профиль несферической капли и исследовать влияние электрических полей (в том числе очень сильных) на термодинамику нуклеации.

1.2 Условия локального механического равновесия несферической капли

Можно подойти к задаче определения равновесного профиля капли и ее термодинамических характеристик с другой стороны. Капля и окружающая среда будут находиться в механическом равновесии, если в любой точке

поверхности капли будет выполнено условие баланса давлений:

$$P_N^\alpha - P_N^\beta - P_\gamma = 0, \quad (1.19)$$

где P_N^α и P_N^β — давления в соответствующей фазе, а P_γ — лапласово давление. Выделяя явным образом вклады электрических сил, давления P_N^α и P_N^β можно представить в виде

$$P_N^\alpha = P_0^\alpha - \sigma_N^\alpha, \quad P_N^\beta = P_0^\beta - \sigma_N^\beta, \quad (1.20)$$

где $P_0^{\alpha,\beta}$ — давления в соответствующей фазе при отсутствии электрического поля (но с тем же химическим потенциалом, что и при его наличии), а $\sigma_N^{\alpha,\beta}$ — вклад в давление от электрического поля, представляющий собой нормальную к поверхности капли компоненту тензора натяжений Максвелла.

Подставляя (1.20) в (1.19) и учитывая, что для достаточно больших капель будет выполняться формула Лапласа [37]

$$P_\gamma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.21)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности в рассматриваемой точке, а γ — та же скалярная величина, что и в (1.8), получаем

$$(P_0^\beta - P_0^\alpha) + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + (\sigma_N^\alpha - \sigma_N^\beta) = 0. \quad (1.22)$$

В этой формуле разность $P_0^\beta - P_0^\alpha$ представляет собой величину, не зависящую от профиля поверхности, но зависящую от химического потенциала и температуры; радиусы кривизны R_1 и R_2 будут выражаться через профиль капли и его производные, а $\sigma_N^\alpha - \sigma_N^\beta$ в общем случае будет зависеть от профиля капли, его первых производных, а также от характеристик источников электрического поля.

Формула (1.22) представляет собой уравнение Эйлера для функционала (1.11) работы W образования капли, в котором первый член связан с вариацией числа частиц ν , второй с вариацией поверхностного вклада W_s , а третий с вариацией работы электрического поля W_{el} .

Рассматривая опять случай, когда источники электрического поля расположены произвольным образом, но не на поверхности капли, можем выразить σ_N через диэлектрическую проницаемость $\varepsilon \equiv \varepsilon(\mu)$ среды, вектор \vec{E}_2 напряженности электрического поля в соответствующей среде и единичный вектор \vec{n} внешней нормали к поверхности капли следующим образом [38]

$$\sigma_N = \frac{\varepsilon(\vec{E}_2, \vec{n})^2}{4\pi} - \frac{\varepsilon(\vec{E}_2)^2}{8\pi}. \quad (1.23)$$

Подставляя (1.23) в (1.22), учитывая связь $\vec{E}_2 \equiv -\nabla\Phi_2$, а также соотношения (1.15)–(1.17), запишем полученный результат в сферической системе координат

$$\begin{aligned} P_0^\beta - P_0^\alpha + \frac{\gamma}{\sqrt{a^2 + (1-x^2)a_x^2}} & \left[2 + \frac{(1-x^2)(a_x^2 - aa_{xx}) + xaa_x}{a^2 + (1-x^2)a_x^2} + \frac{x a_x}{a} \right] - \\ & - \frac{\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta}{8\pi} \left[\frac{(a^2\Phi_{2r}^\alpha - (1-x^2)a_x\Phi_{2x}^\alpha)(a^2\Phi_{2r}^\beta - (1-x^2)a_x\Phi_{2x}^\beta)}{a^2(a^2 + (1-x^2)a_x^2)} + \right. \\ & \left. + \frac{(1-x^2)(\Phi_x^\alpha + a_x\Phi_r^\alpha)(\Phi_x^\beta + a_x\Phi_r^\beta)}{a^2 + (1-x^2)a_x^2} \right] \Big|_{r=a(x)} = 0. \quad (1.24) \end{aligned}$$

Это выражение представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка относительно профиля капли $a(x)$. Чтобы уравнение стало замкнутым, надо определить электрические потенциалы Φ_2^α и Φ_2^β , а для этого требуется решить уравнение Лапласа (1.6) при учете граничных условий (1.16) и (1.17) на поверхности капли.

Удобно включить в систему уравнений условие постоянства объема капли (1.18). Как было показано в [10, 39], решение системы (1.6), (1.16)–(1.18), (1.24) с дополнительными условиями на выбор начала координат и расположение источников электрического поля позволяет найти не только профиль капли и потенциалы электрического поля, но также и термодинамические характеристики нуклеации, такие, как химический потенциал пара и минимальную работу образования капли. Искомыми величинами будут профиль капли $a(x)$, потенциалы электрического поля $\Phi_2^\alpha(r, x)$ и $\Phi_2^\beta(r, x)$, а также разность давлений $P_0^\alpha - P_0^\beta$.

Таким образом, для нахождения равновесного профиля поверхности капли можно искать экстремум функционала (1.11), а можно решать нелинейное дифференциальное уравнение (1.6). При этом требуется учитывать ряд дополнительных условий, задаваемых соотношениями (1.6), (1.16)–(1.18). Эти два метода вполне эквивалентны.

1.3 Производящие свойства работы образования капли по числу молекул и внешним параметрам задачи

Работа образования агрегата W как минимальная работа образования при заданных условиях обладает рядом производящих свойств. Например, условия равновесия молекулярного агрегата (1.22) получаются при варьировании (1.11) по нормальным отклонениям поверхности агрегата. Рассмот-

рим теперь другие производящие свойства работы образования W как функции числа молекул в агрегате и прочих параметров задачи. Эти свойства вытекают из термодинамического смысла величины W при заданных условиях и, таким образом, являются следствиями аналогичных свойств соответствующего работе при этих условиях изменения термодинамического потенциала.

Будем предполагать, что релаксация профиля агрегата к равновесию при фиксированном числе молекул происходит за времена существенно меньшие, чем характерные времена между актами испускания и поглощения молекул агрегатом. В результате на таких характерных временах работа образования может рассматриваться как функция числа частиц, и химический потенциал молекул конденсата μ^α в капле может быть найден с помощью соотношения

$$\left. \frac{\partial W}{\partial \nu} \right|_{\mu^\beta} = \mu^\alpha - \mu^\beta. \quad (1.25)$$

Остальные производящие свойства будут зависеть от конкретной задачи. Для случая гетерогенной капли, образованной на заряженном зарядом q ядре конденсации при отсутствии внешнего электрического поля будет выполняться следующее соотношение

$$\left. \frac{\partial W}{\partial q} \right|_{\nu, \mu^\beta} = (\Phi_2 - \Phi_1)|_{S_n}, \quad (1.26)$$

где S_n — проводящая сфера радиуса $R_n \rightarrow 0$, охватывающая заряд. В случае гомогенной капли во внешнем электрическом поле напряженностью E_∞ соответственно имеем

$$\left. \frac{\partial W}{\partial E_\infty} \right|_{\nu, \mu^\beta} = -\mathcal{P}, \quad (1.27)$$

где \mathcal{P} — результирующий дипольный момент системы. Следует заметить, что в случае совместного действия внешнего электрического поля напряженностью E_∞ и внутреннего поля заряженного зарядом q ядра конденсации соотношения (1.26) и (1.27) требуется обобщить. Обусловлено это тем, что в работе образования появится новый вклад, пропорциональный произведению qE_∞ , связанный с работой сил инерции.

Соотношения (1.25)–(1.27) полезны в первую очередь как контрольные в самосогласованной теории. Входящие в их правые части величины, с одной стороны, могут быть найдены с помощью выражения для работы образования капли, а с другой стороны, они могут быть рассчитаны по уравнениям для профиля капли и электрических потенциалов. В частности, это позволяет использовать соотношения (1.25)–(1.27) для контроля численных вычислений.

1.4 Численные методы нахождения профиля капли

Задачи, с которыми мы столкнулись в параграфах 1.1 и 1.2, можно разбить на два класса. Это решение системы нелинейных дифференциальных уравнений и задача минимизации. Решение этих задач в аналитическом виде, как правило, невозможно, поэтому представляет интерес получить решение численно. Для этого параметризуем все неизвестные величины с помощью некоторого набора параметров $\{\xi_i\}$, где $i = 1, \dots, \mathcal{N}$, а величина \mathcal{N} будет контролировать степень точности используемого приближения. При этом, для получения абсолютно точного решения требуется, вообще говоря, бесконечно много таких параметров. Подобная параметризация требует соответствующей модификации системы уравнений (функционала и сопутствующих ему уравнений в задаче минимизации). Независимые параметры будем обозначать с помощью z_1, \dots, z_m , где m — количество независимых параметров.

Рассмотрим процесс параметризации для довольно простого случая: профиль капли $a(x)$ симметричен, имеется один источник электрического поля (это может быть внешнее электрическое поле или ядро конденсации, обладающее электрическим дипольным моментом). При этом будем опираться на условия равновесия капли (1.6), (1.16)–(1.18), (1.24). Предложенный подход может быть легко обобщен на более сложные случаи.

Определим безразмерные скачок давления G , потенциал электрического поля $\tilde{\Phi}$, работу образования \widetilde{W} , диэлектрическую проницаемость ε , радиус-вектор \tilde{r} и профиль капли $\tilde{a}(x)$ следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} G &\equiv \frac{R(P^\alpha - P^\beta)}{2\gamma}, & \tilde{\Phi} &\equiv \sqrt{\frac{\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta}{16\pi\gamma R}}\Phi, & \widetilde{W} &= \frac{W}{4\pi\gamma R^2}, \\ \varepsilon &\equiv \frac{\varepsilon^\alpha}{\varepsilon^\beta}, & \tilde{r} &\equiv \frac{r}{R}, & \tilde{a}(x) &\equiv \frac{a(x)}{R}, \end{aligned} \quad (1.28)$$

где R — радиус эквивалентной сферы для капли объема V , определяемый из соотношения

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3. \quad (1.29)$$

Величина G при этом имеет термодинамический смысл химического потенциала молекулы конденсата в капле. Для несжимаемой жидкости, исходя из соотношения Гиббса-Дюгема, можем записать

$$b_R = G \frac{2\gamma v}{R k_B T}, \quad (1.30)$$

где b_R — выраженное в единицах $k_B T$ отклонение химического потенциала конденсата от его значения в случае равновесия при плоской границе раздела. Тогда, уравнения (1.6), (1.16)–(1.18), (1.24) записанные с учетом (1.28) и (1.29), могут теперь быть представлены как

$$\Delta \tilde{\Phi}_2^{\alpha,\beta}(\tilde{r}, x) = 0, \quad (1.31)$$

$$\tilde{\Phi}_2^\alpha(\tilde{a}(x), x) - \tilde{\Phi}_2^\beta(\tilde{a}(x), x) = 0, \quad (1.32)$$

$$\left[\varepsilon (\tilde{a}^2 \tilde{\Phi}_{2\tilde{r}}^\alpha - (1-x^2)\tilde{a}_x \tilde{\Phi}_{2x}^\alpha) - (\tilde{a}^2 \tilde{\Phi}_{2\tilde{r}}^\beta - (1-x^2)\tilde{a}_x \tilde{\Phi}_{2x}^\beta) \right] \Big|_{\tilde{r}=\tilde{a}} = 0, \quad (1.33)$$

$$\int_{-1}^1 (\tilde{a}^3(x) - 1) dx = 0, \quad (1.34)$$

$$\begin{aligned} G - \frac{1}{2\sqrt{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2}} & \left[2 + \frac{(1-x^2)(\tilde{a}_x^2 - \tilde{a}\tilde{a}_{xx}) + x\tilde{a}\tilde{a}_x}{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2} + \frac{x\tilde{a}_x}{\tilde{a}} \right] + \\ & + \left[\frac{(\tilde{a}^2 \tilde{\Phi}_{2\tilde{r}}^\alpha - (1-x^2)\tilde{a}_x \tilde{\Phi}_{2x}^\alpha)(\tilde{a}^2 \tilde{\Phi}_{2\tilde{r}}^\beta - (1-x^2)\tilde{a}_x \tilde{\Phi}_{2x}^\beta)}{\tilde{a}^2(\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2)} + \right. \\ & \left. + \frac{(1-x^2)(\tilde{\Phi}_{2x}^\alpha + \tilde{a}_x \tilde{\Phi}_{2\tilde{r}}^\alpha)(\tilde{\Phi}_{2x}^\beta + \tilde{a}_x \tilde{\Phi}_{2\tilde{r}}^\beta)}{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2} \right] \Big|_{\tilde{r}=\tilde{a}} = 0, \end{aligned} \quad (1.35)$$

где нижний индекс \tilde{r} у величин $\tilde{\Phi}_2^\alpha$ и $\tilde{\Phi}_2^\beta$ обозначает производные этих величин по переменной \tilde{r} . Кроме того, введем потенциалы поля реакции $\tilde{\Phi}_R^\alpha(\tilde{r}, x)$ и $\tilde{\Phi}_R^\beta(\tilde{r}, x)$ с помощью следующих соотношений

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}^\alpha(\tilde{r}, x) &= \tilde{\Phi}_s^\alpha(\tilde{r}, x) + \tilde{\Phi}_R^\alpha(\tilde{r}, x), \\ \tilde{\Phi}^\beta(\tilde{r}, x) &= \tilde{\Phi}_s^\beta(\tilde{r}, x) + \tilde{\Phi}_R^\beta(\tilde{r}, x), \end{aligned} \quad (1.36)$$

где $\tilde{\Phi}_s^\alpha(\tilde{r}, x)$ и $\tilde{\Phi}_s^\beta(\tilde{r}, x)$ — потенциалы источников электрического поля (предполагаются известными из постановки задачи). Такая замена позволяет при построении алгоритма отойти от явного указания вида потенциалов $\tilde{\Phi}^\alpha(\tilde{r}, x)$ и $\tilde{\Phi}^\beta(\tilde{r}, x)$.

Источник электрического поля будем характеризовать с помощью безразмерной величины \mathcal{H} , такой, что случай отсутствия электрического поля будет соответствовать $\mathcal{H} = 0$ (зависимость от \mathcal{H} будет входить через $\tilde{\Phi}_s^{\alpha,\beta}(\tilde{r}, x)$). Конкретный вид величины \mathcal{H} зависит от рассматриваемой задачи. Так например, в задаче с внешним электрическим полем \mathcal{H} будет характеризовать напряженность внешнего электрического поля, а в задаче с электрическим диполем — величину дипольного момента ядра конденсации.

Будем работать в системе координат, центр которой совпадает с центром

масс капли, тогда условие на расположение начала координат имеет вид

$$\int_{-1}^1 x \tilde{a}^4(x) dx = 0. \quad (1.37)$$

Ввиду симметрии профиля капли $\tilde{a}(x) = \tilde{a}(-x)$, соотношение (1.37) переходит в тождество и поэтому учитывать его в дальнейшем не будем.

Следующим шагом разложим профиль капли $\tilde{a}(x)$ и электрические потенциалы поля реакции $\tilde{\Phi}_{2R}^{\alpha,\beta}(\tilde{r}, x)$ в ряд по системе полиномов Лежандра $P_k(x)$:

$$\begin{aligned} \tilde{a}(x) &= \sum_{k \geq 0} d_k P_k(x), \\ \tilde{\Phi}_{2R}^{\alpha}(\tilde{r}, x) &= \sum_{k \geq 0} c_k \tilde{r}^k P_k(x), \quad \tilde{\Phi}_{2R}^{\beta}(\tilde{r}, x) = \sum_{k \geq 0} \frac{b_k}{\tilde{r}^{k+1}} P_k(x). \end{aligned} \quad (1.38)$$

В этом случае уравнение (1.31) будет выполняться автоматически. Умножая последовательно левую часть каждого из уравнений (1.32), (1.33), (1.35) на полиномы Лежандра $P_n(x)$, $n = 0, 1, 2, \dots$ и интегрируя по x в интервале $x \in [-1, 1]$, сводим их к алгебраическим уравнениям для коэффициентов разложения (1.38). К аналогичному уравнению после подстановки (1.38) сводится и (1.34). В результате получим бесконечную систему нелинейных уравнений относительно наборов неизвестных коэффициентов $\{b_k\}$, $\{c_k\}$ и $\{d_k\}$, $k = 0, 1, 2, \dots$, а также величины G :

$$\begin{aligned} F_1^n &= \int_{-1}^1 g_1(x; G, \{b_k\}, \{c_k\}, \{d_k\}) P_n(x) dx = 0, \\ F_2^n &= \int_{-1}^1 g_2(x; G, \{b_k\}, \{c_k\}, \{d_k\}) P_n(x) dx = 0, \\ F_3 &= g_3(\{d_k\}) = 0, \\ F_4^n &= \int_{-1}^1 g_4(x; G, \{b_k\}, \{c_k\}, \{d_k\}) P_n(x) dx = 0, \end{aligned} \quad (1.39)$$

где g_1, g_2, g_3, g_4 — правые части уравнений (1.31)–(1.35) соответственно, полученные после подстановки туда величин из (1.38), а параметр n пробегает значения $0, 1, 2, \dots$

Эта система эквивалентна исходной системе (1.31)–(1.35), но, в отличие от первоначальной, она больше подходит для численного моделирования, т.к. ее можно легко «обрезать». В выражениях (1.38) ограничимся только первыми N членами разложения, а все остальные коэффициенты b_k , c_k и d_k при $k \geq N$ положим равными нулю. Соответственно, в системе (1.39) оставим только те уравнения, для которых $n < N$.

В результате получим конечную систему из $3N + 1$ уравнений относительно коэффициентов b_k , c_k и d_k , $0 \leq k < N$, а также величины G . В качестве параметров системы будут выступать \mathcal{H} и ε , а N будет задавать точность вычислений. Заметим однако, что в силу симметрии (1.31) и (1.35), а также антисимметрии (1.32) и (1.33), можно заключить

$$b_{2k} = c_{2k} = d_{2k+1} = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots),$$

и, соответственно,

$$F_1^{2k} = F_2^{2k} = F_4^{2k+1} = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots).$$

Учет такой симметрии позволяет практически в два раза сократить число уравнений и число неизвестных, что приводит к ускорению процесса вычислений. Более того, объем вычислений можно еще сильнее уменьшить, если учесть симметрию оставшихся уравнений, и, соответственно, сократить интервал интегрирования в два раза.

Таким образом система уравнений будет иметь вид (1.39); в качестве неизвестных величин $\{\xi_i\}$ будут выступать коэффициенты $\{b_{2k+1}\}|_{2k+1 < N}$, $\{c_{2k+1}\}|_{2k+1 < N}$ и $\{d_{2k}\}|_{2k < N}$, а также величина G ; в качестве независимых параметров $\{z_i\}$ — величины \mathcal{H} и ε ; а контролировать степень точности можно с помощью величины N , которая связана с \mathcal{N} линейным соотношением.

Теперь сформулируем сам алгоритм решения. Пусть имеется конечная нелинейная система уравнений вида

$$F_j(\vec{\xi}, \vec{z}) = 0, \quad j = 1, \dots, \mathcal{N}, \quad (1.40)$$

где F_i — известные нам функции, $\vec{\xi} = (\xi_1, \dots, \xi_{\mathcal{N}})$ — неизвестные величины, а $\vec{z} = (z_1, \dots, z_m)$ — набор независимых параметров. Будем решать эту систему, минимизируя невязку с помощью метода Ньютона [40]. Определим вектор невязки $\vec{F} = (F_1, \dots, F_{\mathcal{N}})$ и представим систему (1.40) в виде $\mathbf{A}\vec{\xi} = 0$, где \mathbf{A} — нелинейный оператор, соответствующий системе уравнений (1.40). Теперь опишем итерационную процедуру. На первом шаге у нас есть начальное приближение $\vec{\xi}_0$. Вычисляем $\vec{F}_0 = \mathbf{A}\vec{\xi}_0$ и матрицу $\mathbf{J}_{ij}^0 = \partial(\mathbf{A}\vec{\xi})_i / \partial \xi_j$ в точке $\vec{\xi} = \vec{\xi}_0$. Следующее приближение $\vec{\xi}_1 = \vec{\xi}_0 + \vec{s}$ находим, используя уравнение $\mathbf{J}^0 \vec{s} = -\vec{F}_0$. Эту процедуру повторяем до тех пор, пока требуемая точность не будет достигнута.

Далее, слегка изменяя одну из компонент вектора \vec{z} , используя найденное решение в качестве стартового начального приближения и повторяя процедуру решения системы, получаем зависимость профиля и термодинамических характеристик молекулярного агрегата от этого параметра. Это позволяет построить графики соответствующих зависимостей.

Следует заметить, что контролировать точность решения можно несколькими способами. Самое простое — использовать малость $|\vec{F}|$. Эта оценка показывает, насколько хорошо решается модифицированная система уравнений (1.40). Можно использовать малость поправки $|\vec{s}|$. Это будет оценивать, насколько разумно дальше продолжать вычисления, а можно подставить найденный $\vec{\xi}$ в исходную систему уравнений и посмотреть, как сильно найденное решение отличается от истинного. Например, при подходе к границе применимости численного метода первая оценка начинает расти, в то время как вторая и третья могут оставаться малыми. Рост второй оценки говорит об ухудшении качества начального приближения. Увеличение третьей оценки сигнализирует о том, что выбранное количество параметров \mathcal{N} недостаточно велико.

Зная профиль капли, электрические потенциалы внутри и снаружи капли, а также разность $P_0^\alpha - P_0^\beta$, можно по формулам (1.11), (1.13), (1.7), (1.12) и (1.30) вычислить работу образования и химический потенциал капли.

Аналогичную параметризацию можно провести и для задачи минимизации, тогда функционал $W[a(x), \vec{z}]$ перейдет в функцию $W(\vec{\xi}, \vec{z})$, а добавочные условия примут вид

$$Y_l(\vec{\xi}, \vec{z}) = 0, \quad l = 1, \dots, p, \quad (1.41)$$

где p — количество дополнительных условий, причем $p < \mathcal{N}$. Заметим, что величина G для этого случая не определена и, соответственно, количество неизвестных величин будет на единицу меньше.

Такую задачу можно решать двумя способами. При использовании метода множителей Лагранжа она сводится к следующей системе нелинейных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi_j} \left(W(\vec{\xi}, \vec{z}) + \sum_{l=0}^p \zeta_l Y_l(\vec{\xi}, \vec{z}) \right) &= 0, \quad j = 1, \dots, \mathcal{N}, \\ Y_l(\vec{\xi}, \vec{z}) &= 0, \quad l = 1, \dots, p. \end{aligned}$$

Неизвестными величинами здесь будут $\vec{\xi}$ и ζ_1, \dots, ζ_p ; таким образом получили систему из $\mathcal{N} + p$ уравнений с $\mathcal{N} + p$ неизвестными и p добавочными параметрами. Решение системы уравнений подобного вида было рассмотрено выше. Следует заметить, что описанный метод будет хорошо сходиться, если начальное приближение лежит вблизи решения.

В случае, когда начальное приближение неудовлетворительно, для того чтобы приблизиться к корню достаточно близко, можно использовать модифицированный метод градиентного спуска. Классический метод градиентного спуска здесь неприменим в силу наличия добавочных условий (1.41). Для простоты рассмотрим модифицированный метод градиентного

спуска для ситуации, когда добавочное условие всего одно. На первом шаге у нас есть начальное приближение $\vec{\xi}_0$. Далее вычисляем невязку $Y^0 = Y_1$ и вектора $\nabla W_j^0 = \partial W / \partial \xi_j$, $\nabla Y_j^0 = \partial Y_1 / \partial \xi_j$ в точке $\vec{\xi} = \vec{\xi}_0$. Следующее приближение $\vec{\xi}_1 = \vec{\xi}_0 + \vec{s}$ находим, исходя из ниже изложенных соображений. Пренебрегая квадратичным вкладом для достаточно малых \vec{s} , имеем

$$Y^0 + (\nabla Y^0, \vec{s}) = 0, \quad (1.42)$$

где с помощью (\cdot, \cdot) обозначено скалярное произведение. Учитывая, что ∇W^0 определяет направление максимального роста функции $W(\vec{\xi}, \vec{z})$ в точке $\vec{\xi}_0$, будем искать вектор \vec{s} в виде

$$\vec{s} = -t \nabla W^0 + \zeta \nabla Y^0, \quad (1.43)$$

где t — малый параметр, а ζ — неизвестная величина. Подставляя (1.43) в (1.42), окончательно находим

$$\vec{s} = - \left(\nabla W^0 - \frac{(\nabla Y^0, \nabla W^0)}{(\nabla Y^0)^2} \nabla Y^0 \right) t - \frac{Y^0}{(\nabla Y^0)^2} \nabla Y^0. \quad (1.44)$$

Оптимальный выбор параметра t — сложная задача. Слишком маленькое или слишком большое значение этого параметра приводит к большому числу итераций, и, следовательно, медленной сходимости итерационного метода. Можно брать t с предыдущего шага, пробовать его увеличить или уменьшить, и на основании полученных результатов решать, требуется ли его модифицировать.

Указанную процедуру повторяем до тех пор, пока поправки величины $\vec{\xi}$ не станут достаточно маленькими. После этого можно перейти к минимизации W с помощью метода множителей Лагранжа.

Зная работу образования капли как функцию числа частиц, можно по формуле (1.25) найти химический потенциал капли.

Итак, подведем итоги этой главы.

Для нахождения равновесного профиля и термодинамических характеристик несферического молекулярного агрегата в присутствии электрических полей можно использовать либо локальные условия механического равновесия его поверхности с учетом максвелловских напряжений, либо искать экстремум работы образования этого агрегата как функционала профиля его поверхности. В первом случае мы имеем дело с системой нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка, во втором решается задача в частных производных на условный экстремум. Аналитическое решение

таких задач, как правило, невозможно, и поэтому надо использовать численные методы. На этом этапе часто бывают полезны производящие свойства работы образования, т.к. их можно использовать для контроля вычислений.

При численном решении системы уравнений всегда искажается, поэтому надо следить не только за хорошей точностью решения, но и за тем, как полученное решение соотносится с реальным. В случае плохих начальных приближений можно использовать модифицированный метод градиентного спуска для их уточнения.

Глава 2

Влияние внутренних и внешних электрических полей на профиль и термодинамические характеристики малых капель

Эта глава посвящена описанию влияния внутренних и внешних электрических полей на профиль и термодинамические характеристики малых капель. В зависимости от расположения источников электрического поля такие задачи можно условно поделить на три группы: источники электрического поля расположены вне капли, источники электрического поля расположены внутри капли, и, наконец, источники электрического поля расположены как вне, так и внутри капли. В соответствии с этим будут рассмотрены три физические ситуации: гомогенная капля во внешнем электрическом поле, гетерогенная капля на дипольном ядре и гетерогенная капля с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле.

2.1 Характеристики гомогенной капли в однородном внешнем поле

Рассмотрим образование гомогенной капли во внешнем электрическом поле напряженностью E_∞ . Предполагая капли достаточно маленькими, будем считать электрическое поле однородным. Пусть ускорением капли под

действием гравитационного поля можно пренебречь. Будем изучать каплю, отвечающую экстремуму работы образования капли при данном пересыщении пара и находящуюся в полном равновесии с паром (тепловом, механическом и химическом). Как показано в [2, 39], получаемые при этом результаты могут быть применены ко всем каплям, интересным для теории нуклеации.

В соответствии с главой 1 для того, чтобы полностью определить задачу, требуется задать граничные условия для потенциалов электрического поля Φ_2^α и Φ_2^β . В этом случае они имеют вид

$$\Phi_2^\beta \underset{r \rightarrow \infty}{\longrightarrow} -E_\infty rx, \quad \Phi_2^\alpha \underset{r \rightarrow 0}{\longrightarrow} \text{const.} \quad (2.1)$$

Кроме того, для нахождения работы образования капли требуется задать W_{el} .

Мы можем считать (как это показано в [41]), что внешнее поле создается системой зарядов, которые распределены с плотностью

$$\sigma(x) = (3\varepsilon^\beta / 4\pi) E_\infty x \quad (2.2)$$

по поверхности достаточно большой сферы радиуса R_σ с центром в начале координат. В соответствии с (1.7) работа электрического поля W_{el} для этого случая может быть записана в виде

$$W_{el} = -\pi R_\sigma^2 \int_{-1}^1 \sigma(x) \left(\Phi_2^\beta(R_\sigma, x) - \Phi_1^\beta(R_\sigma, x) \right) dx. \quad (2.3)$$

Пренебрегая старшими мультиполиями, видим, что электрические потенциалы Φ_1^β и Φ_2^β системы в начальном и конечном состоянии могут быть записаны в произвольной точке сферы радиуса R_σ в форме

$$\Phi_1^\beta(R_\sigma, x) = -E_\infty R_\sigma x, \quad (2.4)$$

$$\Phi_2^\beta(R_\sigma, x) = -E_\infty R_\sigma x + \frac{\mathcal{P}x}{\varepsilon^\beta R_\sigma^2}. \quad (2.5)$$

Результирующий дипольный момент \mathcal{P} всей капли может быть найден из решения системы уравнений (1.6), (1.16), (1.17). Учитывая (2.2)–(2.5), для W_{el} получаем

$$W_{el} = -\frac{1}{2} E_\infty \mathcal{P}. \quad (2.6)$$

Соотношения (2.1) позволяют определить потенциалы источников электрического поля Φ_s^α и Φ_s^β . Используя (1.28), (1.29) и переписывая их в безразмерных величинах получим

$$\tilde{\Phi}_s^\alpha(\tilde{r}, x) = 0, \quad \tilde{\Phi}_s^\beta(\tilde{r}, x) = -\mathcal{H}_E \tilde{r}x, \quad (2.7)$$

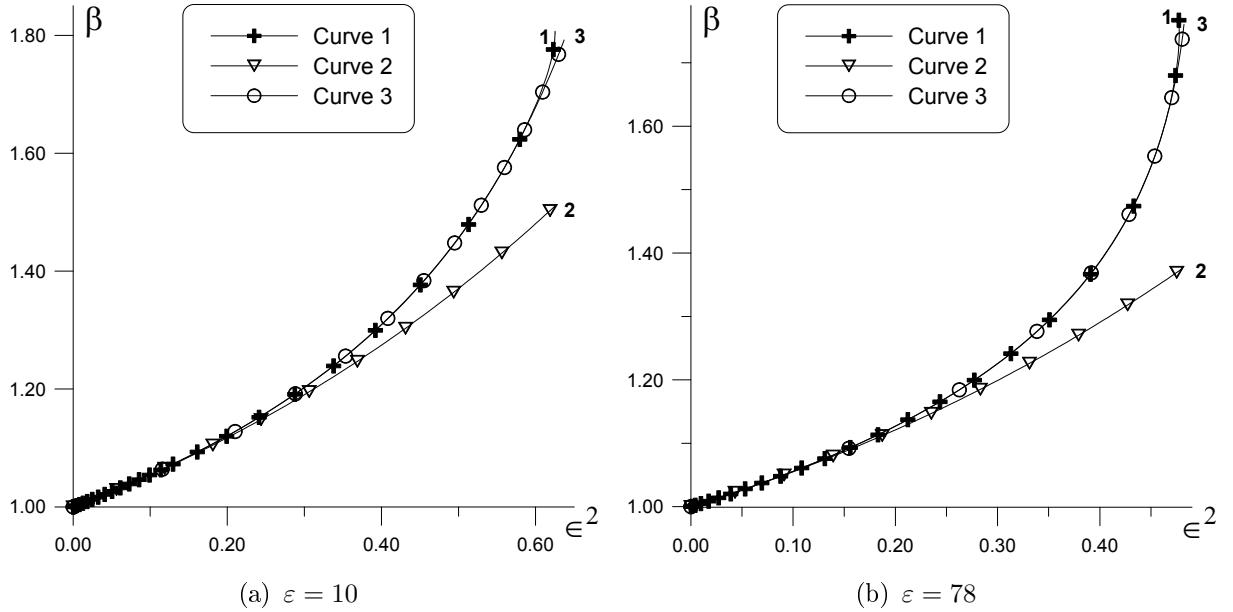


Рис. 2.1: Зависимость отношения полуосей капли β от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего напряженность внешнего однородного электрического поля, для двух значений диэлектрической проницаемости. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют численному расчету, теории возмущений и результатам для вытянутого сферида.

где величина \mathcal{H}_E представляет собой безразмерную напряженность внешнего электрического поля и определяется соотношением

$$\mathcal{H}_E^2 \equiv \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) E_\infty^2 R}{16\pi\gamma}. \quad (2.8)$$

Осталось записать в безразмерном виде величину W_{el} . Учитывая (1.28) и (1.29) находим

$$\widetilde{W}_{el} = \frac{-2\mathcal{H}_E b_1}{\varepsilon - 1}, \quad (2.9)$$

где b_1 — коэффициент разложения из (1.38).

Теперь мы можем воспользоваться разработанным в главе 1 численным алгоритмом. Будем использовать \mathcal{H}_E вместо величины \mathcal{H} , а в качестве нулевого приближения для численной схемы будем брать решение задачи при $\mathcal{H}_E = 0$, тогда

$$\tilde{a}^0(x) = 1, \quad \tilde{\Phi}_{2R}^{\alpha,0}(\tilde{r}, x) = 0, \quad \tilde{\Phi}_{2R}^{\beta,0}(\tilde{r}, x) = 0. \quad (2.10)$$

Результаты численной процедуры, описанной в параграфе 1.4, для этого случая представлены на Рис. 2.1–2.4. Кривая 1 на Рис. 2.1(a) и 2.1(b) показывает зависимость отношения полуосей капли β ($\beta = \tilde{a}(1)/\tilde{a}(0)$) от безразмерного параметра

$$\epsilon^2 = 9 \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 2)^2} \mathcal{H}_E^2 \quad (2.11)$$

для двух значений относительной диэлектрической проницаемости ε : $\varepsilon = 10$ и $\varepsilon = 78$. В случае малых отклонений профиля капли от сферы ϵ имеет смысл эксцентриситета вытянутого вдоль направления поля сфераида. Это поведение подтверждается результатами теории возмущений для малых ϵ^2 в [7, 39], где были получены следующие разложения для профиля капли, химического потенциала, а также поверхностного и электрического вклада в работу образования капли

$$\tilde{a}(x) = \left(1 - \frac{1}{45} \epsilon^4\right) + \left(\frac{1}{3} \epsilon^2 + \frac{79}{315} \epsilon^4 - \frac{4}{5(\varepsilon+2)}\right) P_2(x) + \frac{26}{315} \epsilon^4 P_4(x), \quad (2.12)$$

$$G = 1 - \frac{1}{3} \frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1} \epsilon^2 - \frac{4}{45} \epsilon^4, \quad (2.13)$$

$$\widetilde{W}_s = 1 + \frac{2}{45} \epsilon^4, \quad (2.14)$$

$$\widetilde{W}_{el} = -\frac{2}{9} \frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1} \epsilon^2 - \frac{4}{45} \epsilon^4. \quad (2.15)$$

(эти соотношения ради удобства записаны в безразмерном виде и слегка изменены по сравнению с [39]).

Кривая 2 на Рис. 2.1(a) и 2.1(b) показывает зависимость отношения полуосей β от ϵ^2 , соответствующую формуле (2.12). Легко убедиться, что хорошее согласие между кривыми 1 и 2 обеспечивается для $\epsilon^2 \leq 0.4$. Возрастание отклонения между кривыми 1 и 2 для $\epsilon^2 \geq 0.4$ не удивительно, т.к. отклонения профиля капли от сферы в этих случаях довольно велико. Кривая 3 на Рис. 2.1(a) и 2.1(b) показывает отношение полуосей капли для модели вытянутого сфераида на всем интервале значений ϵ^2 [3]. И хотя согласно асимптотической формуле (2.12) профиль капли в порядке ϵ^4 отклоняется от вытянутого сфераида, тем не менее кривые 1 и 3 очень хорошо совпадают. Это совпадение слегка ухудшается только в окрестности точки поворота $\epsilon^2 = 0.4776$ на Рис. 2.1(b). Как отмечалось в [3, 5, 6], точка поворота отмечает потерю стабильности капли, таким образом, профили до точки поворота стабильны, а после — нет. При использовании метода Галеркина в [5, 6] для проводящей капли была найдена точка поворота при $\epsilon^2 = 0.46$. Аналогичной точки на Рис. 2.1(b) нет. Это соответствует наблюдению [3, 6], что точка поворота исчезает при $\varepsilon < 20$.

Рис. 2.2 показывает зависимость химического потенциала капли G от величины ϵ^2 при $\varepsilon = 78$. Кривые 1 и 2 соответствуют численному расчету и теории возмущений (2.13). Как видим, кривые неплохо согласуются друг с другом на всем интервале ϵ^2 до точки поворота.

Рис. 2.3 показывает зависимость электрического \widetilde{W}_{el} и поверхностного \widetilde{W}_s вкладов в работу образования капли от величины ϵ^2 при $\varepsilon = 10$.

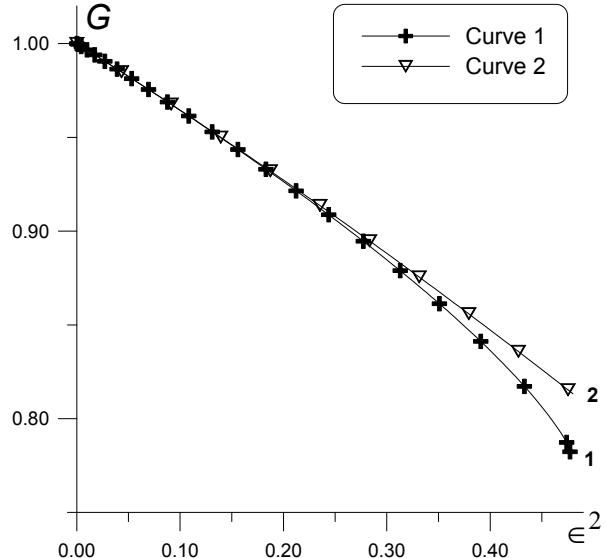


Рис. 2.2: Зависимость химического потенциала капли G от безразмерного параметра ϵ^2 при $\varepsilon = 78$, характеризующего напряженность внешнего однородного электрического поля. Кривые 1 и 2 соответствуют численному расчету и теории возмущений соответственно.

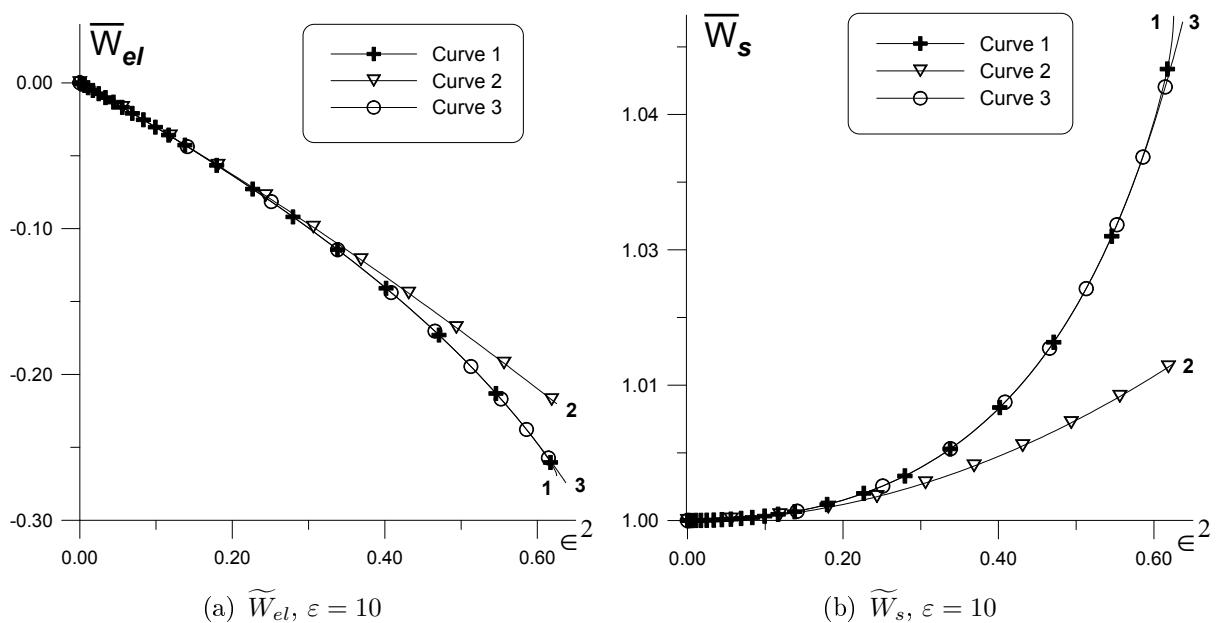


Рис. 2.3: Зависимость электрического \widetilde{W}_{el} и поверхностного \widetilde{W}_s вкладов в работу образования капли от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего напряженность внешнего однородного электрического поля. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют численному расчету, теории возмущений и результатам для вытянутого сфeroида соответственно.

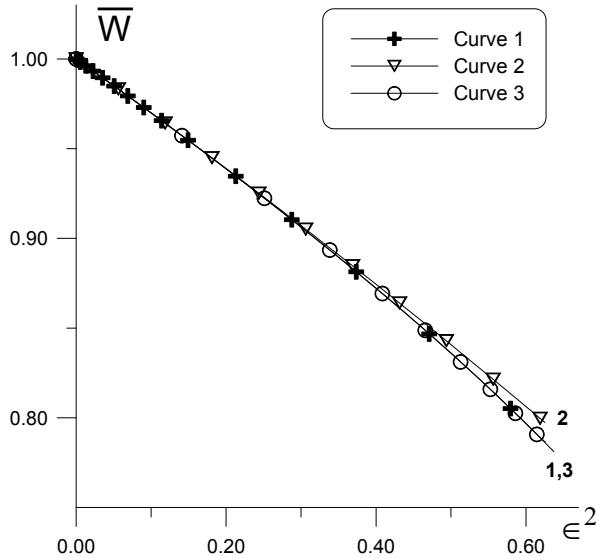


Рис. 2.4: Зависимость суммы $\widetilde{W}_{el} + \widetilde{W}_s$ от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего напряженность внешнего однородного электрического поля при $\epsilon = 10$. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют численному расчету, теории возмущений и результатам для вытянутого сферида соответственно.

Кривые 1 и 2 демонстрируют результаты численного расчета и результаты, полученные по формулам (2.15), (2.14) соответственно. Кривая 3 показывает те же вклады для капли, имеющей форму вытянутого сферида. Как следует из [2], в этом случае

$$\widetilde{W}_s = \frac{\beta^{-2/3}}{2} + \frac{\beta^{1/3} \epsilon_s^{-1}}{2} \arcsin(\epsilon_s), \quad (2.16)$$

$$\widetilde{W}_{el} = -\frac{2}{27} \frac{(\epsilon + 2)^2}{(\epsilon - 1)} \frac{\epsilon^2}{1 + (\epsilon - 1)\tau}, \quad (2.17)$$

где

$$\tau \equiv \frac{1 - \epsilon_s^2}{2 \epsilon_s^3} \left\{ \ln \left(\frac{1 + \epsilon_s}{1 - \epsilon_s} \right) - 2 \epsilon_s \right\}, \quad \epsilon_s \equiv \sqrt{1 - \beta^{-2}}. \quad (2.18)$$

Здесь ϵ_s — эксцентриситет сферида, а равновесное значение величины β определяется из уравнения

$$\left. \frac{\partial F_\nu}{\partial \beta} \right|_{R,\epsilon} = 4\pi\gamma R^2 \left. \frac{\partial}{\partial \beta} (\widetilde{W}_s + \widetilde{W}_{el}) \right|_\epsilon = 0.$$

Легко убедиться, что кривые 1 и 3 практически совпадают на Рис. 2.3, в тоже время отклонение кривой 2 от кривой 1 возрастает с увеличением ϵ^2 , но для \widetilde{W}_{el} это отклонение положительно, а для \widetilde{W}_s — отрицательно. На Рис. 2.4 представлена поведение суммы $\widetilde{W}_s + \widetilde{W}_{el}$, как функция ϵ^2 . Кривые 1 и 2 в этом случае согласуются существенно лучше, следовательно,

можно говорить о компенсации вкладов. В этом случае выражение для свободной энергии, полученное с помощью теории возмущений, применимо в более широком диапазоне по переменной ϵ^2 .

2.2 Задача о капле, образованной на ядре конденсации с дипольным моментом

Теперь рассмотрим образование гетерогенной капли на ядре конденсации с электрическим дипольным моментом \vec{p} . Пусть ускорением капли под действием гравитационного поля можно снова пренебречь. Будем изучать каплю, отвечающую экстремуму работы образования при заданном пересыщении пара и находящуюся в полном (тепловом, механическом и химическом) равновесии с паром. Как показано в [2, 39], получаемые при этом результаты могут быть применены ко всем каплям, интересным для теории нуклеации.

В соответствии с главой 1 для того чтобы полностью определить задачу, требуется задать граничные условия для потенциалов электрического поля Φ_2^α и Φ_2^β . В этом случае они имеют вид

$$\Phi_2^\beta \underset{r \rightarrow \infty}{\longrightarrow} 0, \quad \Phi_2^\alpha \underset{r \rightarrow 0}{\longrightarrow} \frac{px}{\varepsilon^\alpha r^2}. \quad (2.19)$$

Кроме того, для нахождения работы образования капли требуется задать W_{el} .

Чтобы найти работу источников электрического поля W_{el} , представим потенциал электрического поля внутри капли в виде

$$\Phi_2^\alpha(r, x) = \frac{px}{\varepsilon^\alpha r^2} + \Phi_{2R}^\alpha(r, x), \quad (2.20)$$

где $\Phi_{2R}^\alpha(r, x)$ — потенциал действующего на диполь поля реакции, которое определяет отличие электрического поля в капле от поля диполя в неограниченной жидкости. В этом случае зависящий от размера капли вклад в работу W_{el} определяется через потенциал поля реакции соотношениями [42]

$$W_{el} = -\frac{1}{2}\vec{p}\vec{E}_R, \quad \vec{E}_R = -\nabla \Phi_R^\alpha|_{r=0}, \quad (2.21)$$

где для определения поля реакции \vec{E}_R требуется решить систему уравнений (1.6), (1.16), (1.17).

Соотношения (2.19) позволяют определить потенциалы источников электрического поля Φ_s^α и Φ_s^β . Используя (1.28), (1.29) и переписывая их в безразмерных величинах, получим

$$\tilde{\Phi}_s^\alpha(\tilde{r}, x) = \frac{\mathcal{H}_p x}{\tilde{r}^2}, \quad \tilde{\Phi}_s^\beta(\tilde{r}, x) = 0, \quad (2.22)$$

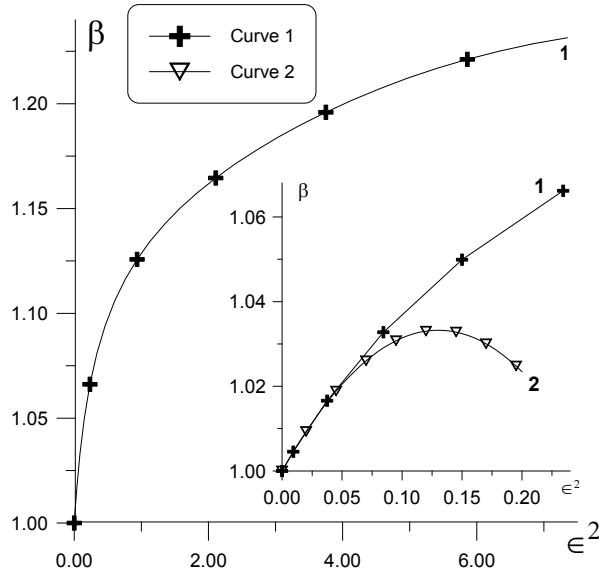


Рис. 2.5: Зависимость отношения полуосей капли β от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего дипольный момент ядра конденсации при $\varepsilon = 10$. Кривые 1 и 2 соответствуют численному расчету и теории возмущений

где величина \mathcal{H}_p представляет собой безразмерный дипольный момент ядра конденсации и определяется соотношением

$$\mathcal{H}_p^2 \equiv \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)p^2}{16\pi\gamma R^5(\varepsilon^\alpha)^2}. \quad (2.23)$$

Осталось записать в безразмерном виде величину W_{el} . Учитывая (1.28) и (1.29), находим

$$\widetilde{W}_{el} = \frac{2\varepsilon\mathcal{H}_p c_1}{\varepsilon - 1}, \quad (2.24)$$

где c_1 — коэффициент разложения из (1.38).

Как видим, по постановке эта задача аналогична рассмотренной в предыдущем параграфе, поэтому снова воспользуемся разработанным в главе 1 численным алгоритмом. Будем использовать \mathcal{H}_p вместо величины \mathcal{H} , а в качестве нулевого приближения для численной схемы будем брать решение (2.10) задачи при $\mathcal{H}_p = 0$.

Результаты численной процедуры для этого случая представлены на Рис. 2.5–2.10. Кривая 1 на Рис. 2.5 показывает зависимость отношения полуосей капли β ($\beta = \tilde{a}(0)/\tilde{a}(1)$) от безразмерного параметра

$$\epsilon^2 = 9 \frac{\varepsilon(\varepsilon - 4)}{(\varepsilon + 2)^2} \mathcal{H}_p^2 \quad (2.25)$$

при $\varepsilon = 10$. В случае малых отклонений профиля капли от сферы ϵ имеет смысл эксцентриситета сплюснутого в направления поля сфероида. Это поведение подтверждается результатами теории возмущений для малых ϵ^2

[10], где были получены следующие разложения для профиля капли, химического потенциала, а также поверхностного и электрического вклада в работу образования капли

$$\begin{aligned}\tilde{a}(x) = 1 - \frac{\epsilon^2}{3} P_2(x) - \epsilon^4 \left[\frac{1}{45} + \left(\frac{194}{315} - \frac{21}{5} \frac{(\epsilon + 10/7)\epsilon^2}{(\epsilon - 4)(\epsilon + 2)(3\epsilon + 4)} \right) P_2(x) + \right. \\ \left. + \left(\frac{2}{21} + \frac{16}{15} \frac{\epsilon}{(3\epsilon + 4)(\epsilon - 4)} \right) P_4(x) \right],\end{aligned}\quad (2.26)$$

$$G = 1 - \frac{2\epsilon + 2}{3\epsilon - 4} \epsilon^2 + \frac{8}{45} \epsilon^4,\quad (2.27)$$

$$\widetilde{W}_s = 1 + \frac{2}{45} \epsilon^4,\quad (2.28)$$

$$\widetilde{W}_{el} = -\frac{4\epsilon + 2}{9\epsilon - 4} \epsilon^2 - \frac{4}{45} \epsilon^4 + f_W.\quad (2.29)$$

Здесь f_W работа смачивания ядра конденсации (величина f_W в дальнейшем не важна, т.к. она не вносит вклада в скорость нуклеации [10]). Следует заметить, что эти соотношения ради удобства были записаны в безразмерных величинах и слегка изменены по сравнению с [10], кроме того была исправлена опечатка в формулах (48) и (49) из [10].

Кривая 2 на Рис. 2.5 показывает зависимость отношения полуосей β от ϵ^2 , полученную по формуле (2.26). Как видно, хорошее совпадение кривых 1 и 2 наблюдается только для достаточно малых значений ϵ^2 : $\epsilon^2 \leq 0.1$ (эта область показана в увеличенном виде на рисунке). Возрастание отклонения между кривыми 1 и 2 для $\epsilon^2 \geq 0.1$ возникает в силу асимптотического характера уравнения (2.26), что не удивительно, т.к. отклонения профиля капли от сферы в этих случаях довольно велико. Следует заметить, что кривая, соответствующая учету только члена порядка ϵ^2 в (2.26), лежит выше, чем кривая 1 на Рис. 2.5, в то время как кривая 2 лежит ниже, чем 1.

Рис. 2.6 показывает зависимость химического потенциала капли G от величины ϵ^2 . Кривая 1 представляет результат численного исследования, а кривая 2 соответствует результату, полученному по формуле (2.27). Таким образом заключаем, что (2.27) применимо в очень больших пределах по параметру ϵ^2 , существенно превышающих область применимости (2.26).

Поведение химического потенциала b_R , как функции безразмерной переменной R/R_* , где $R_* \equiv 2\gamma/kT\rho^\alpha$ представлено на Рис. 2.7. В качестве дипольного момента было взято $p = \sqrt{(16/9)R_*^5\pi\gamma\varepsilon^\alpha}$, с $\varepsilon^\alpha = 10$. Зависимость, показанная на Рис. 2.7, — типична для гетерогенной нуклеации.

Рис. 2.8 показывает зависимость электрического \widetilde{W}_{el} и поверхностного \widetilde{W}_s вкладов работы образования капли от величины ϵ^2 . Кривые 1 и 2 демонстрируют результаты численного расчета и результаты, полученные по

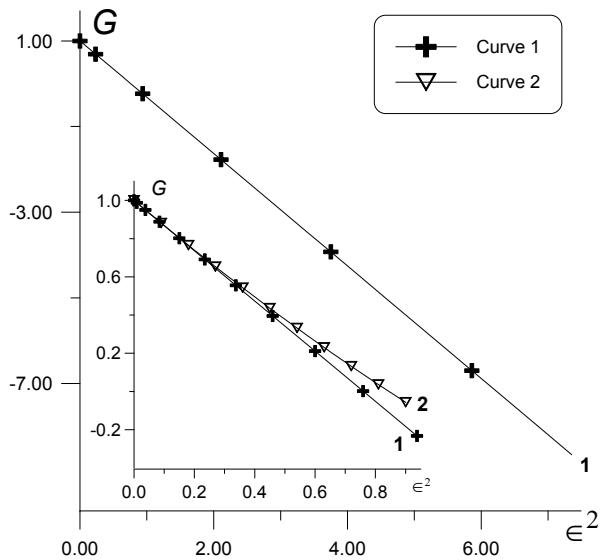


Рис. 2.6: Зависимость химического потенциала капли G от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего дипольный момент ядра конденсации при $\varepsilon = 10$. Кривые 1 и 2 соответствуют численному расчету и теории возмущений

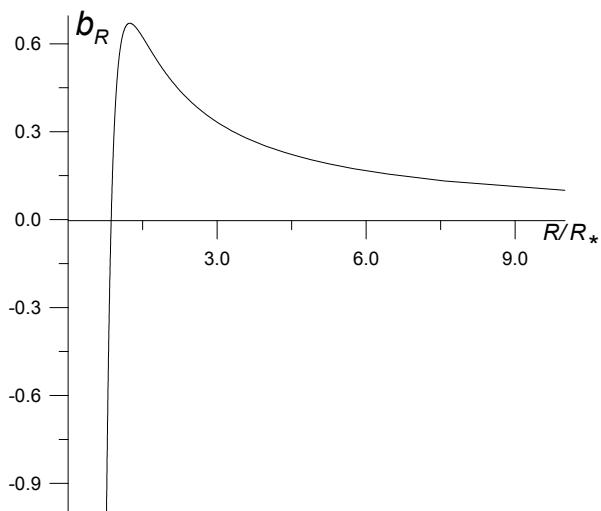


Рис. 2.7: Зависимость химического потенциала конденсата диэлектрической капли от размера капли в электрическом поле диполя ядра конденсации. Здесь $R_* = 2\gamma/\rho^\alpha k_B T$ — характерный радиус капли. Положение максимума зависит от дипольного момента $p = (4/3)R_*^{5/2} \sqrt{\pi\gamma\varepsilon^\alpha}$.

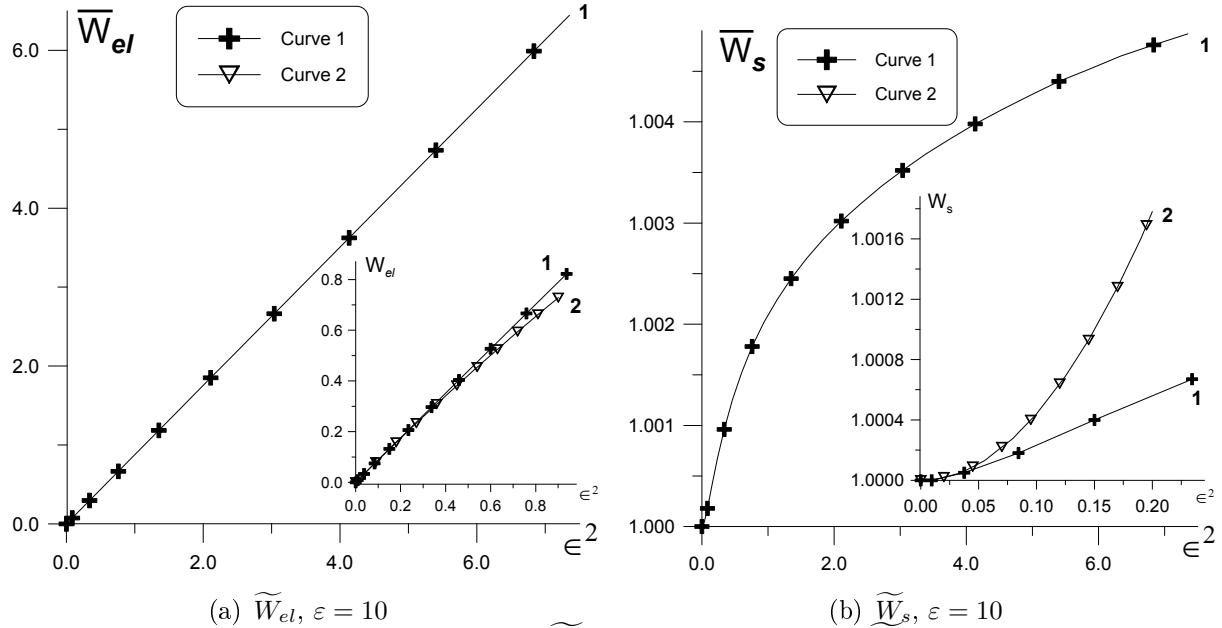


Рис. 2.8: Зависимость электрического \widetilde{W}_{el} и поверхностного \widetilde{W}_s вкладов в работу образования капли от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего дипольный момент ядра конденсации. Кривые 1 и 2 соответствуют численному расчету и теории возмущений соответственно.

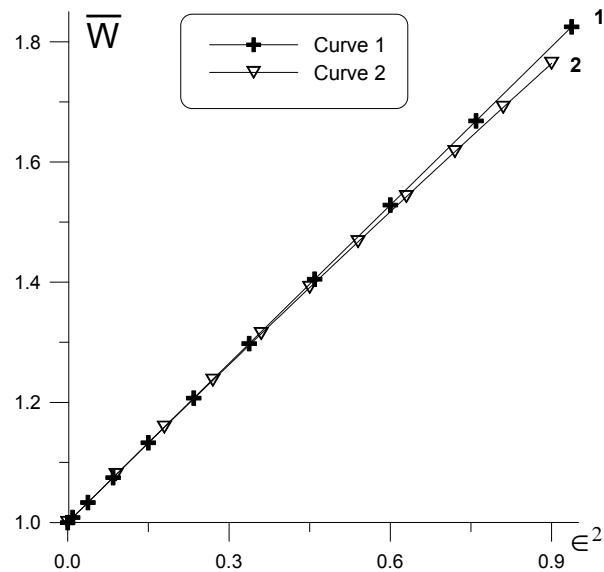


Рис. 2.9: Зависимость суммы $\widetilde{W}_{el} + \widetilde{W}_s$ от безразмерного параметра ϵ^2 , характеризующего дипольный момент ядра конденсации при $\epsilon = 10$. Кривые 1 и 2 соответствуют численному расчету и теории возмущений соответственно.

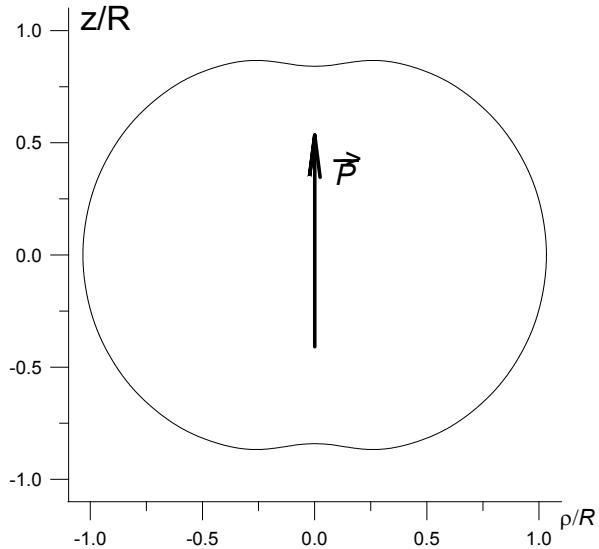


Рис. 2.10: Профиль капли, образованной на ядре конденсации с дипольным моментом при $\epsilon = 10$, $G = -7.98$, $\mathcal{H}_p = 1.35$, $\epsilon^2 = 6.83$, $\beta = 1.23$, $W_{el} = 6.44$, $W_s = 1.00487$. Ось z сонаправлена с дипольным моментом \vec{p} .

формулам (2.29), (2.28) соответственно. Рис. 2.9 показывает поведение суммы $\widetilde{W}_s + \widetilde{W}_{el}$ как функции от ϵ^2 . Отклонения кривых на Рис. 2.8(a), 2.8(b) похожи на отклонения, представленные на Рис. 2.3(a), 2.3(b) и 2.4. Таким образом, снова можно сделать заключение о взаимной компенсации вкладов \widetilde{W}_{el} и \widetilde{W}_s для работы формирования капли.

Рис. 2.10 показывает профиль капли в безразмерных цилиндрических координатах $\tilde{z} = z/R$ и $\tilde{\rho} = \rho/R$ для достаточно большого значения ϵ^2 , когда величина ϵ уже не имеет геометрического смысла эксцентрикитета. Видно, что профиль капли похож на «яблоко».

2.3 Постановка задачи о капле с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле

Пусть на точечном ядре конденсации массой m и зарядом q , помещенном во внешнее электрическое поле напряженностью E_∞ , образовалась капля. Будем рассматривать образование достаточно маленьких капель объема V (объем ядра конденсации пренебрежим по отношению к V), состоящих из ν молекул несжимаемой диэлектрической жидкости. Учитывая малый размер капель, будем считать электрическое поле практически однородным и не порождающим каких либо гидродинамических течений в капле во время ее образования. В отличие от предыдущих параграфов текущей главы, подойдем к этой задаче, анализируя вклады в работу образования капли.

Обобщая формулу (1.11), запишем работу образования такой гетероген-

ной капли во внешнем поле в виде

$$W = -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + W_s + W_{el} + W_{add}, \quad (2.30)$$

где W_{add} — работа сил инерции. Ввиду малости размера ядра конденсации по сравнению с размером капли в (2.30) опущена близкодействующая компонента работы смачивания, а дальнодействующих компонента учитывается членом W_{el} . Выражение (2.30) согласуется с принципами термодинамики гетерогенной нуклеации [43, 44].

Согласно главе 1, перейдем в сферическую систему координат, такую что полярная ось направлена вдоль оси симметрии электрического поля, а начало координат находится внутри капли. Пусть в начальном состоянии (до образования капли) начало координат лежит на ядре конденсации. В конце процесса формирования капли начало координат может быть выбрано как на ядре конденсации, так и в центре масс капли или же в центре масс жидкости. В дальнейшем будет показано, что работа образования капли и химический потенциал молекул в капле не зависят от выбора начала координат для конечного состояния.

Поверхностный вклад W_s для несферического зародыша в выбранной нами системе координат может быть представлен с помощью (1.13). Работа электрических сил W_{el} будет зависеть от заряда q ядра конденсации и напряженности внешнего электрического поля E_∞ . Мы можем считать (как это показано в [41]), что электрическое поле создается системой зарядов, которые расположены с плотностью (2.2) по поверхности достаточно большой сферы радиуса R_σ с центром в начале координат. В соответствии с (1.7) работа электрического поля W_{el} для этого случая может быть записана в виде

$$W_{el} = \frac{1}{2}q \left(\Phi_2^\alpha - \Phi_1^\beta \right) \Big|_{S_n} - \pi R_\sigma^2 \int_{-1}^1 dx \sigma(x) \left(\Phi_2^\beta(R_\sigma, x) - \Phi_1^\beta(R_\sigma, x) \right), \quad (2.31)$$

где Φ^α и Φ^β электрические потенциалы, взятые на ядре конденсации (на проводящей сфере S_n радиуса R_n) и на сфере радиуса R_σ ; нижние индексы 1 и 2 относятся к начальному (без капли) и конечному (с каплей) состояниям соответственно.

Если капля движется с ускорением w в направлении приложенного внешнего поля, то как капля, так и ядро конденсации в конечном состоянии подвергаются воздействию сил инерции. В этом случае работа W_{add} равна работе сил инерции по смещению ядра конденсации и центра масс жидкости из начала координат. Ввиду малости объема ядра по сравнению с объемом

капли, радиус ядра R_n много меньше, чем $a(x)$, и поэтому можем написать

$$W_{add} = mwh_c + \frac{1}{2}\pi\rho^\alpha w \int_{-1}^1 xa^4(x)dx, \quad (2.32)$$

где h_c — смещение ядра конденсации из начала координат вдоль полярной оси, а ρ^α — плотность жидкости в капле. Член W_{add} равен нулю для системы координат с началом в центре масс всей капли.

Если силы гравитации и сопротивления парогазовой среды пренебрежимы по сравнению с силой внешнего электрического поля с напряженностью E_∞ , действующей через заряженное ядро на каплю, то результирующее ускорение w капли может быть записано как

$$w = \frac{qE_\infty}{M+m}, \quad (2.33)$$

где $M = \rho^\alpha V$ — масса жидкости в капле.

Электрические потенциалы Φ_1^β и Φ_2^β в начальном и конечном состоянии системы могут быть записаны в произвольной точке внешней сферы радиуса R_σ в форме

$$\Phi_1^\beta(R_\sigma, x) = \frac{q}{\varepsilon^\beta R_\sigma} - E_\infty R_\sigma x, \quad (2.34)$$

$$\Phi_2^\beta(R_\sigma, x) = \frac{q}{\varepsilon^\beta R_\sigma} - E_\infty R_\sigma x + \frac{\mathcal{P}x}{\varepsilon^\beta R_\sigma^2}, \quad (2.35)$$

Учитывая (2.34), (2.35) и (2.2) формула (2.31) для вклада W_{el} может быть представлена как

$$W_{el} = \frac{1}{2}q \left(\Phi_2^\alpha - \Phi_1^\beta \right) \Big|_{S_n} - \frac{1}{2}E_\infty \mathcal{P}. \quad (2.36)$$

Принимая во внимание, что потенциал $\Phi_1^\beta|_{S_n}$ в начальном состоянии может быть легко определен как

$$\Phi_1^\beta \Big|_{S_n} = \frac{q}{\varepsilon^\beta R_n}, \quad (2.37)$$

для того чтобы найти потенциал $\Phi_2^\alpha(r, x)$ и результирующий дипольный момент \mathcal{P} в (2.36), мы должны решить уравнение Лапласа (1.6) для электрического потенциала с граничными условиями (1.16) и (1.17) на поверхности капли и добавочными граничными условиями на источники электрического поля

$$\Phi_2^\beta \underset{r \rightarrow \infty}{\longrightarrow} \frac{q}{\varepsilon^\beta r} - E_\infty rx, \quad \Phi_2^\alpha \underset{r \rightarrow 0}{\longrightarrow} \frac{q}{\varepsilon^\alpha} \sum_{k \geq 0} \frac{h_c^k}{r^{k+1}} P_k(x). \quad (2.38)$$

Первое из этих условий говорит о том, что поле на бесконечности становится однородным, а второе есть разложение кулоновского потенциала заряда ядра конденсации в окрестности точки $r = h$, $x = 1$ по полиномам Лежандра $P_k(x)$.

Вспоминая определение потенциалов реакции поля Φ_{2R}^α , Φ_{2R}^β и потенциалов источников электрического поля Φ_s^α , Φ_s^β , из (2.38) получаем

$$\begin{aligned}\Phi_2^\alpha(r, x) &= \Phi_s^\alpha(r, x) + \Phi_{2R}^\alpha(r, x), \quad \Phi_s^\alpha(r, x) = \frac{q}{\varepsilon^\alpha} \sum_{k \geq 0} \frac{h_c^k}{r^{k+1}} P_k(x), \\ \Phi_2^\beta(r, x) &= \Phi_s^\beta(r, x) + \Phi_{2R}^\beta(r, x), \quad \Phi_s^\beta(\tilde{r}, x) = \frac{q}{\varepsilon^\beta r} - E_\infty rx.\end{aligned}\tag{2.39}$$

В точке расположения ядра мы принимаем (с той же точностью что и в (2.37))

$$\Phi_{2q}^\alpha|_{S_n} = \frac{q}{\varepsilon^\alpha R_n}.\tag{2.40}$$

В отсутствии электрического поля форма капли будет сферической, а ядро конденсации будет расположено в центре этой сферы. Если напряженность электрического поля невелика или размер капли достаточно мал, то деформация профиля капли и смещение ядра конденсации будут относительно малыми, следовательно, величины $a(x)$, $\Phi_2^\alpha(r, x)$ и $\Phi_2^\beta(r, x)$ могут быть представлены в виде разложения по степеням E_∞ (на самом деле это будет разложение по малому безразмерному параметру, ассоциированному с E_∞ , но ради простоты мы будем называть порядок разложения порядком по E_∞), где коэффициенты разложения представляются рядом по полиномам Лежандра $P_k(x)$. Учитывая это, можем написать при $R_\sigma \rightarrow \infty$

$$a(x) = \sum_{i \geq 0} E_\infty^i \sum_{k=0}^i d_k^{(i)} P_k(x),\tag{2.41}$$

$$\Phi_{2R}^\alpha(r, x) = \sum_{i \geq 0} E_\infty^i \sum_{k=0}^i c_k^{(i)} r^k P_k(x),\tag{2.42}$$

$$\Phi_{2R}^\beta(r, x) = \sum_{i=1}^{\infty} E_\infty^i \sum_{k=0}^i \frac{b_k^{(i)}}{r^{k+1}} P_k(x).\tag{2.43}$$

Коэффициенты разложения $\{d_k^{(i)}\}$, $\{c_k^{(i)}\}$ и $\{b_k^{(i)}\}$ ($i = 0, 1, \dots$; $k = 0, \dots, i$) в (2.41)–(2.43) могут быть определены с помощью теории возмущений. Сравнивая (2.43) с (2.35), находим соотношение для \mathcal{P} в виде

$$\mathcal{P} = \varepsilon^\beta \sum_{i=1}^{\infty} b_1^{(i)} E_\infty^i.\tag{2.44}$$

А теперь рассмотрим изменения в производящих свойствах работы W формирования капли. Соотношение (1.25) останется без изменений, а вот (1.26) и (1.27), напротив, изменятся. Вместо них мы будем иметь

$$\left(\frac{\partial W}{\partial q} - \frac{\partial W_{add}}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial q} \right) \Big|_{E_\infty, R, \mu^\beta} = (\Phi_2^\alpha - \Phi_1^\beta) \Big|_{S_n}, \quad (2.45)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial E_\infty} - \frac{\partial W_{add}}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial E_\infty} \right) \Big|_{q, R, \mu^\beta} = -\mathcal{P}. \quad (2.46)$$

И, наконец, появилось новое производящее соотношение. Это условие минимума работы W по отношению к h ,

$$\frac{\partial W}{\partial h} \Big|_{E_\infty, q, R, \mu^\beta} = 0, \quad (2.47)$$

которое позволяет нам найти смещение ядра конденсации h .

2.4 Роль системы отсчета в задаче с подвижным ядром

Для начала рассмотрим систему координат с центром на ядре конденсации. В этой системе смещение h_c ядра конденсации в капле относительно начала координат равняется нулю, поэтому будем понимать под величиной h расстояние между ядром конденсации и центром масс жидкости в капле. Предполагая $h > 0$, имеем

$$\frac{1}{2}\pi\rho^\alpha \int_{-1}^1 x a^4(x) dx = -Mh, \quad (2.48)$$

тогда, с учетом (2.32) вклад W_{add} равен

$$W_{add} = -Mwh. \quad (2.49)$$

Подставляя (2.41) в (1.18) и (2.48), с учетом (1.29) и $M = \rho^\alpha 4\pi R^3/3$, получаем разложение профиля капли $a(x)$ в первых двух порядках по E_∞

$$a(x) = R - hx - \frac{h^2}{3R} + d_2^{(2)} P_2(x) E_\infty^2 + O(E_\infty^3), \quad (2.50)$$

где явная форма коэффициента $d_2^{(2)}$ в разложении профиля капли не важна в пределах рассматриваемой точности. Затем подстановка (2.50), (2.39),

(2.42), (2.43) в (1.16), (1.17) позволяет нам найти с той же точностью потенциалы Φ_{2R}^α и Φ_{2R}^β

$$\begin{aligned}\Phi_{2R}^\alpha(r, x) &= \frac{q(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta R} + \left(\frac{2q(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)h}{\varepsilon^\alpha R^3} - 3\varepsilon^\beta E_\infty \right) \frac{rx}{\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta} + \\ &+ \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(2qh + \varepsilon^\alpha R^3 E_\infty)h}{\varepsilon^\alpha (\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta) R^3} + \\ &+ \frac{q(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(4h^2 - 3d_2^{(2)} R E_\infty^2)}{\varepsilon^\alpha (2\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta) R^5} r^2 P_2(x) + O(E_\infty^3),\end{aligned}\quad (2.51)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{2R}^\beta(r, x) &= \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(\varepsilon^\beta R^3 E_\infty - qh)}{\varepsilon^\beta (2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} \frac{x}{r^2} + \\ &+ (\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) \left(\frac{2q(2\varepsilon^\alpha + \varepsilon^\beta)h^2}{3\varepsilon^\beta (\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta)(2\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta)} - \frac{2R^3 h E_\infty}{\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2qd_2^{(2)} R E_\infty^2}{\varepsilon^\beta (2\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta)} \right) \frac{P_2(x)}{r^3} + O(E_\infty^3).\end{aligned}\quad (2.52)$$

Редуцируя (2.51) до $\Phi_{2R}^\alpha|_{S_n}$ путем подстановки $r = 0$ и $x = 1$, а также находя \mathcal{P} как коэффициент перед $x/\varepsilon^\beta r^2$ в (2.52), получаем

$$\Phi_{2R}^\alpha\Big|_{\substack{r=0 \\ x=1}} = \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \frac{q}{R} + \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)h E_\infty}{\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta} + \frac{2q(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)h^2}{\varepsilon^\alpha (\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta) R^3} + O(E_\infty^4), \quad (2.53)$$

$$\mathcal{P} = \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(\varepsilon^\beta R^3 E_\infty - qh)}{(\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta)}. \quad (2.54)$$

Теперь с помощью (2.39), (2.40) и (2.53) найдем $\Phi_2^\alpha|_{S_n}$. Подставляя результирующее выражение, (2.49), (2.54) в (2.36), используя (2.50) в (1.13), найдем выражение для работы образования капли. С учетом (2.30) имеем

$$\begin{aligned}W &= -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + 4\pi\gamma R^2 + \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_n} \right) \frac{q^2}{2} - \\ &- \frac{\varepsilon^\beta(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)R^3 E_\infty^2}{2(\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta)} - \frac{q(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)h E_\infty}{\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta} + \\ &+ \frac{q^2(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)h^2}{\varepsilon^\alpha (\varepsilon^\alpha + 2\varepsilon^\beta) R^3} - Mwh + O(E_\infty^4).\end{aligned}\quad (2.55)$$

Решение уравнения (2.47) с учетом (2.55) и (2.33) относительно h дает

$$h = \left(3 - \frac{m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{M\varepsilon^\beta} \right) \frac{M\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta R^3 E_\infty}{2q(M+m)(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)} + O(E_\infty^3). \quad (2.56)$$

Теперь подстановка (2.56) обратно в (2.55) позволяет нам переписать формулу для работы W образования капли в окончательной форме

$$W = -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + 4\pi\gamma R^2 + \frac{q^2}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_n} \right) - \frac{E_\infty^2 R^3}{4} \frac{[(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) \frac{m}{M} - \varepsilon^\beta]^2 + 2\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta}{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(1 + \frac{m}{M})^2} + O(E_\infty^4). \quad (2.57)$$

Соответствующая формула для химического потенциала μ_ν молекулы в капле выводится из (1.25) и (2.57) при учете $M = \rho^\alpha 4\pi R^3/3$ и $\nu = 4\pi R^3/3v$, так что

$$\begin{aligned} \mu_\nu = & \mu_\infty + \frac{2\gamma v^\alpha}{R} - \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \frac{v^\alpha q^2}{8\pi R^4} - 3 \frac{(2\varepsilon^\alpha + \varepsilon^\beta) \varepsilon^\beta (3 \frac{m}{M} + 1)}{16\pi(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(1 + \frac{m}{M})^3} E_\infty^2 + \\ & + 3 \frac{[\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta - (\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) \frac{m}{M}] \frac{m^2}{M^2} v^\alpha}{16\pi(1 + \frac{m}{M})^3} E_\infty^2 + O(E_\infty^4). \end{aligned} \quad (2.58)$$

И наконец, с помощью (2.37), (2.39), (2.40) и (2.57) можно легко проверить, что соотношения (2.53) и (2.54) удовлетворяют формулам (2.45) и (2.46).

Теперь проделаем те же самые рассуждения в системе центра масс капли. Очевидно, что в этом случае $W_{add} = 0$, в качестве смещения h ядра конденсации удобно выбрать величину h_c , соответственно уравнение (2.32) дает

$$mh = -\frac{1}{2}\pi\rho^\alpha \int_{-1}^1 x a^4(x) dx. \quad (2.59)$$

Подставляя (2.41) в (1.18) и (2.59), с учетом (1.29) получаем разложение профиля капли $a(x)$ в первых двух порядках по E_∞

$$a(x) = R - \frac{m h x}{M} - \frac{m^2 h^2}{3RM^2} + d_2^{(2)} P_2(x) E_\infty^2 + O(E_\infty^3), \quad (2.60)$$

где явная форма коэффициента $d_2^{(2)}$ в разложении профиля капли, как и в предыдущем случае, не важна в пределах рассматриваемой точности. Затем подстановка (2.60) и (2.39), (2.42), (2.43) в (1.16), (1.17) позволяет нам найти

с той же точностью потенциалы Φ_{2R}^α и Φ_{2R}^β :

$$\Phi_{2R}^\alpha(r, x) = \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)q}{\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta R} + \left[\frac{2(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(M + m)qh}{\varepsilon^\alpha R^3 M} - 3\varepsilon^\beta E_\infty \right] \frac{rx}{2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha} + \\ (2.61)$$

$$+ \frac{m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)h}{M(2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} \left[\frac{2(M + m)qh}{\varepsilon^\alpha R^3 M} + E_\infty \right] + \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)q}{\varepsilon^\alpha(2\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta)R^4} \times \\ \times \left[\frac{(3M^2 + 6mM + 4m^2)h^2}{RM^2} - 3d_2^{(2)}E_\infty^2 \right] r^2 P_2(x) + O(E_\infty^3),$$

$$\Phi_{2R}^\beta(r, x) = \left[\left(3 - \frac{m}{M} \frac{\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta}{\varepsilon^\beta} \right) qh + (\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)R^3 E_\infty \right] \frac{x}{(2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)r^2} + \\ (2.62) \\ + \left[\left\{ 5 - \frac{2m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{3M(2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} \left(3 - \frac{m(2\varepsilon^\alpha + \varepsilon^\beta)}{M\varepsilon^\beta} \right) \right\} \frac{qh^2}{2\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta} - \right. \\ \left. - \frac{2mR^3(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)hE_\infty}{M(2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} + \frac{2qR(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)d_2^{(2)}E_\infty^2}{\varepsilon^\beta(2\varepsilon^\alpha + 3\varepsilon^\beta)} \right] \frac{P_2(x)}{r^3} + O(E_\infty^3).$$

Редуцируя (2.61) до $\Phi_{2R}^\alpha|_{S_n}$ путем подстановки $r = 0$ и $x = 1$, а также находя \mathcal{P} как коэффициент перед $x/\varepsilon^\beta r^2$ в (2.62), получаем

$$\Phi_{2R}^\alpha|_{S_n} = \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \frac{q}{R} - \left[3 - \frac{m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{M\varepsilon^\beta} \right] \frac{\varepsilon^\beta h E_\infty}{2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha} + \\ (2.63) \\ + \frac{2(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(M + m)^2 q h^2}{R^3 M^2 \varepsilon^\alpha (2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} + O(E_\infty^4),$$

$$\mathcal{P} = \frac{\varepsilon^\beta(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)R^3 E_\infty}{2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha} + \left[3 - \frac{m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{M\varepsilon^\beta} \right] \frac{\varepsilon^\beta q h}{2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha} + O(E_\infty^3). \quad (2.64)$$

Теперь с помощью (2.39), (2.40) и (2.63) найдем $\Phi_2^\alpha|_{S_n}$. Подставляя результирующее выражение (2.64) в (2.36), используя (2.60) в (1.13), получаем выражение для работы образования капли. С учетом (2.30) имеем

$$W = -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + 4\pi\gamma R^2 + \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_n} \right) \frac{q^2}{2} - \\ (2.65) \\ - \frac{\varepsilon^\beta(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)R^3 E_\infty^2}{2(2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} - \left[3 - \frac{m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{M\varepsilon^\beta} \right] \frac{\varepsilon^\beta q h E_\infty}{2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha} + \\ + \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(M + m)^2 q^2 h^2}{R^3 M^2 \varepsilon^\alpha (2\varepsilon^\beta + \varepsilon^\alpha)} + O(E_\infty^4).$$

Подставляем (2.65) в (2.47). Решение результирующего уравнения для h

дает

$$h = \left[3 - \frac{m(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{M\varepsilon^\beta} \right] \frac{\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta M^2 R^3 E_\infty}{2q(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(M + m)^2} + O(E_\infty^3). \quad (2.66)$$

Подстановка (2.66) назад в (2.55) позволяет нам переписать формулу для работы W образования капли в форме (2.57).

Таким образом, соответствующая формула для химического потенциала μ_ν молекулы в капле, которая выводится из (1.25) и (2.57) при учете $M = \rho^\alpha 4\pi R^3/3$ и $\nu = 4\pi R^3/3v$ оказывается точно такой же, как и (2.58). Это показывает независимость результатов для работы образования и химического потенциала от молекул конденсата от выбора центра системы координат в конечном состоянии системы. И хотя, очевидно, что профили капли отличны в разных системах координат, различие не существенно для термодинамики образования капли в пределах точности, используемой для получения этих формул.

И наконец, с помощью (2.45), (2.46) и (2.57) получаем

$$\Phi_{2R}^\alpha \Big|_{S_n} = \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \frac{q}{R}, \quad (2.67)$$

$$\mathcal{P} = \frac{[(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) \frac{m}{M} - \varepsilon^\beta]^2 + 2\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta}{2(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(1 + \frac{m}{M})^2} R^3 E_\infty. \quad (2.68)$$

Можно легко проверить с помощью (2.37), (2.39), (2.40) и (2.66), что формулы (2.63) и (2.64) совпадают с (2.67) и (2.68) соответственно.

2.5 Решение уравнений локального механического равновесия капли на заряженном ядре во внешнем электрическом поле

Рассмотрим снова задачу о капле, образовавшейся на заряженном ядре конденсации во внешнем электрическом поле. Равновесная форма капли будет определяться из условия баланса давлений при учете максвелловских напряжений в любой точке поверхности капли [13]:

$$P_N^\alpha - P_N^\beta - P_\gamma - P_{in} = 0, \quad (2.69)$$

где P_{in} связан с воздействием на каплю внешних сил, например, силы тяжести или силы сопротивления парогазовой среды. Как уже было сказано выше, в отличие от [13] будем считать, что ядро способно смещаться внутри капли и, соответственно, будем включать в рассмотрение массу m ядра. В

итоге под действием внешнего электрического поля и поля реакции новое положение равновесия ядра в капле будет находиться на расстоянии h от центра масс жидкости капли (в случае $t \neq 0$ положение центра масс капли будет отличаться от положения центра масс жидкости). Уравнения (1.20)–(1.23) при этом не изменяются. Также не изменятся и уравнения (1.6), (1.16), (1.17) для потенциалов электрического поля Φ_2^α и Φ_2^β .

Для дальнейшего анализа задачи воспользуемся подходом, уже ранее применявшимся нами для численного исследования влияния электрического поля на равновесные характеристики диэлектрических капель. Для этого перейдем в сферическую систему координат, связанную с центром масс жидкости капли (такой выбор системы координат удобен для исследования деформаций профиля капли), такую, что полярная ось направлена вдоль оси симметрии электрического поля (вдоль вектора напряженности внешнего поля). Кроме того, в добавок к безразмерным величинам (1.28) определим безразмерные заряд \mathcal{H}_q , напряженность внешнего поля \mathcal{H}_E , давление \tilde{P}_{in} сдвиг ядра \tilde{h} и массу ядра конденсации \tilde{m} следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_q^2 &\equiv \frac{q^2(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{16\pi\gamma R^3(\varepsilon^\beta)^2}, \quad \mathcal{H}_E^2 \equiv \frac{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)E_\infty^2 R}{16\pi\gamma}, \\ \tilde{P}_{in} &\equiv P_{in} \frac{R}{2\gamma}, \quad \tilde{h} \equiv \frac{h}{R}, \quad \tilde{m} \equiv \frac{m}{\rho^\alpha V}. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Теперь с учетом (1.28), (1.29) и (2.70) перепишем уравнение (2.69) в следующем виде:

$$\begin{aligned} G - \frac{1}{2\sqrt{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2}} &\left[2 + \frac{(1-x^2)(\tilde{a}_x^2 - \tilde{a}\tilde{a}_{xx}) + x\tilde{a}\tilde{a}_x}{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2} + \frac{x\tilde{a}_x}{\tilde{a}} \right] + \\ &+ \left[\frac{(\tilde{a}^2\tilde{\Phi}_{2,\tilde{r}}^\alpha - (1-x^2)\tilde{a}_x\tilde{\Phi}_{2,x}^\alpha)(\tilde{a}^2\tilde{\Phi}_{2,\tilde{r}}^\beta - (1-x^2)\tilde{a}_x\tilde{\Phi}_{2,x}^\beta)}{\tilde{a}^2(\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2)} + \right. \\ &\left. + \frac{(1-x^2)(\tilde{\Phi}_{2,x}^\alpha + \tilde{a}_x\tilde{\Phi}_{2,\tilde{r}}^\alpha)(\tilde{\Phi}_{2,x}^\beta + \tilde{a}_x\tilde{\Phi}_{2,\tilde{r}}^\beta)}{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2} \right] \Big|_{\tilde{r}=\tilde{a}} + \tilde{P}_{in} = 0. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Заметим, что (2.71) почти не отличается от (1.35). Совсем не изменяются (1.31)–(1.33), а также (учитывая, что ядро конденсации точечное) уравнение (1.34).

Рассмотрим теперь условие, определяющее выбор начала координат. Таким условием будет служить (1.37), только теперь оно уже не обращается в тождество и его надо специально учитывать. Границные условия на профиль капли не изменяются, а граничные условия на потенциалы электрического поля будут задаваться условием (2.38), тогда потенциалы источников электрического поля будут задаваться выражением (2.39). Переписывая

(2.39) в безразмерных величинах и используя (1.28), (1.29), получим

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}_s^\alpha(\tilde{r}, x) &= \frac{\mathcal{H}_q}{\varepsilon} \sum_{k \geq 0} \frac{\tilde{h}^k}{\tilde{r}^{k+1}} P_k(x), \\ \tilde{\Phi}_s^\beta(\tilde{r}, x) &= \frac{\mathcal{H}_q}{\tilde{r}} - \mathcal{H}_E \tilde{r} x\end{aligned}\quad (2.72)$$

В дальнейшем нас будут интересовать два случая. В первом из них капля неподвижна и подвешена электрическим полем в присутствии силы тяжести. Для этого случая вклад P_{in} в давление можно представить в виде

$$P_{in} = -\rho^\alpha g a(x)x, \quad (2.73)$$

где g — ускорение свободного падения. Заметим, что при заданном \mathcal{H}_q размер капли R и напряженность внешнего электрического поля \mathcal{H}_E в данном случае связаны условием механического равновесия капли и, следовательно, не могут быть выбраны произвольно. Представляется удобным выбрать в качестве независимой величины размер капли R , а напряженность внешнего электрического поля \mathcal{H}_E считать неизвестной функцией \mathcal{H}_q и R . В отсутствии силы тяжести величину g можно рассматривать как ускорение капли, при этом присутствие P_{in} в (2.69) будет обусловлено неинерциальностью системы отсчета, связанной с центром масс жидкости в капле.

Во втором случае капля равномерно движется со скоростью \vec{u} под воздействием внешнего электрического поля и силы сопротивления парогазовой среды (силой тяжести в этом случае пренебрегаем). Предполагая, что размеры капли малы по сравнению с длиной свободного пробега молекул парогазовой среды (обтекание капли происходит в свободно-молекулярном режиме), можем представить вклад P_{in} в давление в виде

$$P_{in} = -\frac{2\rho_\Gamma v_T}{\sqrt{\pi}} (\vec{u}, \vec{n}), \quad (2.74)$$

где ρ_Γ — массовая плотность газа, v_T — его тепловая скорость. Отметим, что в этом случае при заданном \mathcal{H}_q размер капли R и внешнее электрическое поле \mathcal{H}_E могут быть выбраны произвольно. Неизвестной функцией \mathcal{H}_q , \mathcal{H}_E и R будем считать скорость установившегося движения капли u .

Определим безразмерные ускорение свободного падения \tilde{g} и скорость \tilde{u} капли как

$$\tilde{g} \equiv \frac{g \rho^\alpha R^2}{2\gamma \mathcal{H}_q}, \quad \tilde{u} = \frac{\rho_\Gamma v_T R u}{\gamma \sqrt{\pi} \mathcal{H}_q}, \quad (2.75)$$

тогда, используя (1.28), (1.29), (2.70), (2.75) и (2.73), (2.74), представим \tilde{P}_{in} для первого и второго случая соответственно как

$$\tilde{P}_{in} = -\tilde{g} \mathcal{H}_q \tilde{a} x \quad (2.76)$$

и

$$\tilde{P}_{in} = -\tilde{u}\mathcal{H}_q \frac{\tilde{a}x - \tilde{a}_x(1-x^2)}{\sqrt{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2}}. \quad (2.77)$$

В итоге приходим к системе уравнений близкой по форме к системе, полученной в [13]. Неизвестными величинами этой системы являются G , $\tilde{a}(x)$, $\tilde{\Phi}_2^\alpha(\tilde{r}, x)$, $\tilde{\Phi}_2^\beta(\tilde{r}, x)$ и \tilde{h} , а также \mathcal{H}_E (первый случай) или \tilde{u} (второй случай). Все остальные величины ε , \tilde{m} , \mathcal{H}_q и, соответственно, \tilde{g} (первый случай) или \mathcal{H}_E (второй случай), являются параметрами задачи и могут быть заданы произвольным образом. Видим, что для формального определения $\tilde{\Phi}_2^\alpha(\tilde{r}, x)$ и $\tilde{\Phi}_2^\beta(\tilde{r}, x)$ служат уравнения (1.31)–(1.33) с условиями (2.72), для нахождения же оставшихся четырех неизвестных величин $\tilde{a}(x)$, G , \tilde{h} и \mathcal{H}_E или \tilde{u} — уравнения (1.34), (2.71), (1.37) и вспомогательные соотношения (2.76) или (2.77). В [13] предполагалось, что $\tilde{h} = 0$ и тогда система уравнений оказывалась замкнутой. В нашем случае это не так.

Для замыкания системы (1.31)–(1.34), (2.71) и (1.37), мы будем использовать равенство нулю результирующей силы, действующей на ядро конденсации в положении его равновесия в капле. В общем случае имеем (для случая равномерно движущейся капли положим формально $g \equiv 0$)

$$mg - F_{el} = 0, \quad (2.78)$$

где $F_{el} \equiv -q(\nabla\Phi_R^\alpha)|_{\substack{r=h \\ x=1}}$ — сила, действующая на заряд со стороны электрического поля. В безразмерных переменных (1.28) и (2.70) это уравнение имеет вид

$$\tilde{m}\tilde{g} + \frac{6}{\varepsilon - 1} \left(\nabla\tilde{\Phi}_{2R}^\alpha \right) \Big|_{\substack{\tilde{r}=h \\ x=1}} = 0. \quad (2.79)$$

Отметим, что в случае равномерно движущейся капли при $\tilde{g} = 0$ масса m ядра конденсации не присутствует явным образом в уравнениях (1.31)–(1.34), (2.71), (1.37) и (2.79). Это означает, что полученные результаты будут применимы для ядер конденсации произвольной массы.

Для решения системы (1.31)–(1.34), (2.71), (1.37) и (2.79) хорошо подходит численный метод, представленный в начале главы. Существует однако ряд особенностей. В первую очередь, это количество уравнений. Здесь их на два больше, кроме того, профиль капли не симметричен, что увеличивает количество уравнений практически вдвое.

Вспоминая, что в случае подвешенной капли в качестве независимой переменной мы выбираем размер капли R , получаем, в соответствии с формулами (1.28) и (2.70), требование пересчета параметров \tilde{m} , \mathcal{H}_q и \tilde{g} для каждого заданного R .

Зная профиль капли и электрические потенциалы внутри и снаружи ее, можно вычислить работу образования. Обозначим работу образования капли с заряженным ядром во внешнем поле, обезразмеренную на величину $4\pi\gamma R^2$ (т.е. на работу образования поверхности гомогенной капли того же размера в отсутствие поля), как \tilde{W} . Опуская не зависящий от размера капли вклад, обусловленный работой по переносу заряженного ядра в жидкую фазу (вклад работы смачивания ядра), и стандартный вклад, связанный с химическим потенциалом пара, имеем

$$\tilde{W} = \tilde{W}_s + \tilde{W}_{el} + \tilde{W}_{add}, \quad (2.80)$$

где \tilde{W}_{el} — работа электрического поля, \tilde{W}_s — работа образования поверхности капли, а \tilde{W}_{add} — работа по перемещению ядра конденсации на высоту \tilde{h} в поле силы тяжести. В безразмерном виде работа \tilde{W}_{add} может быть представлена как

$$\tilde{W}_{add} = \frac{mgh}{4\pi\gamma R^2} = \frac{2}{3}\mathcal{H}_q\tilde{m}\tilde{g}\tilde{h}. \quad (2.81)$$

В случае равномерно движущейся капли $g = 0$ и, соответственно, $\tilde{W}_{add} \equiv 0$. Используя выражения (1.13) и (2.36), представим \tilde{W}_s и \tilde{W}_{el} в переменных (1.28), (2.70) и (2.75) как

$$\tilde{W}_s = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \tilde{a} \sqrt{\tilde{a}^2 + (1 - x^2)\tilde{a}_x^2} dx, \quad (2.82)$$

$$\tilde{W}_{el} = \frac{2}{\varepsilon - 1} \left(\mathcal{H}_q \tilde{\Phi}_R^\alpha \Big|_{\substack{\tilde{r}=\tilde{h} \\ x=1}} - \mathcal{H}_E b_1 \right), \quad (2.83)$$

где b_1 — коэффициент в разложении $\tilde{\Phi}^\beta$ в (1.38). После подстановки разложений (1.38) в (2.82) и (2.83) приходим к соотношениям, выражающим \tilde{W}_s и \tilde{W}_{el} через величину \tilde{h} и коэффициенты b_1 , $\{c_k\}$, $\{d_k\}$; $k = 0, 1, 2, \dots$

Если напряженность внешнего поля не велика, и деформация капли относительно мала, то решение системы (1.31)–(1.34), (2.71), (1.37) и (2.79) (с учетом (2.76) или (2.77)) можно искать аналитически в виде рядов по малому параметру. В качестве малого параметра формально удобно использовать безразмерную напряженность внешнего электрического поля \mathcal{H}_E (для случая подвешенной капли это будет означать, что мы задаем \mathcal{H}_E , находим $\tilde{g} = \tilde{g}(\mathcal{H}_E)$, и далее вспоминая, что по первому из соотношений (2.75) $\tilde{g} = \tilde{g}(R)$, находим соответствующий радиус капли R), тогда величины $\tilde{a}(x)$, $\tilde{\Phi}_{2R}^\alpha(\tilde{r}, x)$ и $\tilde{\Phi}_{2R}^\beta(\tilde{r}, x)$ могут быть представлены с помощью соотношений (2.41)–(2.43) соответственно, а величины \tilde{h} , G и y (где y это \tilde{g} или \tilde{u} в

зависимости от задачи) могут быть представлены как

$$G = \sum_{i \geq 0} G^{(i)} \mathcal{H}_E^i, \quad y = \sum_{i \geq 0} y^{(i)} \mathcal{H}_E^i, \quad \tilde{h} = \sum_{i \geq 0} \tilde{h}^{(i)} \mathcal{H}_E^i, \quad (2.84)$$

где искомыми являются коэффициенты $\{G^{(i)}\}$, $\{y^{(i)}\}$, $\{\tilde{h}^{(i)}\}$, $\{d_k^{(i)}\}$, $\{c_k^{(i)}\}$ и $\{b_k^{(i)}\}$ ($i = 0, 1, \dots$; $k = 0, \dots, i$).

Используя разложения (2.41)–(2.43), (2.84) в системе (1.31)–(1.34), (2.71), (1.37) и (2.79) с учетом (2.76), приравнивая нулю коэффициенты при одинаковых степенях параметра \mathcal{H}_E , в первых порядках по \mathcal{H}_E , получаем для случая подвешенной капли:

$$\tilde{g} = \frac{6\mathcal{H}_E}{(\tilde{m} + 1)(\varepsilon - 1)}, \quad (2.85)$$

$$\tilde{h} = \frac{\varepsilon[3 - \tilde{m}(\varepsilon - 1)]}{2\mathcal{H}_q(\varepsilon - 1)(\tilde{m} + 1)} \mathcal{H}_E + O(\mathcal{H}_E^3), \quad (2.86)$$

$$G = 1 - \frac{\mathcal{H}_q^2}{\varepsilon} - \frac{3\mathcal{H}_E^2}{\varepsilon + 2} - \frac{6\mathcal{H}_q^2\tilde{h}^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} + O(\mathcal{H}_E^4), \quad (2.87)$$

$$\tilde{a}(x) = 1 + d_2^{(2)} \mathcal{H}_E^2 P_2(x) + O(\mathcal{H}_E^3), \quad (2.88)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_2^\beta(\tilde{r}, x) = & -\mathcal{H}_E \tilde{r} x + \frac{\mathcal{H}_q}{\tilde{r}} - \frac{\mathcal{H}_E [\tilde{m}(\varepsilon - 1) - 2\varepsilon - 1]}{2(\tilde{m} + 1)(\varepsilon - 1)\tilde{r}^2} P_1(x) + \\ & + \frac{\mathcal{H}_q [2d_2^{(2)}(\varepsilon - 1)\mathcal{H}_E^2 + 5\tilde{h}^2]}{(3 + 2\varepsilon)\tilde{r}^3} P_2(x) + O(\mathcal{H}_E^3), \end{aligned} \quad (2.89)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_2^\alpha(\tilde{r}, x) = & \frac{\mathcal{H}_q}{\varepsilon} \sum_{k=0}^2 \frac{\tilde{h}^k}{\tilde{r}^{k+1}} P_k(x) + \mathcal{H}_q \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{\tilde{m}\tilde{r}x}{\tilde{m} + 1} \mathcal{H}_E - \\ & - \frac{3\mathcal{H}_q(\varepsilon - 1)(d_2^{(2)}\mathcal{H}_E^2 - \tilde{h}^2)}{(3 + 2\varepsilon)\varepsilon} \tilde{r}^2 P_2(x) + O(\mathcal{H}_E^3), \end{aligned} \quad (2.90)$$

где

$$\begin{aligned} d_2^{(2)} = & \frac{1}{\varepsilon(2\varepsilon + 3) - 2(\varepsilon - 6)\mathcal{H}_q^2} \left[15 \frac{\mathcal{H}_q^2\tilde{h}^2}{\mathcal{H}_E^2} + \frac{(2\varepsilon + 3)[\tilde{m}(\varepsilon - 1) + 4\varepsilon - 1]}{2(\varepsilon - 1)(\tilde{m} + 1)} \frac{\mathcal{H}_q\tilde{h}}{\mathcal{H}_E} - \right. \\ & \left. - \frac{\tilde{m}\varepsilon(2\varepsilon + 3)[\tilde{m}(\varepsilon - 1) - 2\varepsilon - 1]}{2(\tilde{m} + 1)^2(\varepsilon - 1)} \right]. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Подставляя полученные результаты в (2.80)–(2.83) и привлекая вытекающие

из (2.84), (2.86), (2.89) и (2.90) соотношения

$$\begin{aligned} b_1 &= b_1^{(1)} \mathcal{H}_E + O(\mathcal{H}_E^3) = \frac{3\mathcal{H}_q \tilde{h} + (\varepsilon - 1)\mathcal{H}_E}{\varepsilon + 2} + O(\mathcal{H}_E^3), \\ \widetilde{\Phi}_R^\alpha \Big|_{\substack{\tilde{r}=\tilde{h} \\ x=1}} &= \mathcal{H}_q \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{3\mathcal{H}_E \tilde{h}}{\varepsilon + 2} + \frac{2(\varepsilon - 1)\mathcal{H}_q \tilde{h}^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} + O(\mathcal{H}_E^4), \end{aligned} \quad (2.92)$$

находим

$$\begin{aligned} \widetilde{W} &= 1 + 2 \frac{\mathcal{H}_q^2}{\varepsilon} - \frac{2\mathcal{H}_E^2}{\varepsilon + 2} - \frac{12\mathcal{H}_q \mathcal{H}_E \tilde{h}}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)} + \\ &\quad + \frac{4\mathcal{H}_q^2 \tilde{h}^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} + \frac{2}{3} \mathcal{H}_q \tilde{m} \tilde{g} \tilde{h} + O(\mathcal{H}_E^4). \end{aligned} \quad (2.93)$$

В случае равномерно движущейся капли используя разложения (2.41)–(2.43), (2.84) в системе (1.31)–(1.34), (2.71), (1.37) и (2.79) с учетом (2.77) и приравнивая нулю коэффициенты при одинаковых степенях параметра \mathcal{H}_E , в первых порядках по \mathcal{H}_E , соответственно получаем

$$\tilde{u} = \frac{6\mathcal{H}_E}{\varepsilon - 1} + O(\mathcal{H}_E^3), \quad (2.94)$$

$$\tilde{h} = \frac{3\varepsilon \mathcal{H}_E}{2(\varepsilon - 1)\mathcal{H}_q} + O(\mathcal{H}_E^3), \quad (2.95)$$

$$G = 1 - \frac{\mathcal{H}_q^2}{\varepsilon} - \frac{3\mathcal{H}_E^2}{\varepsilon + 2} - \frac{6\mathcal{H}_q^2 \tilde{h}^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} + O(\mathcal{H}_E^4), \quad (2.96)$$

$$\tilde{a}(x) = 1 - \frac{3\varepsilon(8\varepsilon^2 + 55\varepsilon - 3)\mathcal{H}_E^2}{4(\varepsilon - 1)^2[2\mathcal{H}_q^2(\varepsilon - 6) - \varepsilon(2\varepsilon + 3)]} P_2(x) + O(\mathcal{H}_E^3), \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{\Phi}^\alpha(\tilde{r}, x) &= \frac{\mathcal{H}_q}{\varepsilon} \sum_{k=0}^2 \frac{\tilde{h}^k}{\tilde{r}^{k+1}} P_k(x) + \mathcal{H}_q \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} + \\ &\quad + \frac{3[(7\varepsilon - 1)\mathcal{H}_q^2 - 3\varepsilon^2]\mathcal{H}_E \tilde{h}}{2\varepsilon[2\mathcal{H}_q^2(\varepsilon - 6) - \varepsilon(2\varepsilon + 3)]} \tilde{r}^2 P_2(x) + O(\mathcal{H}_E^3) \end{aligned} \quad (2.98)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{\Phi}^\beta(\tilde{r}, x) &= -\mathcal{H}_E \tilde{r} x + \frac{\mathcal{H}_q}{\tilde{r}} + \frac{(2\varepsilon + 1)x\mathcal{H}_E}{2(\varepsilon - 1)\tilde{r}^2} - \\ &\quad - \frac{2\mathcal{H}_q^2(4\varepsilon^2 + 10\varepsilon + 1) + 15\varepsilon^2}{3\varepsilon[2\mathcal{H}_q^2(\varepsilon - 6) - \varepsilon(2\varepsilon + 3)]\tilde{r}^3} \mathcal{H}_q \tilde{h}^2 P_2(x) + O(\mathcal{H}_E^3). \end{aligned} \quad (2.99)$$

Подставляя полученные результаты в (2.80)–(2.83) и привлекая вытекающие

из (2.84), (2.95), (2.99) и (2.98) соотношения

$$\begin{aligned} b_1 &= b_1^{(1)} \mathcal{H}_E + O(\mathcal{H}_E^3) = \frac{3\mathcal{H}_q \tilde{h} + (\varepsilon - 1)\mathcal{H}_E}{\varepsilon + 2} + O(\mathcal{H}_E^3), \\ \widetilde{\Phi}_R^\alpha \Big|_{\substack{\tilde{r}=\tilde{h} \\ x=1}} &= \mathcal{H}_q \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{3\mathcal{H}_E \tilde{h}}{\varepsilon + 2} + \frac{2(\varepsilon - 1)\mathcal{H}_q \tilde{h}^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} + O(\mathcal{H}_E^4), \end{aligned} \quad (2.100)$$

имеем

$$\widetilde{W} = 1 + 2 \frac{\mathcal{H}_q^2}{\varepsilon} - \frac{2\mathcal{H}_E^2}{\varepsilon + 2} - \frac{12\mathcal{H}_q \mathcal{H}_E \tilde{h}}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)} + \frac{4\mathcal{H}_q^2 \tilde{h}^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} + O(\mathcal{H}_E^4). \quad (2.101)$$

Заметим, что формулы (2.87) и (2.96), а также (2.92) и (2.100) внешне совпадают, хотя \tilde{h} в них определяются разными формулами (2.86) и (2.95). Выражение (2.93) в этом смысле также совпадает с (2.101), если учесть, что $\tilde{g} \equiv 0$ для равномерно движущейся капли. Анализируя формулы (2.86) и (2.95) для величины \tilde{h} видим, что при $\tilde{m} \equiv 0$ они становятся идентичны, и таким образом достигается полное совпадение результатов для химического потенциала G , работы образования \widetilde{W} и смещения ядра конденсации \tilde{h} в обоих рассматриваемых случаях. Заметим, что выражения для \tilde{h} , задаваемые формулами (2.86) и (2.95), можно получить с помощью формул (2.93) и (2.101), соответственно, находя экстремум работы образования по величине \tilde{h} .

2.6 Влияние массы заряженного ядра на химический потенциал и работу образования

Обратимся сначала к формуле (2.85). Видим, что ускорение капли \tilde{g} будет линейной функцией электрического поля. Записывая эту формулу в размерных переменных, получаем условие равновесия капли (2.33). Вспоминая, что $\tilde{m} = m/M$, $M = \rho^\alpha (4/3)\pi R^3$, получаем связь между электрическим полем E_∞ и размером капли R . В этом случае $\mathcal{H}_E = \mathcal{H}_E(R)$, $\mathcal{H}_q = \mathcal{H}_q(R)$ и $\tilde{m} = \tilde{m}(R)$.

Для того чтобы провести сравнение с полученными ранее результатами, удобно вернуться к размерным переменным. Для смещения ядра h , химического потенциала μ^α и полной работы образования $W = 4\pi\gamma R^2 \widetilde{W} - (\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + W_n$, где μ^β — химический потенциал молекул пара, W_n — работа смачивания ядра конденсации, из (1.28), (2.70), (2.75), (2.86), (2.87), и (2.93) находим

$$h = \frac{3\varepsilon^\beta - \frac{m}{M}(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)}{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(1 + \frac{m}{M})} \frac{R^3 \varepsilon^\alpha E_\infty}{2q}, \quad (2.102)$$

$$\mu^\alpha = \mu_\infty + \frac{2\gamma v^\alpha}{R} - \frac{q^2 v^\alpha}{8\pi R^4} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) - \frac{3E_\infty^2 v^\alpha}{16\pi} \frac{[(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) \frac{m}{M} - \varepsilon^\beta]^2 + 2\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta}{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(1 + \frac{m}{M})^2}, \quad (2.103)$$

$$W = -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + 4\pi\gamma R^2 + \frac{q^2}{2R} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) - \frac{E_\infty^2 R^3}{4} \frac{[(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta) \frac{m}{M} - \varepsilon^\beta]^2 + 2\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta}{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)(1 + \frac{m}{M})^2} + W_n. \quad (2.104)$$

В случае, когда размер ядра конденсации R_n много меньше размера капли R имеем $W_n = -(1/\varepsilon^\beta - 1/\varepsilon^\alpha)(q^2/2R_n)$.

Химический потенциал μ^α отличается от химического потенциала молекулы в капле, поскольку в соотношении (2.104) присутствует явная зависимость от массы M жидкости в капле. При добавлении одной молекулы в каплю из ν молекул вместе с массой M ввиду (2.33) изменяется и g (этую величину можно понимать как ускорение капли). Поэтому при добавлении одной молекулы в каплю следует учсть изменение состояния остальных молекул в капле при изменении g

$$\mu_\nu = \mu^\alpha + \nu \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial \nu} = \mu^\alpha + M \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial M} \quad (2.105)$$

Соответственно из (2.103) и (2.105) получаем (2.58). Заметим, что (2.58) можно получить и прямо из (2.104) используя контрольное термодинамическое соотношение (1.25).

В [13] предполагалось, что ядро находится в центре масс капли, и, следовательно, соотношения (2.103) и (2.104) должны переходить в аналогичные результаты, даваемые формулами (6.6) и (7.10) из [13], только при $h = 0$. Как видим из (2.102), $h = 0$ при $m/M = 3\varepsilon^\beta/(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)$. Если эту связь между массами ядра и капли учсть в (2.103) и (2.104), то формулы (2.103) и (2.104) действительно переходят в формулы (6.6) и (7.10) из [13] в главном порядке по внешнему полю, с учетом соответствующих обозначений. Отметим, что для $m = 0$ величина $h > 0$ и перехода к формулам из [13] нет.

Из соотношения (2.102) вытекает, что в зависимости от знака разности $3\varepsilon^\beta - \frac{m}{M}(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)$ величина смещения h может быть как положительной, так и отрицательной. Это означает, что ядро конденсации может смещаться относительно центра масс жидкости не только в направлении поля (если заряд положительный), но и в противоположном направлении. Так как $M \sim R^3$, то для малых капель будет происходить смещение ядра конденсации назад, тогда как для капель больших размеров оно будет происходить всегда вперед. Это хорошо видно из Рис. 2.11. На Рис. 2.11 также как и на последующих Рис. 2.11–2.14 расчеты относятся к капле воды, причем

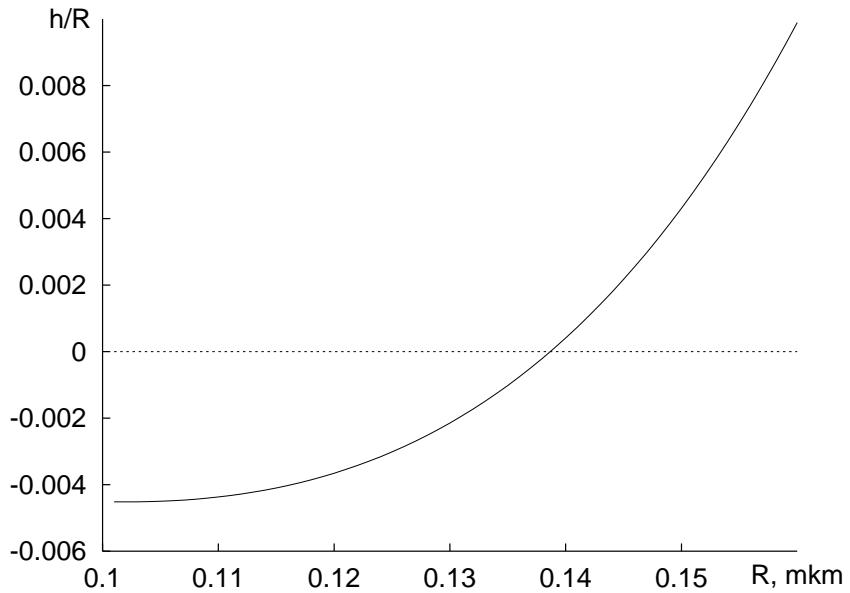


Рис. 2.11: Относительное смещение ядра конденсации в капле воды, в зависимости от размера капли. Масса ядра конденсации $m = 4.2 \cdot 10^{-16}$ г. Полученная аналитически по (2.102) и рассчитанная численная кривые совпадают.

каждому размеру капли соответствуют различные напряженности внешнего электрического поля. При расчетах было положено $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\varepsilon^\alpha = 80$, $\gamma = 70$ мН/м.

Отметим, что для смещения \tilde{h} нельзя ограничиваться только линейным приближением по внешнему полю, поскольку ядро конденсации может подходить к границе капли достаточно близко (см. Рис. 2.12), тем не менее даже в этом случае профиль капли практически не отличается от сферы. На Рис. 2.12 кривые 1 и 2 описывают смещение ядра конденсации относительно центра капли, полученное при численном решении системы с обычной и повышенной точностью соответственно, кривая 3 — аналитическое решение, полученное из (2.102) при учете (2.33), а кривая 4 описывает положение границы капли. Из рисунка видно, что аналитические результаты для описания смещения ядра конденсации можно использовать только для малых ($R \lesssim 0.3$ мкм) капель, в то время как численные результаты применимы при $R \lesssim 1$ мкм. Ввиду условия равновесия (2.33) это будет означать, что аналитическое описание применимо при $E_\infty \lesssim 70$ В/см, а численные результаты при $E_\infty \lesssim 2.5$ кВ/см. Заметим также, что кривая 2 практически ложится на кривую 4, а пересечение кривой 1 и 4, которое могло бы означать возможный вылет ядра конденсации из капли, на самом деле является следствием недостаточной точности проведения вычислений вблизи границы капли.

На Рис. 2.13 изображена зависимость химического потенциала G от размера капли R при $m = 0$, вычисленная численно. Аналитически эта зависимость описывается с помощью формулы (2.87), причем график этой зависимости на Рис. 2.13 в точности совпадает с численным решением. Ана-

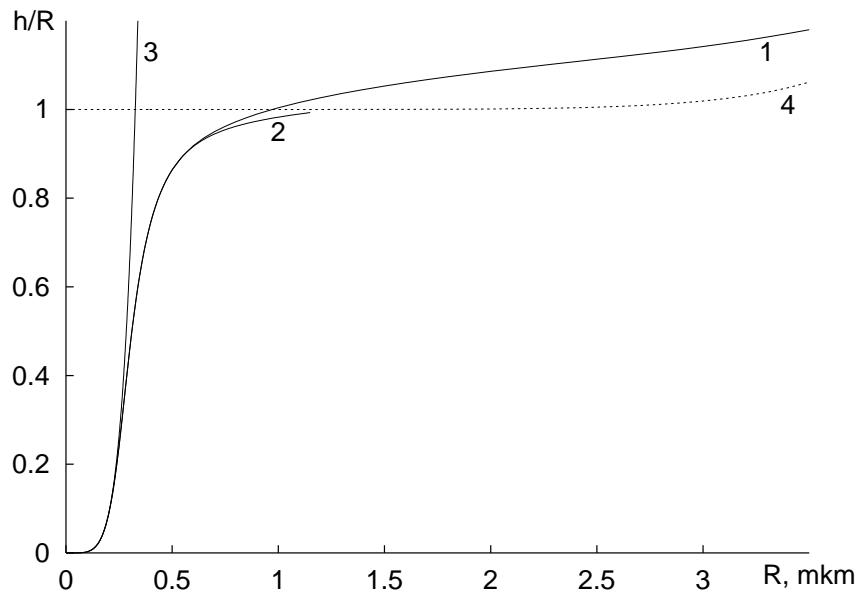


Рис. 2.12: Относительное смещение ядра конденсации в капле воды, в зависимости от размера капли. Масса ядра конденсации $m = 0$. Кривая 1 показывает результат численного решения, кривая 2 иллюстрирует это же смещение при удвоенной точности вычислений, кривая 3 соответствует аналитическому решению (2.102), а кривая 4 описывает положение границы капли по отношению к центру масс жидкости.

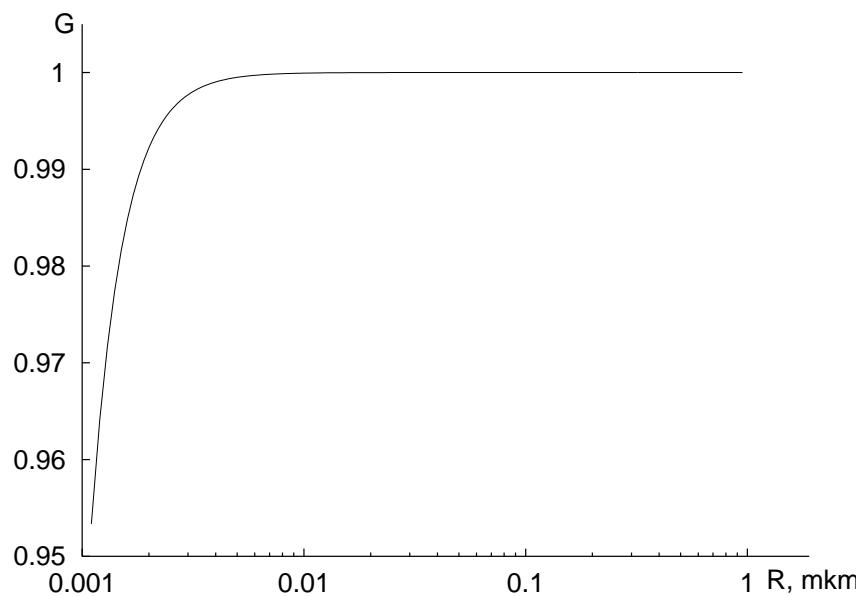


Рис. 2.13: Зависимость безразмерного химического потенциала молекулы в капле воды от размера капли. Аналитическая (2.87) и численная кривые совпадают.

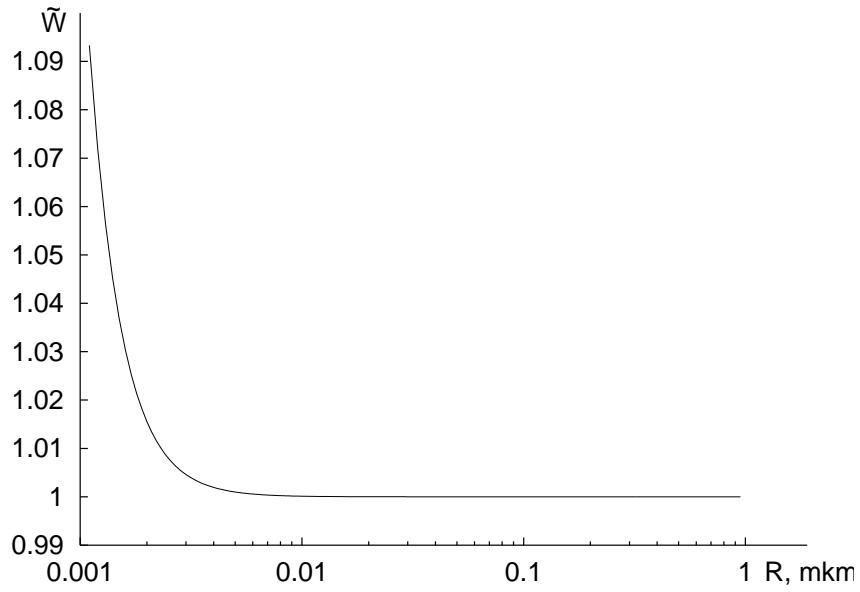


Рис. 2.14: Зависимость безразмерной работы образования капли воды от размера капли. Аналитическая (2.93) и численная кривые совпадают.

лизируя (2.87) и учитывая, что \mathcal{H}_q велико только для малых капель, а \mathcal{H}_E мало на всем диапазоне размеров, получаем, что членами, зависящими от величины внешнего электрического поля, можно пренебречь по сравнению с 1, а член $-\mathcal{H}_q^2/\varepsilon$ — велик только для малых капель и сильно убывает с ростом R (этим объясняется первоначальный рост и затем выход на константу функции $G(R)$). Таким образом, видим, что область применимости (2.87) существенно шире, чем область применимости (2.102).

Обращаясь к результатам для работы \tilde{W} образования капли, приходим к следующим выводам. Как уже отмечалось раньше, \mathcal{H}_q велико только для малых капель, а \mathcal{H}_E мало на всем диапазоне размеров, поэтому в формуле (2.93) останется только постоянный вклад, связанный с образованием поверхности сферической капли, и вклад пропорциональный квадрату заряда ядра конденсации. Относительно последнего можно сказать, что он сильно убывает с ростом R . График соответствующей зависимости, полученной численно при $m = 0$, приведен на Рис. 2.14. Заметим, что и здесь наблюдается полное совпадение аналитических и численных результатов, следовательно применимость формулы (2.93) существенно шире, чем область применимости (2.102).

Согласно (2.88), профиль капли $a(x)$ является симметричной функцией x . Однако решая задачу аналитически до 3-его порядка по \mathcal{H}_E , несложно показать, что профиль капли уже не будет симметричным. На Рис. 2.15(a) и 2.15(b) представлены характерные профили капли в случае очень высоких напряженностей электрического поля, полученные с помощью численного решения системы уравнений. Видим, что профиль капли несимметричен в направлении поля. Для сравнения на рисунках приведена сфера того же

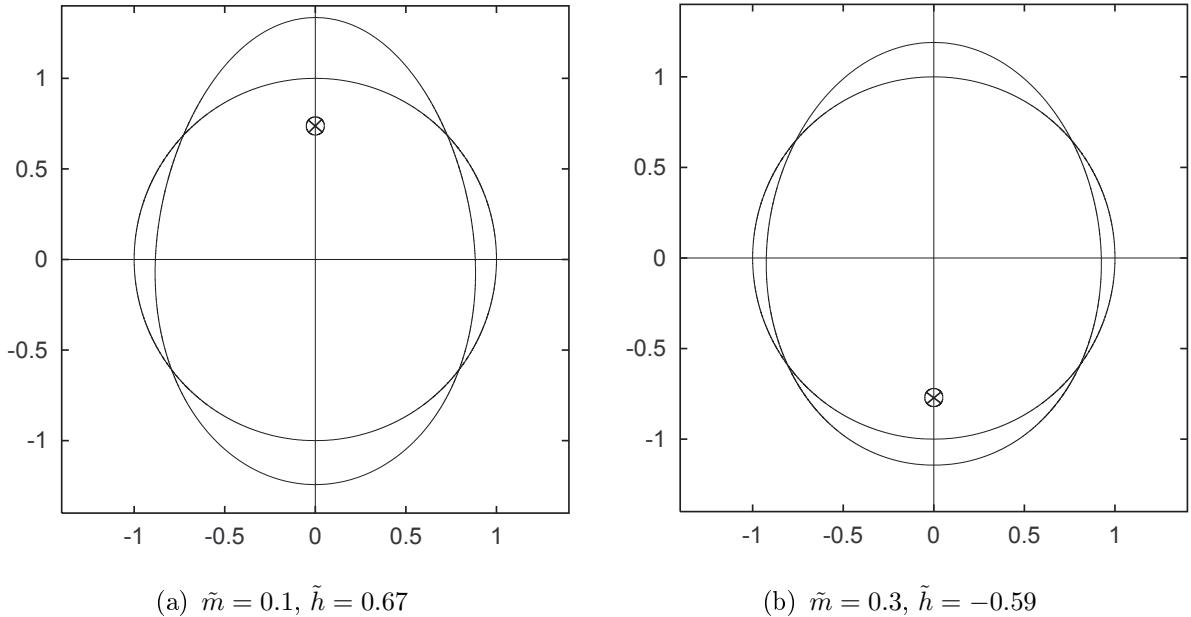


Рис. 2.15: Профили подвешенной капли в сильном электрическом поле ($\mathcal{H}_E = 1.1$, $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$): а — случай малой массы ядра конденсации, б — случай большой массы ядра конденсации. Маленький кружок с крестиком обозначен равновесные положения ядра в капле.

объема.

2.7 Результаты для равномерно движущейся капли

При анализе случая равномерно движущейся капли еще раз заметим, что теперь размер капли R не связан с величиной внешнего поля E_∞ , кроме того, решение не зависит от массы m ядра конденсации. Переходя к размерным переменным, для скорости движения капли u , смещения ядра h , химического потенциала μ^α и полной работы образования капли $W = 4\pi\gamma R^2 \tilde{W} - (\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + W_n$ из (1.28), (2.70), (2.75), (2.94)–(2.96), и (2.101) находим

$$u = \frac{3qE_\infty}{8\sqrt{\pi}\rho_\Gamma v_T R^2}, \quad (2.106)$$

$$h = \frac{3\varepsilon^\alpha \varepsilon^\beta R^3 E_\infty}{2(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)q}, \quad (2.107)$$

$$\mu_\nu = \mu_\infty + \frac{2\gamma v^\alpha}{R} - \frac{q^2 v^\alpha}{8\pi R^4} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) - \frac{3E_\infty^2 v^\alpha \varepsilon^\beta (2\varepsilon^\alpha + \varepsilon^\beta)}{16\pi \varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta}, \quad (2.108)$$

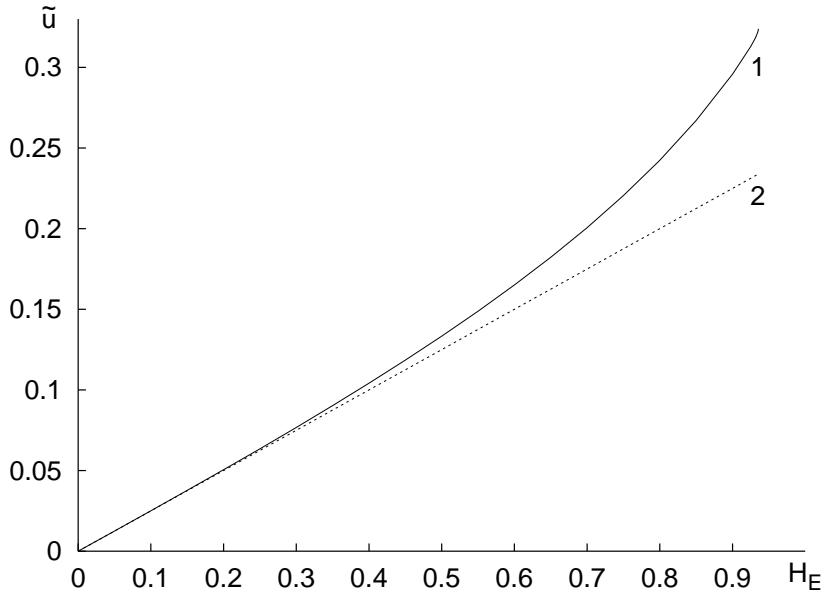


Рис. 2.16: Скорость движения капли \tilde{u} в зависимости от величины внешнего электрического поля \mathcal{H}_E для $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$. Кривая 1 относится к численному решению системы, а кривая 2 иллюстрирует зависимость по формуле (2.94).

$$W = -(\mu^\beta - \mu_\infty)\nu + 4\pi\gamma R^2 + \frac{q^2}{2R} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) - \frac{E_\infty^2 R^3}{4} \frac{\varepsilon^\beta (2\varepsilon^\alpha + \varepsilon^\beta)}{\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta} + W_n. \quad (2.109)$$

В (2.108) учтено, что, в отличие от задачи с подвешенной каплей, в рассматриваемой задаче химических потенциал μ^α совпадает с химическим потенциалом молекул воды в капле.

На Рис. 2.16 представлен график зависимости скорости \tilde{u} движения капли от величины безразмерного внешнего электрического поля \mathcal{H}_E , полученный с помощью численного (кривая 1) решения системы и по формуле (2.94) (кривая 2). Небольшое расхождение кривых 1 и 2 при больших \mathcal{H}_E объясняется, по-видимому, улучшением обтекаемости капли.

На Рис. 2.17 представлен график зависимости относительного смещения \tilde{h} ядра конденсации от величины внешнего электрического поля \mathcal{H}_E (кривая 1). Начальный участок графика хорошо описывается формулой (2.95). Из Рис. 2.17 видно, что аналитические решения (кривая 2) применимо только в слабых электрических полях. Отметим, что в отличие от предыдущего случая ядро конденсации способно смещаться относительно центра масс жидкости только в одном направлении (по полю, если заряд ядра положительный). Заметим также, что в случае больших полей ядро конденсации может подходить вплотную к границе капли.

На Рис. 2.18 и 2.19 представлены зависимости химического потенциала пара G и работы образования капли \widetilde{W} соответственно. Результаты численного расчета представлены на рисунке с помощью кривой 1, а аналитические результаты с помощью кривой 2. Видим, что аналитическая и численная

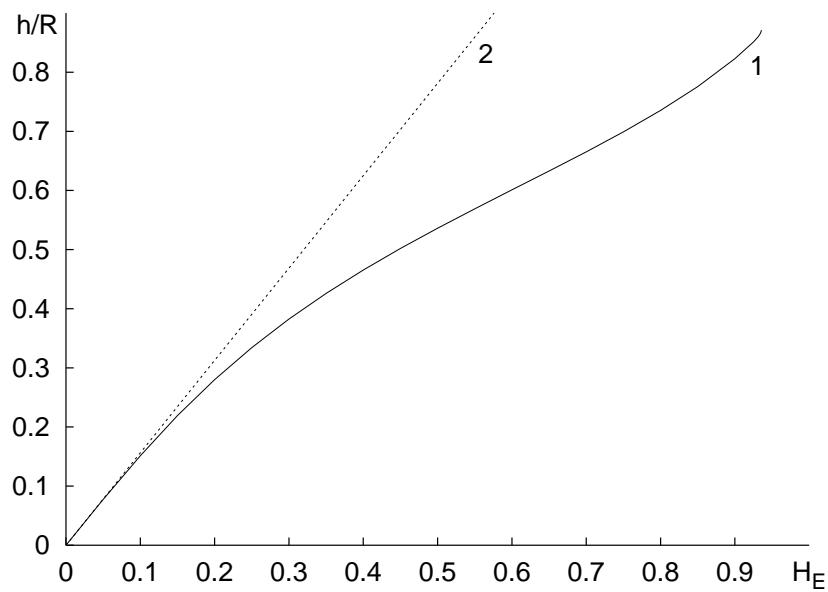


Рис. 2.17: Относительное смещение ядра конденсации \tilde{h} от величины внешнего электрического поля H_E для $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$. Кривая 1 относится к численному решению системы, а кривая 2 иллюстрирует зависимость по формуле (2.95).

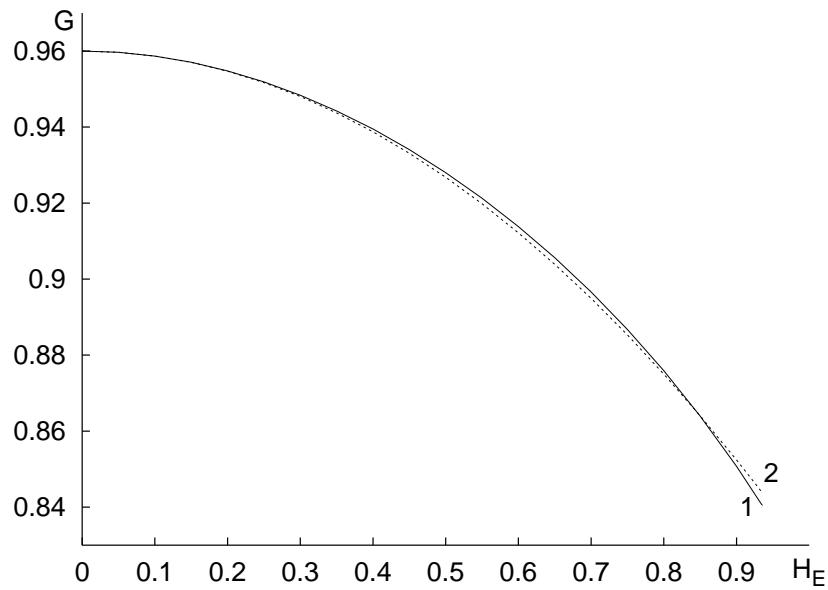


Рис. 2.18: Зависимость безразмерного химического потенциала G от величины внешнего электрического поля H_E для $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$. Кривая 1 относится к численному решению системы, а кривая 2 иллюстрирует зависимость по формуле (2.96).

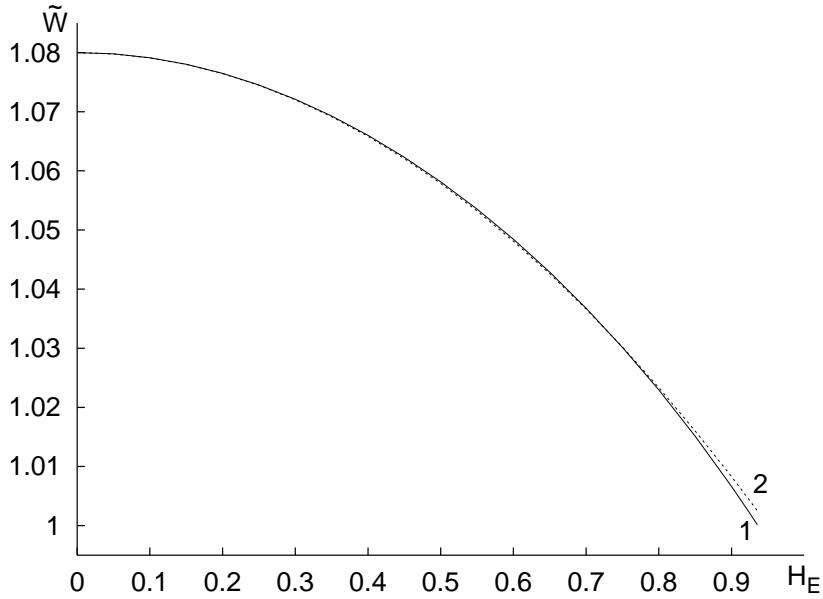


Рис. 2.19: Зависимость безразмерной работы \tilde{W} образования капли от величины внешнего электрического поля \mathcal{H}_E для $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$. Кривая 1 относится к численному решению системы, а кривая 2 иллюстрирует зависимость по формуле (2.101).

кривые практически совпадают. Согласно (2.96) химический потенциал G есть четная функция переменных \mathcal{H}_E и \mathcal{H}_q , которая имеет максимум при $\mathcal{H}_q = 0$, $\mathcal{H}_E = 0$. Таким образом, при увеличении либо \mathcal{H}_q , либо \mathcal{H}_E происходит уменьшение химического потенциала (Рис. 2.18). Из формулы (2.101) видим, что работа образования капли \tilde{W} тоже является четной функцией переменных \mathcal{H}_E и \mathcal{H}_q , причем, увеличение заряда ядра конденсации \mathcal{H}_q приводит к увеличению \tilde{W} (однако полная работа W образования капли при этом уменьшается, это связано с вкладом работы смачивания W_n из формулы (2.109)), а увеличение внешнего поля \mathcal{H}_E приводит к уменьшению \tilde{W} (Рис. 2.19).

На Рис. 2.20 представлен характерный профиль капли в случае большой напряженности внешнего электрического поля ($\mathcal{H}_E = 0.93$, $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$, $\tilde{h} = 0.87$). Видим, что профиль капли несимметричен в направлении поля (для сравнения на рисунке приведена сфера того же объема), что проявляется только в 3-ем порядке разложения профиля капли $a(x)$ по \mathcal{H}_E .

В рамках разработанного в главе 1 алгоритма были проведены исследования для трех случаев: внешнего поля (гомогенная капля во внешнем однородном электрическом поле), внутреннего поля (капля, образованная на ядре конденсации с электрическим диполем) и совместного влияния внешнего и внутреннего полей (капля с заряженным ядром конденсации во внешнем поле). Результаты расчетов представлены соответствующими графическими зависимостями. Для каждого случая было проведено сопоставление

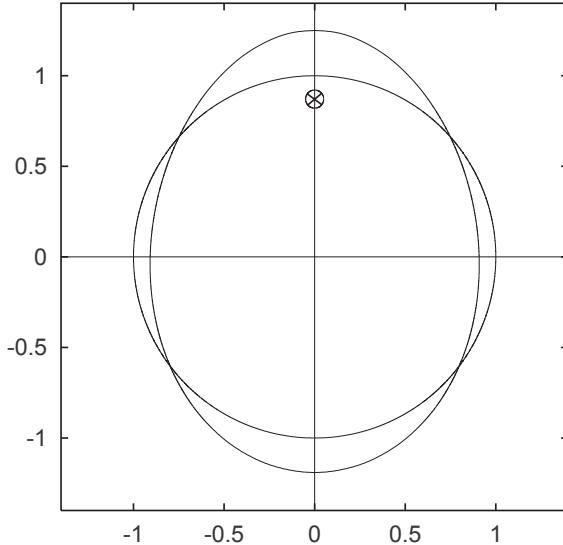


Рис. 2.20: Профиль равномерно движущейся капли в сильном электрическом поле ($\mathcal{H}_E = 0.93$, $\mathcal{H}_q = 1.0$, $\varepsilon = 25$, $\tilde{h} = 0.87$).

результатов численного и аналитического исследований. При этом в первом и третьем случаях обеспечивается хорошее согласие результатов, а во втором случае (капля, образованная на диполе) результаты согласуются только в узкой области, что объясняется использованием в аналитической теории асимптотических разложений.

Профиль капли для первого случая будет выглядеть как вытянутый вдоль поля сфероид. Такое поведение будет наблюдаться вплоть до точки потери устойчивости. Во втором случае профиль капли (для малых дипольных моментов) будет подобен сплюснутому вдоль направления поля сфероиду, а при увеличении поля примет форму яблока.

Для третьего случая показано, что заряженное ядро конденсации под действием внешнего электрического поля сместится из центра масс капли в новое положение равновесия. Это смещение будет существенно влиять на параметры капли, при этом масса ядра конденсации оказывает влияние только на ускоренные капли. За счет такого смещения профиль капли примет грушевидную форму. Кроме того, показано, что совместный эффект внешнего и внутреннего полей не сводится к сумме эффектов от внешнего и внутреннего полей в отдельности.

Глава 3

Расчет профиля и термодинамических характеристик несферических мицелл

3.1 Обобщение капельной модели на несферические молекулярные агрегаты ПАВ в водных растворах

Мицеллы в водных растворах представляют собой устойчивые молекулярные агрегаты, образующиеся из мономеров ПАВ при растворении ПАВ в воде. Мономеры ПАВ обычно содержат гидрофобные углеводородные или фтороуглеродные цепи, состоящие из неполярных молекулярных групп и гидрофильную головную часть, представляющую собой полярную или ионную группу. Изучение термодинамики мицеллообразования по сравнению с теорией нуклеации усложнено тем, что мицеллы не могут рассматриваться как малые части новой зарождающейся фазы. Это вынуждает применять различные модельные представления об их строении. Одной из общеизвестных моделей является предложенная Тенфордом в [14] и развитая в [16–18, 45–49] капельная модель молекулярного агрегата с жидкокристаллическим углеводородным или фтороуглеродным ядром, образованным гидрофобными частями молекул ПАВ.

Рассмотрим несферическую мицеллу, образовавшуюся в водном растворе ПАВ. Для простоты будем считать, что в растворе имеется только одно поверхностно-активное вещество, молекулы которого представляют собой неразветвленную углеводородную цепь с дипольной гидрофильной группой

на конце.

Обозначим через n_C число атомов углерода в углеводородной цепи молекулы ПАВ. Концевая метильная группа имеет объем v_S , а метиленовые группы — объем v_C , соответственно, для полного объема v молекулы ПАВ получаем

$$v = v_S + (n_C - 1)v_C. \quad (3.1)$$

По приведенным в [14] данным, при абсолютной температуре $T = 273 K$ раствора имеем: $v_S \approx 54.3 \text{ \AA}^3$ и $v_C \approx 26.9 \text{ \AA}^3$. Через n обозначим число агрегации, т.е. число мономеров в молекулярном агрегате.

Считая углеводородные цепи молекул ПАВ в мицелле объединенными в жидкокаподобное компактное углеводородное ядро (без пустот), можем рассматривать такой молекулярный агрегат как малую углеводородную каплю, на поверхности которой расположены электрические диполи гидрофильных групп. При малых числах агрегации форма соответствующей мицеллы будет сферической, тогда для радиуса R_m этой сферы получаем

$$R_m = \sqrt[3]{\frac{3nv}{4\pi}}. \quad (3.2)$$

Использование такой модели для сферических мицелл приводит к ограничению на их размер. Обозначим через l_C длину полностью развернутой углеводородной цепи молекулы ПАВ, тогда согласно [14, 45] имеем

$$l_C = (1.5 + 1.265n_C) \text{ \AA}, \quad (3.3)$$

отсюда получаем условие на радиус сферической упаковки

$$R_m \leq l_C. \quad (3.4)$$

Далее, предполагая, что полярные группы на поверхности мицеллы упакованы неплотно, и используя (3.2), (3.3), (3.4), находим число агрегации $n^{(sp)}$, соответствующее предельной сфере с радиусом $R_m = l_C$

$$n^{(sp)} = \frac{4\pi l_C^3}{3v}. \quad (3.5)$$

В дальнейшем будем больше интересоваться тем случаем, когда $n > n^{(sp)}$. В таком случае молекулярный агрегат уже не может сохранять сферическую форму при условии отсутствия пустот и вынужден принимать более сложные конфигурации. Если n ненамного превышает $n^{(sp)}$, то можно ожидать, что профиль такой мицеллы и ее термодинамические характеристики будет незначительно отличаться от сферы и, соответственно, от характеристик сферических мицелл. Однако при заметных отклонениях n от $n^{(sp)}$ отличия должны нарастать.

Для вычисления работы образования молекулярного агрегата, состоящего из n молекул ПАВ, воспользуемся формулой (2.12) из [25]. Обобщая ее на случай несферических агрегатов, имеем

$$W_n = \int_1^n w^{\beta\alpha} dn + \int_S \gamma dS - s_0 \gamma n + k_B T n \ln(c^\alpha / c_1) + W_n^p + W_n^d, \quad (3.6)$$

где $w^{\beta\alpha}$ — работа по переносу молекулы ПАВ из раствора в молекулярный агрегат в отсутствие давления и поверхностного натяжения, γ — поверхностное натяжение углеводородного ядра мицеллы, s_0 — поперечное сечение полярной группы на поверхности ядра мицеллы, c^α и c_1 — концентрации углеводородных хвостов в ядре мицеллы и молекул ПАВ в растворе, соответственно; W_n^p — вклад от взаимодействия полярных групп, а W_n^d — конформационный вклад, связанный с искривлением гидрофобных хвостов молекул ПАВ в мицелле.

Первое и последние два слагаемых в формуле (3.6) прокомментируем подробнее. Для достаточно длинных молекул ПАВ, состоящих из большого числа углеводородных сегментов ($n_C \gg 1$), имеем согласно [18] следующее эмпирическое выражение для работы $w^{\beta\alpha}$:

$$w^{\beta\alpha} = -B n_C, \quad (3.7)$$

где B — положительная константа. Положительность B означает гидрофобность углеводородных групп, поэтому первое слагаемое в (3.6) называют гидрофобным вкладом. По приведенным в [14, 18, 45] эмпириическим сведениям при температуре около 20^0C константа $B \approx 1.4 k_B T$. Заметим также, что согласно (3.7) и (3.6) гидрофобный вклад линеен по n .

Появление конформационного вклада W_n^d в работе образования связано с тем, что молекулы ПАВ при упаковке в мицеллу претерпевают определенную деформацию, и ее конформация в ядре мицеллы в среднем будет отличаться от конформации в бесконечно большой углеводородной фазе. Используя результат, полученный в [17, 49] для сферы, запишем W_n^d в виде

$$W_n^d = k_B T \frac{\pi^2}{80} \frac{AN}{l_C^2} n, \quad (3.8)$$

где N — число жестких сегментов в гидрофобной части молекулы ПАВ, а величина A зависит от формы агрегата и имеет размерность площади. Для сферического агрегата $A = 3R_m^2$, для бесконечного цилиндра $A = 5R_c^2$ (R_c — радиус цилиндра) и, наконец, для бесконечно протяженного слоя $A = 5/2H^2$ (H — толщина слоя). В случае гидрофобных частей, построенных из метиленовых групп, по данным из [49] жесткий сегмент состоит в среднем из 3.6 таких групп, так что $N = n_C/3.6$.

Для ситуаций, когда профиль мицеллы слегка отличается от одной из вышеперечисленных конформаций, соответствующий вклад можно обобщить. Так, например, было сделано в работе [19] для цилиндрического участка гантелеобразной мицеллы. В случае мицелл произвольной формы записать явный вид конформационного вклада нельзя. Оценивая этот вклад для агрегатов сферической, цилиндрической и плоской формы получаем:

$$W_n^d \lesssim k_B T B_A n n_C, \quad (3.9)$$

где $B_A = 0.1$ для сферы, $B_A = 0.17$ для бесконечного цилиндра и $B_A = 0.3$ для бесконечно большого слоя. Сравнивая (3.9) с результатом, полученным из (3.7), видим, что W_n^d мал и им можно пренебречь.

Опишем теперь вклад полярных групп W_n^p . Их сближение в процессе увеличения числа агрегации и упаковки углеводородных хвостов внутрь молекулярного агрегата приводит к их взаимодействию, главный вклад в которое дает взаимное электростатическое отталкивание диполей. Обозначим искомый электрический вклад в работу W_n^p через W_{el} и будем считать, что

$$W_n^p = W_{el}. \quad (3.10)$$

Поскольку образование молекулярных агрегатов в растворе происходит при постоянстве температуры и внешнего давления, то W_{el} представляет собой электрическую энергию Гиббса. Для нахождения W_{el} можно применить формулу (1.5).

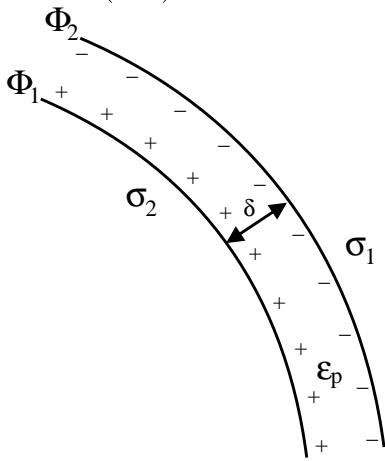


Рис. 3.1: Двойной электрический слой

Будем считать, что дипольные полярные группы, расположенные на поверхности мицеллы, можно рассматривать как двойной электрический слой. Пусть внутренняя поверхность двойного слоя имеет площадь S_1 , электрический потенциал Φ_1 и локальную плотность распределения зарядов σ_1 . Соответствующие величины для внешней поверхности будем обозначать через S_2 , Φ_2 и σ_2 . С учетом этих обозначений работу электрического поля удобнее находить, используя (1.7). Соответственно получаем

$$W_{el} = \frac{1}{2} \int_{S_1} \sigma_1 \Phi_1 dS_1 + \frac{1}{2} \int_{S_2} \sigma_2 \Phi_2 dS_2. \quad (3.11)$$

Вспоминая, что двойной слой образован из диполей и, следовательно, должно выполняться локальное условие баланса зарядов $\sigma_1 dS_1 = -\sigma_2 dS_2$, пере-

пишем (3.11) следующим образом:

$$W_{el} = \frac{1}{2} \int_{S_1} (\Phi_1 - \Phi_2) \sigma_1 dS_1. \quad (3.12)$$

Осталось определить локальную разность потенциалов $\Phi_1 - \Phi_2$. Для этого воспользуемся формулой плоского конденсатора (что возможно, если толщина двойного слоя δ много меньше радиусов кривизны углеводородного ядра), тогда

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\varepsilon_p} \delta, \quad (3.13)$$

где ε_p — диэлектрическая проницаемость внутреннего пространства двойного слоя. Предполагая, что диполи, образующие двойной слой, ориентированы по нормали к поверхности углеводородного ядра, и, следовательно, толщина δ слоя постоянна, представим (3.12) с учетом (3.13) в виде

$$W_{el} = \frac{2\pi}{\varepsilon_p \delta} \int_S \sigma_p^2 dS, \quad (3.14)$$

где $\sigma_p = \sigma_1 \delta$ — плотность распределения дипольного момента по поверхности мицеллы S .

Ранее [16, 17, 19] для описания электрического вклада использовалась формула

$$W_{el} = \int \frac{B_1}{s_1} dn, \quad (3.15)$$

где B_1 — коэффициент пропорциональности, характерный для каждого вещества, а s_1 — площадь углеводородного ядра, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в мицелле. При этом в силу сложности задачи основное внимание уделялось относительно простым случаям. Так, например, в [16, 17] считалось, что полярные группы на поверхности мицеллы упакованы плотно. Это означало, что $s_1 = \text{const}$, и тогда вклад W_{el} оказывался заранее известной линейной функцией числа агрегации n . В [25] исследовались мицеллы простой конфигурации, для которых интеграл (3.15) мог быть вычислен аналитически. Исследование более сложных случаев практически не проводилось.

Используя условие отсутствия пустот несложно показать, что формулы (3.14) и (3.15) эквивалентны. Ввиду удобства, для нахождения W_{el} будем использовать (3.14), полагая при этом, что электрический вклад в работу образования велик, а полярные группы на поверхности мицеллы упакованы неплотно.

3.2 Работа агрегации как функционал профиля мицеллы с учетом дополнительных условий агрегации

Чтобы найти равновесный профиль мицеллы, требуется минимизировать выражение для работы образования W_n . Из соображений удобства будем искать минимум при условии постоянства объема V ядра мицеллы. Считая углеводородное ядро несжимаемым, имеем

$$\int_V dV = nv. \quad (3.16)$$

Это условие автоматически означает, что n тоже постоянно, тогда линейные по n вклады работу образования W_n не будут влиять на равновесный профиль мицеллы. Опуская постоянные при заданном n вклады в выражении (3.6), для изменяющейся части W работы агрегации, которую мы будем минимизировать, имеем

$$W = W_s + W_{el}, \quad (3.17)$$

где $W_s = \int_S \gamma dS$ — работа по созданию поверхности молекулярного агрегата. Видим, что (3.17) по форме совпадает с (1.11), следовательно, методы решения, разработанные в главе 1, будут применимы и здесь.

Для того чтобы найти электрический вклад W_{el} в работу образования мицеллы в соотношении (3.14), требуется определить дипольный момент единицы поверхности σ_p . Для этого рассмотрим мицеллу как замкнутый монослой произвольной формы [15]. Предполагая монослой искривленным не очень сильно, так что толщина l его неполярной части не превосходит главных радиусов кривизны R_1 и R_2 внешней поверхности, можно записать простое геометрическое соотношение между площадью $dS = R_1 R_2 d\theta_1 d\theta_2$ внешней поверхности неполярной части элемента монослоя (θ_1 и θ_2 — элементарные углы в главных сечениях) и объемом dV того же элемента

$$\begin{aligned} dV &= d\theta_1 d\theta_2 \int_0^l (R_1 - N)(R_2 - N) dN = \\ &= d\theta_1 d\theta_2 [R_1 R_2 l - (R_1 + R_2) l^2 / 2 + l^3 / 3], \end{aligned} \quad (3.18)$$

где интегрирование ведется по нормали N к внешней поверхности (см. Рис. 3.2). Выделяя дифференциал площади dS , можем переписать (3.18) в виде

$$\frac{dV}{dS} = l \left[1 - \frac{l}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l^2}{3R_1 R_2} \right]. \quad (3.19)$$

Соотношение (3.19) называют уравнением упаковки. В случае плотной упаковки полярных групп площадь поверхности мицеллы S будет определяться по формуле $S = a_0 n$, тогда

$$\frac{dV}{dS} = \frac{v \, dn}{a_0 \, dn} = \frac{v}{a_0} = \text{const}, \quad (3.20)$$

где dn — количество молекул ПАВ в объеме dV . Из соотношений (3.19), (3.20) и условия $l \leq l_C$ находим условия, при которых упаковка полярных групп на поверхности мицеллы будет неплотной. В случае сферической формы ($R_1 = R_2 \leq l_C$) имеем $a_0 \leq 3v/l_C$, для цилиндрической конфигурации ($R_1 \leq l_C, R_2 = \infty$) получаем $a_0 \leq 2v/l_C$, и, наконец, для плоской конфигурации ($R_1 = R_2 = \infty$) видим $a_0 \leq v/l_C$. Обобщая эти результаты, представим условие неплотной упаковки в виде

$$a_0 \lesssim \frac{v}{l_C}. \quad (3.21)$$

Далее, вспоминая, что $dV = v \, dn$, а полный дипольный момент поверхности, опирающейся на этот же объем, $p \, dn = \sigma_p \, dS$ (где p — дипольный момент одной молекулы ПАВ), получаем

$$\frac{dV}{dS} = \frac{v}{p} \sigma_p. \quad (3.22)$$

Подставляя (3.19) в (3.22), для величины σ_p окончательно получим

$$\sigma_p = \frac{pl}{v} \left[1 - \frac{l}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l^2}{3R_1 R_2} \right]. \quad (3.23)$$

Для мицелл с числом агрегации $n < n^{(sp)}$ толщина монослоя l равна радиусу R_m мицеллы. С ростом числа агрегации l будет расти, а при $n = n^{(sp)}$ монослой достигнет своей максимальной толщины $l = l_C$. Дальнейший рост величины l невозможен, поэтому для мицелл с $n > n^{(sp)}$ будем предполагать, что l будет постоянной величиной по всей поверхности монослоя, равной своему максимальному значению (т.е. $l = l_C$).

Теперь, чтобы записать окончательное выражение для функционала минимизации W , нужно учесть (3.14), (3.23), а также равенство $l = l_C$, которое выполняется для чисел агрегации $n \geq n^{(sp)}$. Тогда из (3.17) получим

$$W = \gamma \int_S \left(1 + \frac{2\pi p^2 l_C^2}{\gamma \delta \varepsilon_p v^2} \left[1 - \frac{l_C}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l_C^2}{3R_1 R_2} \right]^2 \right) dS. \quad (3.24)$$

Для вывода (3.24) были использованы два дополнительных условия: постоянство объема V мицеллы (3.16) и ортогональность диполей к поверхности

молекулярного агрегата, т.е.

$$\int_S \sigma_p dS = np, \quad (3.25)$$

которое с учетом (3.23) и $l = l_C$ может быть переписано в виде

$$\int_S \left[1 - \frac{l_C}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l_C^2}{3R_1 R_2} \right] dS = \frac{nv}{l_C}. \quad (3.26)$$

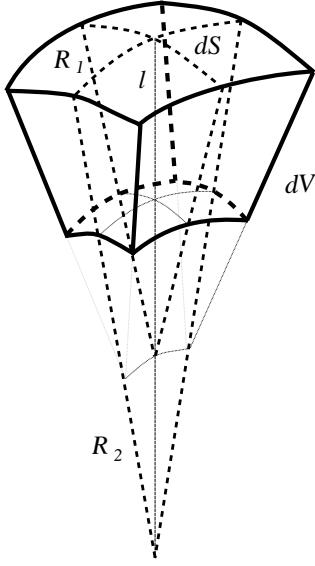


Рис. 3.2: Элемент монослоя толщины l , объема dV , с площадью основания dS . Главные радиусы кривизны R_1 и R_2 выделены жирным шрифтом. Коэффициенты b_1 , b_2 и b_3 были найдены в рамках сферической модели молекулярного агрегата. Записывая их в наших обозначениях, имеем

$$b_1 = \frac{p^2}{3\varepsilon_p \delta} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{v^2}}, \quad b_2 = Bn_C + a_0\gamma + k_B T \ln \frac{c_1}{c_{10}^\alpha}, \quad b_3 = \gamma \sqrt[3]{36\pi v^2}. \quad (3.28)$$

Обозначая через c_{10} концентрацию мономеров в растворе ПАВ, при которой на кривой работы образования W_n из (3.27) возникают минимум и максимум, коэффициент b_2 удобно переписать в виде

$$b_2 = k_B T \ln \frac{c_1}{c_{10}} + \frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3}. \quad (3.29)$$

Очевидно, что при $n = n^{(sp)}$ соотношение для работы агрегации несферического молекулярного агрегата должно переходить в формулу (3.27). Сопоставляя (3.27) с (3.17) видим, что переход от урезанного функционала W к полной работе агрегации W_n может быть произведен по формуле

$$W_n = W - b_2 n. \quad (3.30)$$

3.3 Уравнения на равновесный профиль поверхности мицеллы

Для решения задачи о нахождении профиля, обеспечивающего минимум работы агрегации, перейдем в сферическую систему координат с началом в центре масс мицеллы. Выберем направление азимутальной оси совпадающим с осью симметрии мицеллы, а вместо азимутального угла θ будем использовать переменную $x \equiv \cos \theta$.

Обозначим через $a(x)$ профиль мицеллы и определим безразмерные квадрат дипольного момента κ , объем \mathbb{V} , профиль мицеллы $\tilde{a}(x)$, радиусы кривизны $\tilde{R}_{1,2}$ и работу образования \widetilde{W} с помощью соотношений

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{2\pi p^2 l_{\text{C}}^2}{\gamma \delta \varepsilon_p v^2}, & \mathbb{V} &= \frac{3nv}{4\pi l_{\text{C}}^3}, \\ \tilde{a}(x) &= \frac{a(x)}{l_{\text{C}}}, & \tilde{R}_{1,2} &= \frac{R_{1,2}}{l_{\text{C}}}, & \widetilde{W} &= \frac{W}{4\pi \gamma l_{\text{C}}^2}.\end{aligned}\quad (3.31)$$

Используя эти определения и учитывая симметрию профиля $a(x) = a(-x)$, перепишем функционал (3.24) и добавочные условия (3.16), (3.26) в виде

$$\begin{aligned}\widetilde{W} &= \int_0^1 \left(1 + \kappa \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tilde{R}_1} + \frac{1}{\tilde{R}_2} \right) + \frac{1}{3\tilde{R}_1\tilde{R}_2} \right]^2 \right) \times \\ &\quad \times \tilde{a} \sqrt{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2} dx,\end{aligned}\quad (3.32)$$

$$\int_0^1 \tilde{a}^3 dx = \mathbb{V}, \quad (3.33)$$

$$\int_0^1 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tilde{R}_1} + \frac{1}{\tilde{R}_2} \right) + \frac{1}{3\tilde{R}_1\tilde{R}_2} \right] \tilde{a} \sqrt{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2} dx = \frac{\mathbb{V}}{3}, \quad (3.34)$$

где $\tilde{R}_{1,2}$ — главные радиусы кривизны, определяемые в выбранной системе координат с помощью соотношений

$$\begin{aligned}\tilde{R}_1 &= \frac{[\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2]^{3/2}}{\tilde{a}(\tilde{a} + x\tilde{a}_x) + (1-x^2)(2\tilde{a}_x^2 - \tilde{a}\tilde{a}_{xx})}, \\ \tilde{R}_2 &= \frac{\tilde{a}\sqrt{\tilde{a}^2 + (1-x^2)\tilde{a}_x^2}}{\tilde{a} + x\tilde{a}_x}.\end{aligned}\quad (3.35)$$

Эти соотношения были взяты из [50] и переписаны в наших обозначениях. Такое же определение радиусов кривизны было использовано и в задаче о капле.

Видим, что решение задачи минимизации \widetilde{W} будет зависеть от двух параметров: κ и \mathbb{V} . Легко заметить, что при $\mathbb{V} = 1$ существует тривиальное

решение $\tilde{a}(x) = 1$. Это решение соответствует критической сфере, т.е. сфере с радиусом $R_m = l_C$. Из соображений непрерывности перехода сферических мицелл в мицеллы более сложной формы следует, что обратный переход тоже должен быть непрерывным.

Представим профиль мицеллы $\tilde{a}(x)$ в виде бесконечного степенного ряда. С учетом симметрии имеем

$$\tilde{a}(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \tilde{a}_i x^{2i}. \quad (3.36)$$

Подстановка этого выражения в (3.32)–(3.35) сводит задачу минимизации функционала $\widetilde{W}[\tilde{a}(x); \kappa, \mathbb{V}]$ к задаче о минимизации соответствующей ему функции $\widetilde{W}(\tilde{a}_0, \tilde{a}_1, \dots; \kappa, \mathbb{V})$. Полагаем ряд (3.36) сходящимся, а вклад от старших степеней незначительным, оборвем (3.36) на некотором $i = N$. Иными словами, будем считать, что $\tilde{a}_i = 0$, если $i \geq N$. С формальной точки зрения, такую операцию можно рассматривать как параметризацию профиля $\tilde{a}(x)$ с помощью конечного числа параметров $\tilde{a}_0, \tilde{a}_1, \dots, \tilde{a}_{N-1}$. Таким образом, задача свелась к задаче о минимизации функции $\widetilde{W}(\tilde{a}_0, \dots, \tilde{a}_{N-1}; \kappa, \mathbb{V})$ при наличии двух добавочных условий. Неизвестными величинами теперь являются $\tilde{a}_0, \dots, \tilde{a}_{N-1}$, величины κ и \mathbb{V} выступают в роли дополнительных параметров, а параметр N контролирует точность приближения.

Численные методы решения задач такого рода были подробно разобраны в параграфе 1.4. Осталось решить вопрос о начальном приближении. Тщательный анализ задачи показывает, что использовать решение $\tilde{a}(x) = 1$ в качестве стартового решения для численной схемы в данном случае нельзя. Причин для этого несколько. Во-первых, при $\mathbb{V} \rightarrow 1 + 0$ уравнения (3.33) и (3.34) становятся практически линейно зависимыми. В частности, это означает невозможность построения решения путем разложения в ряд по малому параметру, характеризующему степень отклонения от сферы. Во-вторых, как это будет показано в дальнейшем, в окрестности $\mathbb{V} = 1$ существует два различных типа решения. При $\mathbb{V} \rightarrow 1 + 0$ оба этих решения стремятся к сфере. Это приводит к неустойчивости в работе численного метода в указанной окрестности, и, как следствие, предельный переход $\mathbb{V} \rightarrow 1 + 0$ практически не осуществим.

Для решения указанной проблемы было сделано следующее. В качестве одного из начальных приближений была использована слегка сплюснутая с полюсами сфера объема $\mathbb{V} \sim 1.1$. Это приближение (после его уточнения) было использовано в качестве стартового для нахождения глобуллярных мицелл. Под такими мицеллами будем понимать агрегаты, форма которых напоминает сплюснутую с полюсами сферу, а при увеличении размера переходит в диск. При рассмотрении решений другого типа оказалось удобнее стартовать со стороны больших размеров, при этом в качестве началь-

ного приближения был использован цилиндр довольно большого объема $V \sim 4 \div 5$ с радиусом поперечного сечения $\tilde{R} = 1$ и полусферическими концами. Это приближение (после его уточнения) было использовано в качестве стартового для нахождения цилиндрических мицелл. Под такими мицеллами будем понимать вытянутые цилиндрические агрегаты с закругленными концами, часто их называют называют сфероцилиндрами. Далее, для нахождения зависимости работы образования мицеллы как функции числа агрегации, в качестве стартовых приближений использовались решения, полученные на предыдущем шаге итерационного процесса.

Переход глобулярных мицелл в дисковые требует некоторых пояснений. Ранее в [16] было показано, что в случае плотной упаковки глобулярные мицеллы должны переходить в тороидальные. В качестве профиля мицеллы рассматривалась фигура, полученная путем вращения эллипса относительно оси, параллельной оси его симметрии. Для нахождения параметров эллипса авторы использовали условия постоянства объема, площади поверхности мицеллы, а также условие упаковки, которое применялось только к точкам максимальной кривизны профиля. Главным недостатком этой модели является негладкость профиля на полюсах и несоблюдение условий упаковки. Именно это и приводит к переходу глобулярных мицелл в тороидальные.

3.4 Зависимость равновесных характеристик глобулярных и цилиндрических мицелл от числа агрегации и концентрации раствора

При проведении численных расчетов использовались два набора исходных параметров модели. Эти наборы отличались друг от друга только дипольным моментом p головной группы молекул ПАВ. Полученные результаты сравнивались с аналогичными результатами для модели условно сферического агрегата [25]. Под моделью условно сферического агрегата будем понимать молекулярный агрегат, в котором l_C может неограниченно растягиваться. Для такого агрегата условия упаковки теряют смысл, и поэтому форма агрегата будет сферической при любом числе агрегации. В такой ситуации работа агрегации определяется по формуле (3.27), причем из термодинамического смысла величины W_n как минимальной работы и неприменимости условий упаковки к модели условно сферического агрегата следует

$$W_n^{(sp)} \leq \min(W_n^{(glob)}, W_n^{(cyl)}), \quad (3.37)$$

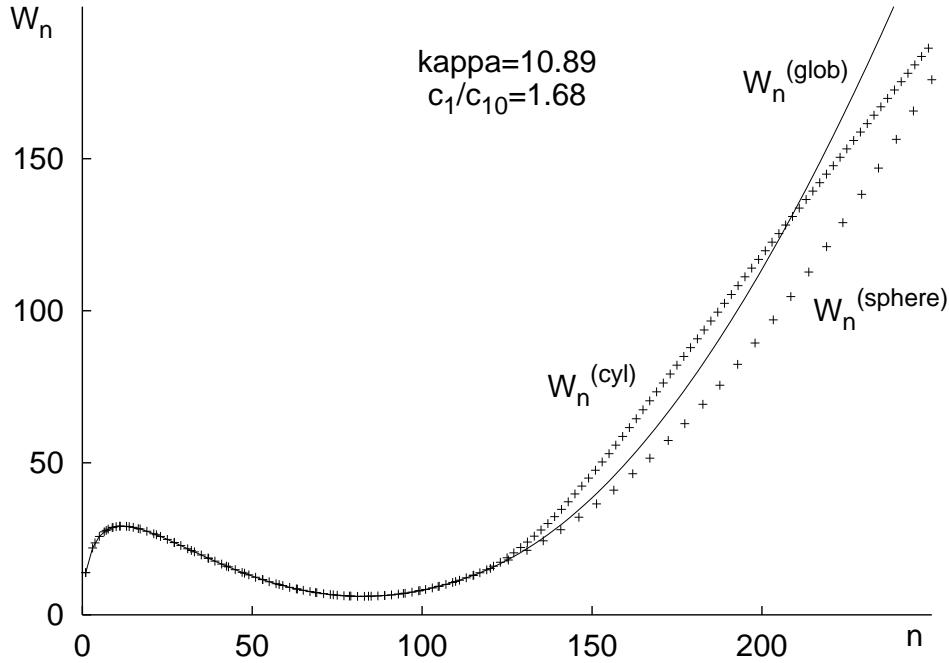


Рис. 3.3: Работа образования глобул, сфераоцилиндров и сферических агрегатов как функция числа агрегации при $\kappa = 10.89$, $c_1/c_{10} = 1.68$.

где $W_n^{(sp)}$, $W_n^{(glob)}$, $W_n^{(cyl)}$ — работы образования условно сферического, глобулярного и цилиндрического агрегата соответственно. Здесь и далее в этом параграфе верхними индексами (*glob*), (*cyl*) и (*sp*) отмечаются величины, относящиеся соответственно к глобулярным, цилиндрическим и условно сферическим агрегатам, а нижние индексы 1 и 2 используются для обозначения величин, относящихся к различным значениям величины дипольного момента p .

Для начала рассмотрим ситуацию, исследованную в [25]. В этом случае имеем следующий набор исходных параметров модели:

$$\begin{aligned} n_C &= 18, \quad \varepsilon_p = 30, \quad \gamma = 30 \text{ мН/м}, \\ p_1 &= 14.42 \text{ Дб}, \quad \delta = 3 \text{ \AA}, \quad T = 293 \text{ K}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

При таком выборе параметров получаем

$$n^{(sp)} = 117, \quad \kappa_1 = 10.89. \quad (3.39)$$

Соответственно, при $n < 117$ воспользуемся формулой (3.27), а при $n > 117$ будем решать задачу численно. Проводя оценку электрического вклада на примере сферической мицеллы радиуса $R_m = l_C$, видим, что $W_s < W_{el}$. Это означает, что электрический вклад в работу образования велик и пренебречь им нельзя.

Результаты, соответствующие этому случаю, представлены на Рис. 3.3. По вертикальной оси отложена выраженная в единицах $k_B T$ работа образования мицеллы. Сразу замечаем выполнение неравенства (3.37). Да-

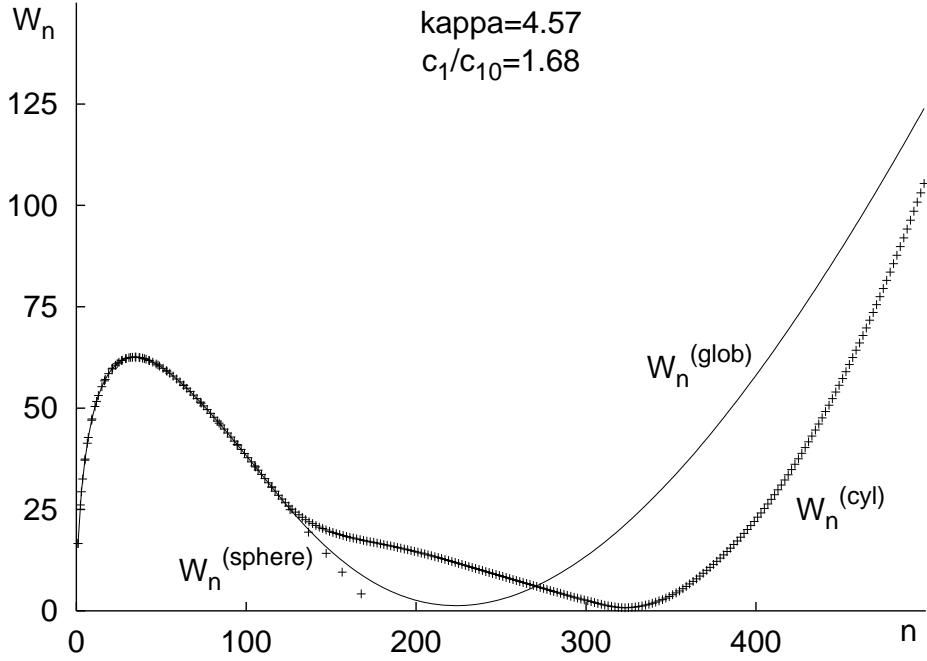


Рис. 3.4: Работа образования глобул, сферацилиндров и сферических агрегатов как функция числа агрегации при $\kappa = 4.57$, $c_1/c_{10} = 1.68$. Резкий рост величины $W_n^{(cyl)}$ при $n \gtrsim 300$ объясняется недостаточной точностью вычислений.

лее, сравнивая $W_n^{(glob)}$ и $W_n^{(cyl)}$ обнаруживаем, что при числах агрегации $117 < n \lesssim 210$ выгоднее формирование глобул, а в области $n \gtrsim 210$ предпочтительнее образование сферацилиндров. Это отражает тот экспериментальный факт, что среди мицелл малого размера преобладают глобулы, а с ростом числа агрегации начинают преобладать сферацилиндры. В заключение отметим, что при $n \rightarrow n^{(sp)} + 0$ все кривые сливаются в одну, т.е. как глобулы, так и сферацилиндры стремятся к сферической форме.

В примере, приведенном на Рис. 3.3, максимум и минимум работы образования лежат в области $n < n^{(sp)}$. Следовательно, мицеллы с $n > n^{(sp)}$ практически не влияют на характер прямых и обратных переходов агрегатов через максимум работы агрегации, поэтому интересно рассмотреть случай, в котором минимум работы образования заведомо расположен в области $n > n^{(sp)}$. Выбирая дипольный момент p_2 таким образом, что точка перегиба функции (3.27) практически совпадает с $n^{(sp)}$, имеем

$$p_2 = 9.34 \text{ ДБ}, \quad \kappa_2 = 4.57, \quad (3.40)$$

причем величина $n^{(sp)}$ остается прежней ($n^{(sp)} = 117$). Проводя оценку электрического вклада на примере сферической мицеллы радиуса $R_m = l_C$ видим, что $W_{el} \approx (1/2)W_s$, следовательно, электрический вклад в работу образования мицеллы снова не мал.

Результаты, соответствующие этому случаю, представлены на Рис. 3.4 и 3.5. По вертикальной оси отложена выраженная в единицах $k_B T$ работа об-

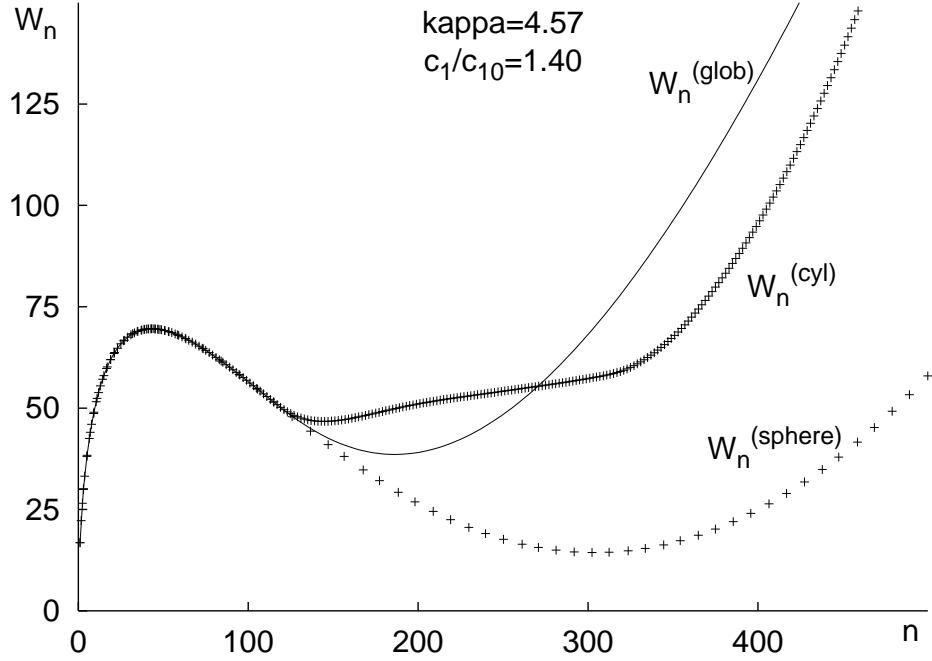


Рис. 3.5: Работа образования глобул, сфера-цилиндров и сферических агрегатов как функция числа агрегации при $\kappa = 4.57$, $c_1/c_{10} = 1.40$. Резкий рост величины $W_n^{(cyl)}$ при $n \gtrsim 300$ объясняется недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки.

разования мицеллы. Видим, что в области $n > n^{(sp)}$ результаты, полученные аналитически для условно сферического агрегата, очень сильно расходятся с результатами численного расчета. Такое расхождение результатов не удивительно, т.к. модель условно сферического агрегата не учитывает условий упаковки. При этом неравенство (3.37) по-прежнему выполняется. Кроме того отметим, что при $n \rightarrow n^{(sp)} + 0$ все кривые сливаются в одну, т.е. как глобулы, так и сфера-цилиндры стремятся к сферической форме.

Сравнивая $W_n^{(glob)}$ и $W_n^{(cyl)}$, в очередной раз отмечаем, что среди мицелл малого размера преобладают глобулы, а с ростом числа агрегации начинают преобладать сфера-цилиндры. Это связано с тем, что в области $n^{(sp)} < n \lesssim 260$ работа образования глобул меньше работы образования сфера-цилиндров, а в области $n \gtrsim 260$ — наоборот, больше. Заметим, что положение точки перехода глобулы–сфера-цилиндры не зависит от начальной концентрации c_1 мономеров ПАВ.

Сравнивая $W_n^{(glob)}$ и $W_n^{(sp)}$, видим, что учет фактора упаковки привел к существенному изменению положения точки минимума и глубины потенциальной ямы. С кривой $W_n^{(cyl)}$ дело обстоит сложнее. Как будет показано в дальнейшем, линейный участок этой кривой соответствует выходу на асимптотику, а резкий рост при $n \gtrsim 300$ связан с образованием пустот внутри агрегата. Такое поведение, по-видимому, объясняется недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки. На Рис. 3.4

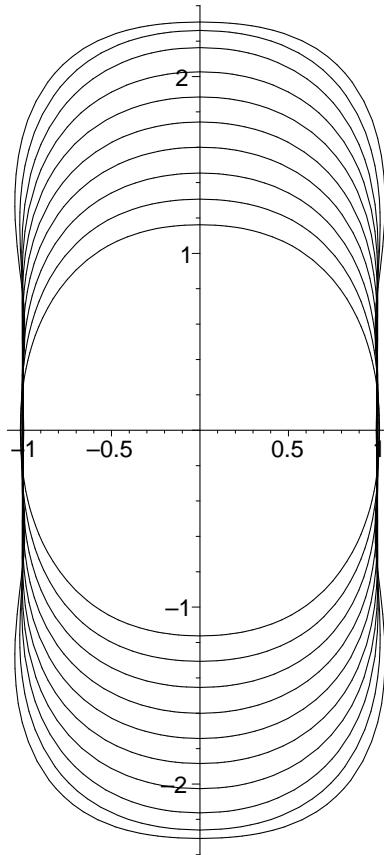


Рис. 3.6: Профили сфероцилиндра для чисел агрегации $n = 150 + 25m$, $m = 0..9$.

и 3.5 представлены случаи отсутствия и наличия минимума соответственно.

На Рис. 3.6 и 3.7 представлены характерные профили сфероцилиндров и глобул для различных чисел агрегации. Как и следовало ожидать, сфероцилиндры имеют тенденцию к вытягиванию в бесконечный цилиндр, а глобулы стремятся перейти в дисковые мицеллы или протяженные бислои. Это позволяет найти асимптотику работы образования для них. Для глобу-

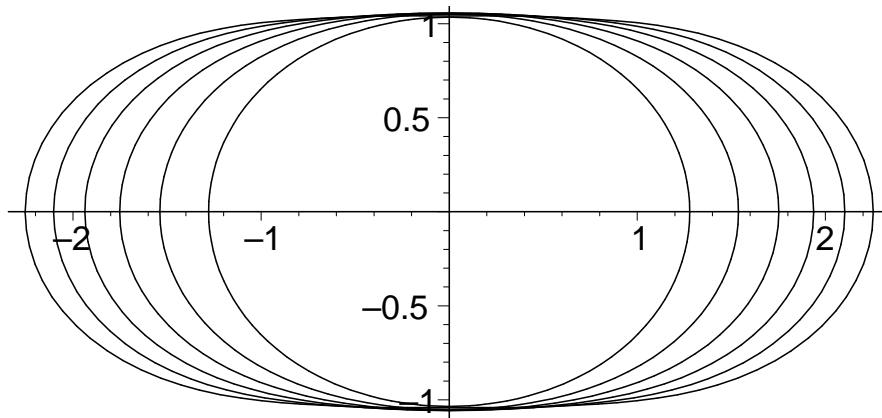


Рис. 3.7: Профили глобул для чисел агрегации $n = 200 + 100m$, $m = 0..5$.

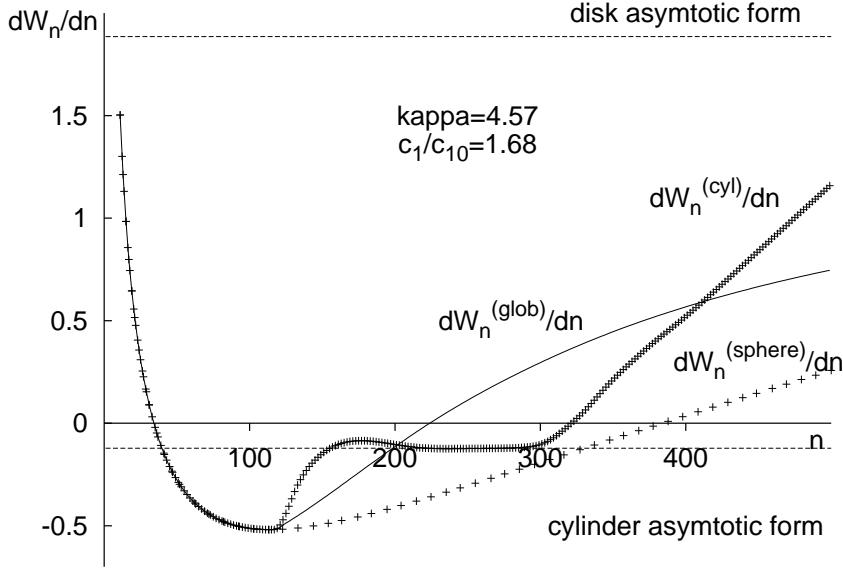


Рис. 3.8: Производная работы образования глобул, сфераоцилиндров и сферических агрегатов по числу частиц как функция числа агрегации при $\kappa = 4.57$, $c_1/c_{10} = 1.68$. Горизонтальные линии, расположенные выше и ниже нуля, являются асимптотиками глобул и сфераоцилиндров соответственно. Резкий рост величины $dW_n^{(cyl)}/dn$ при $n \gtrsim 300$ объясняется недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки.

лы, соответственно, получаем

$$W_{n,asympt}^{(glob)} = \left[\frac{\gamma v}{l_C} (1 + \kappa) - b_2 \right] n, \quad (3.41)$$

а для сфераоцилиндра —

$$W_{n,asympt}^{(cyl)} = \left[\frac{2\gamma v}{l_C} \left(1 + \frac{\kappa}{4} \right) - b_2 \right] n. \quad (3.42)$$

Анализируя (3.41) и (3.42) видим, что при $\kappa < 2$ для больших чисел агрегации глобулярная форма мицеллы выгодней чем цилиндрическая, а при $\kappa > 2$ — наоборот. Это означает, что электрический вклад существенно влияет на процессы мицеллообразования, и поэтому пренебрегать им нельзя. Особенно велико это влияние при $\kappa > 2$. Ранее роль сильных электрических вкладов не была исследована.

На Рис. 3.8 представлены производные работы образования глобул, сфераоцилиндров и условно сферических агрегатов по числу частиц как функции числа агрегации. Видим, что $dW_n^{(cyl)}/dn$ проходит через максимум и ложится на свою асимптотику сверху. Наличие максимума на этой кривой означает возможность появления второй ККМ. Резкий рост $dW_n^{(cyl)}/dn$ при $n \gtrsim 300$ объясняется недостаточной точностью вычислений и поэтому его следует игнорировать. Из рисунка ясно, что глобулы еще не успевают выйти на свою асимптотику, а кривая $dW_n^{(sp)}/dn$ приведена просто для сравнения.

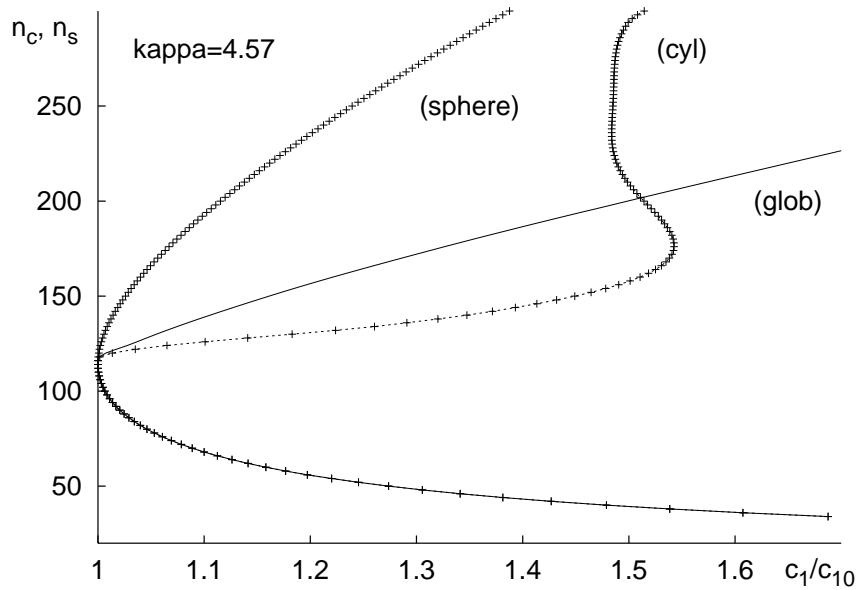


Рис. 3.9: Точки экстремума работы образования глобулы, сфeroцилиндра и сферического агрегата как функции концентрации мономеров ПАВ при $\kappa = 4.57$. Нижняя ветвь кривых соответствует максимуму, а верхняя минимуму. Особенность поведения кривой (cyl) отражает появление второго максимума.

На Рис. 3.9 представлены экстремумы работы образования глобулы, сфeroцилиндра и сферического агрегата как функции концентрации мономеров ПАВ. Нижняя ветвь кривых соответствует максимуму, а верхняя минимуму. Используя этот график можем найти размеры критического (n_c) и стабильного (n_s) зародышей. Эти характеристики играют важную роль в теории мицеллообразования. В очередной раз отмечаем, что условно сферическая модель плохо подходит для описания закритических мицелл.

На Рис. 3.10 представлены высоты потенциального горба W_c и глубины потенциальной ямы W_s работы образования глобулы, сфeroцилиндра и сферического агрегата как функции концентрации мономеров ПАВ. Верхняя ветвь каждой кривой соответствует максимуму, а нижняя минимуму (причем верхние ветви всех кривых совпадают). Видим, что отличие результатов для условно сферической модели уже не столь принципиально.

3.5 Условия для существования второго максимума работы агрегации и вторая критическая концентрация мицеллообразования

Как видно из Рис. 3.8 и формулы (3.29), кривая $W_n^{(cyl)}$ при некоторых начальных параметрах может иметь второй максимум. Для этого требуется, чтобы угол наклона асимптотики сфeroцилиндров (3.42) слабо отличался от нуля. Это может быть достигнуто за счет изменения начальной кон-

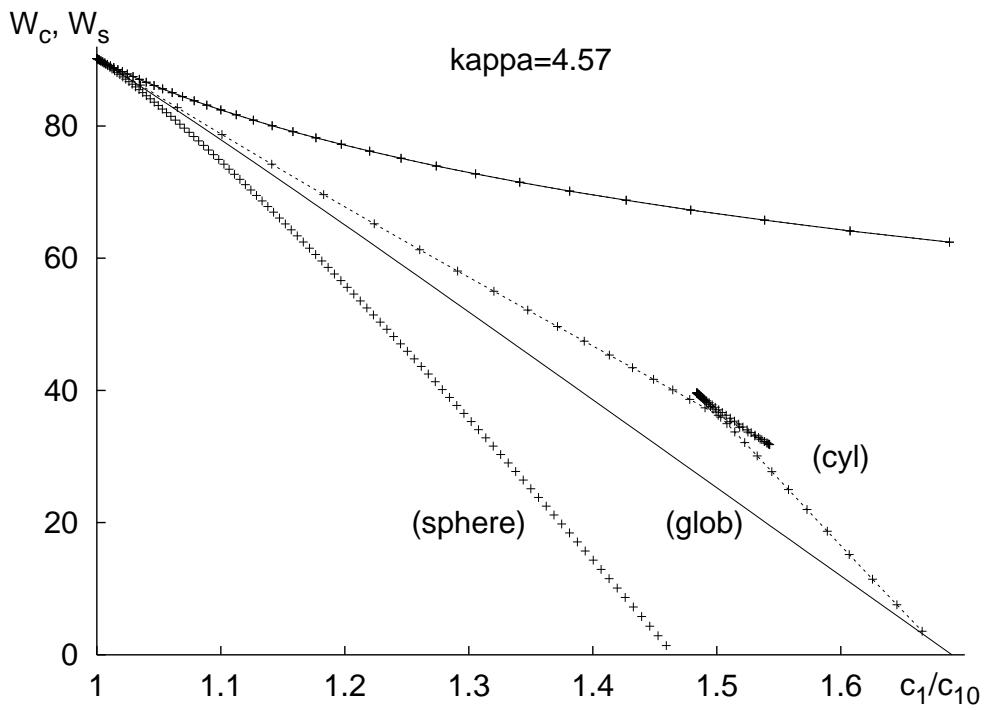


Рис. 3.10: Высоты потенциального горба W_c и глубины потенциальной ямы W_s работы образования глобулы, сферацилindera и сферического агрегата как функции концентрации мономеров ПАВ при $\kappa = 4.57$. Верхняя ветвь кривых соответствует максимуму, а нижняя минимуму. Особенности поведения кривой (сул) отражают появление второго максимума.

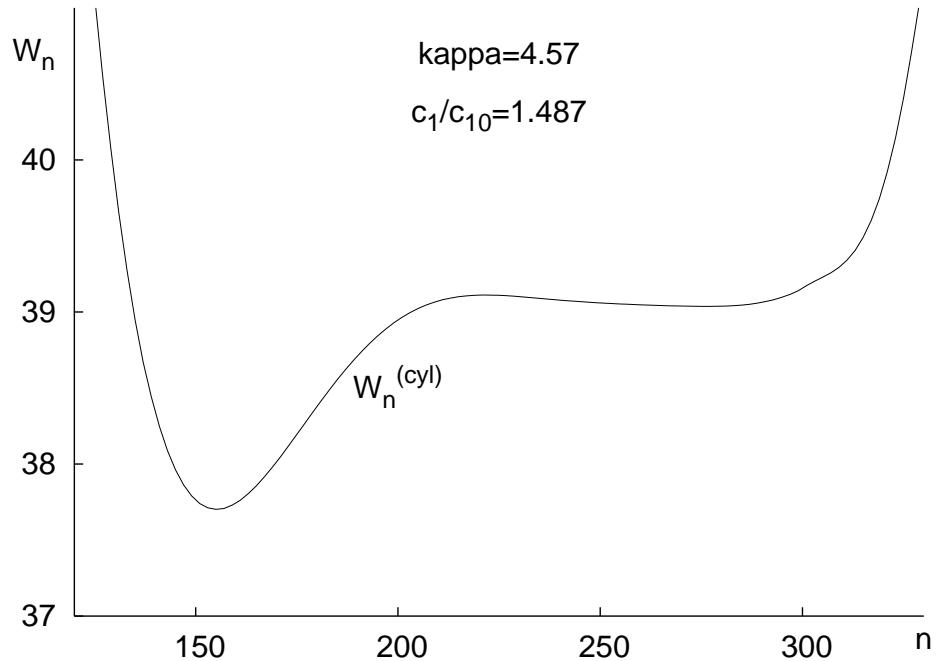


Рис. 3.11: Работа образования сферацилindera как функция числа агрегации при $\kappa = 4.57$, $c_1/c_{10} = 1.487$. Функция имеет локальный максимум при $n \approx 220$, свидетельствующий о появлении второй ККМ. Резкий рост величины $W_n^{(cyl)}$ при $n \gtrsim 300$ объясняется недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки.

центрации мономеров c_1 . Один из таких случаев представлен на Рис. 3.11. На графике подробно показан «линейный» участок функции $W_n^{(cyl)}$. Видим, что на графике имеются вторые максимум и минимум. Обращаясь теперь к Рис. 3.9 и 3.10, понимаем, что особенности поведения кривых для сфероцилиндров (дополнительный изгиб Рис. 3.9 и дополнительный излом на Рис. 3.10) объясняются появлением на кривой работы образования второго максимума и второго минимума.

Наличие второго максимума на кривой работы образования часто связывают с появлением в растворах таких ПАВ второй критической концентрации мицеллообразования [19, 51]. Первую ККМ обычно определяют как концентрацию ПАВ в растворе, при которой количество вещества в мицеллярной фазе (как правило это сферические мицеллы, реже глобулы) составляет заметную часть (около 10%) от общего количества ПАВ. По аналогии с этим определением можно ввести вторую ККМ, при которой около 10% от общего количества ПАВ скапливается в цилиндрических мицеллах. В соответствии с [51] такое явление будет наблюдаться, если кривая работы образования сфероцилиндров имеет второй максимум, второй минимум и положительную асимптотику (3.42). Последнее ограничение требуется для того, чтобы накапливание вещества в очень больших мицеллах было невыгодно.

Найдем теперь условия, при которых может существовать вторая ККМ. Подставляя (3.28) в (3.29) и учитывая определение величины κ из (3.31) перепишем (3.42) в виде

$$W_{n,asympt}^{(cyl)} = \left[\frac{\gamma v}{l_C} \left(2 + \frac{\kappa}{2} - \frac{4}{3}\sqrt{2\kappa} \right) - k_B T \ln \frac{c_1}{c_{10}} \right] n. \quad (3.43)$$

Теперь учитывая, что коэффициент пропорциональности в (3.43) должен быть больше нуля, а начальная концентрация мономеров $c_1 < 2c_{10}$, получаем неравенство на возможные значения величины κ . С учетом величин γ , n_C и T из (3.38), получим $1.5 \lesssim \kappa \lesssim 6.5$. Это неравенство ограничивает возможные значения величины κ , при которых работа образования может иметь второй максимум, минимум и положительную асимптотику на бесконечности. Осталось найти ограничения на концентрацию мономеров. Это можно сделать изучая график производной работы образования. Например, при $\kappa = 4.57$ указанные условия будут выполняться, если $1.484 \leq c_1/c_{10} \leq 1.487$.

Удовлетворяющий этим условиям случай изображен на Рис. 3.12. Для удобства на рисунке представлена производная работы образования как функция числа агрегации, при $\kappa = 4.57$ и $c_1/c_{10} = 1.485$. Изображенный участок соответствует «линейному» участку работы образования сфероцилиндров. Видим, что функция дважды пересекает ось абсцисс. Первое пересечение отвечает положению второго максимума, а второе — положению

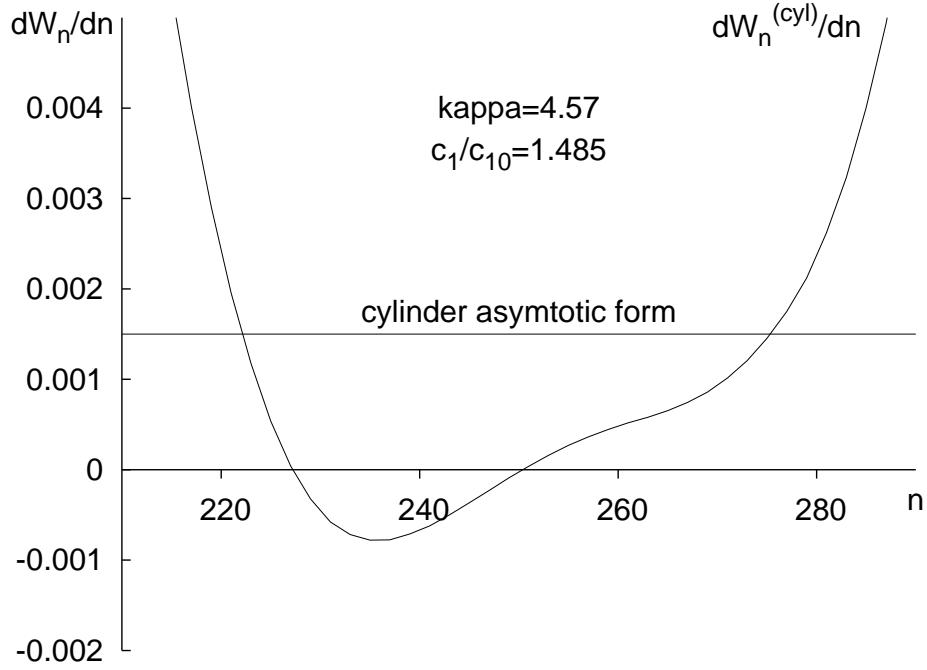


Рис. 3.12: Производная работы образования сферацилindра и ее асимптотика как функция числа агрегации при $\kappa = 4.57$, $c_1/c_{10} = 1.485$. Первый и второй нули производной отвечают, соответственно, положениям второго максимума и минимума работы образования. Резкий рост величины $dW_n^{(cyl)}/dn$ при $n \gtrsim 270$ объясняется недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки.

второго минимума. Производная работы образования имеет положительную асимптотику, причем стремится к ней снизу, а резкий рост при $n \gtrsim 270$ объясняется недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки. Случаю, представленному на Рис. 3.11, отвечает нулевая асимптотика (работа образования должна выходить на константу сверху), следовательно, появление второго минимума и последующий рост работы образования связаны с недостаточной точностью вычислений и нарушением локального условия упаковки.

Сравним приведенные результаты для сфероцилиндрических мицелл с результатами, полученными недавно в статье Мэя и Бен Шауля [19]. К сожалению, можно провести только качественное сравнение. Авторами [19] была исследована модель сфероцилindра, состоящая из двух сферических сегментов радиуса $R_m = l_C$ и соединяющего их перешейка. Все параметры для сферических сегментов рассчитывались аналитически, а форма перешейка находилась из условия минимума работы образования агрегата и условия отсутствия изломов. При этом в работу агрегации, кроме поверхностного (1.13) и электрического (3.15) вкладов, был добавлен также конформационный вклад W_n^d следующего вида

$$W_n^d = \tau \int (b - b^*)^2 dn', \quad (3.44)$$

где b — радиус цилиндрического сегмента мицеллы, b^* — оптимальное значение, τ — коэффициент деформации, а n' — количество молекул в цилиндрическом сегменте. В этой модели параметр b^* является подгоночным. Для наилучшего согласия с экспериментом авторы использовали $b^* \approx 0.8 l_C$. При таком подходе b стремится к своему оптимальному значению. Это приводит к тому, что $b < l_C$, и, следовательно, условия упаковки всегда выполнены. В рамках этой модели была найдена форма и работа образования мицеллы, кроме того была выявлена вторая ККМ. Такой подход весьма удобен для исследования очень длинных цилиндрических мицелл, однако он имеет ряд недостатков: неприменим к глобулярным мицеллам, концевые сферические сегменты снижают точность вычислений, а константа b^* определяется только экспериментально.

Итак, подведем итог главы.

В рамках обобщенной капельной модели молекулярных агрегатов ПАВ получены две ветви кривой работы агрегации мицелл. Одна из этих ветвей соответствует глобулярным, а другая цилиндрическим мицеллам. Обе кривые довольно существенно отличаются от результата, полученного в рамках модели условно сферического молекулярного агрегата. Особенно сильно это отличие проявляется в ситуации, когда минимум работы образования лежит за пределами применимости сферической упаковки. При числах агрегации соответствующих предельной сферической упаковке как глобулы, так и сфераоцилиндры переходят в предельную сферу. Показано, что при числах агрегации слегка превышающих возможности сферической упаковки образование глобулярных мицелл более выгодно, при дальнейшем росте числа агрегации становится предпочтительнее образование цилиндрических мицелл. Найдены асимптотики работы образования глобулярных и цилиндрических мицелл. Выяснено, что при определенных параметрах на кривой работы образования сфераоцилиндров как функции числа агрегации возникает второй максимум. Это объясняет появление наблюдаемой на практике второй ККМ. Возникновение второй ККМ обусловлено суммой поверхностного и электрического вкладов в работу агрегации и не связано с конформационным вкладом.

Заключение

В диссертации были получены следующие основные результаты:

1. Получена замкнутая система уравнений, описывающая термодинамику образования несферических гомогенных и гетерогенных капель в присутствии внешнего и внутреннего электрического поля, а также в случае комбинации этих полей. Для сильных полей предложены и апробированы численные алгоритмы нахождения равновесных характеристик капель.
2. Установлено, что при конденсации капли на заряженном ядре в присутствии внешнего электрического поля смещение ядра конденсации относительно центра масс капли под действием электрического поля существенно влияет на параметры капли.
3. Изучен профиль, работа образования и асимптотики цилиндрических и глобулярных мицелл в водных растворах ПАВ при неплотной упаковке полярных групп на поверхности мицеллы. Исследован механизм перехода от сферических к глобулярным и цилиндрическим мицеллам.
4. Найдены условия, при которых на кривой работы образования сфероцилиндрической мицеллы как функции числа агрегации возникает второй максимум, существование которого обычно связывают со второй критической концентрацией мицеллообразования.

Литература

- [1] G. I. Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. Roy. Soc. London*, 280A:383–397, 1964.
- [2] K. J. Cheng. Electric field effects on nucleation during phase transitions of a dielectric fluid. *Phys. Lett.*, 106A(9):403, 1984.
- [3] K. J. Cheng, J. B. Chaddock. Deformation and stability of drops and bubbles in an electric field. *Phys. Lett.*, 106A:51, 1984.
- [4] M. J. Miksis. Shape of a drop in an electric field. *Phys. Fluids*, 24(11):1967, 1981.
- [5] O. A. Basaran, L. E. Scriven. Axisymmetric shapes and stability of charged drops in an external electric field. *Phys. Fluids A.*, 1(5):799, 1989.
- [6] F. K. Wohlhuter, O. A. Basaran. Effects of physical properties and geometry on shapes and stability of polarizable drops in external field. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 122:259, 1993.
- [7] В. Б. Варшавский, А. К. Щекин. Форма и термодинамические характеристики диэлектрической капли, образованной в осесимметричном электрическом поле. *Одесса, Физика аэродисперсных систем*, 46(36):61–66, 1997.
- [8] K. J. Oh, G. T. Gao, X. C. Zeng. The effect of a uniform electric field on homogeneous vapor-liquid nucleation in a dipolar fluid. i. stockmayer fluid. *J. Chem. Phys.*, 108:4683, 1998.
- [9] G. T. Gao, K. J. Oh, X. C. Zeng. Effect of a uniform electric field on homogeneous vapor-liquid nucleation and phase equilibria. ii. extended simple point charge model water. *J. Chem. Phys.*, 110:2533, 1999.
- [10] А. К. Щекин, В. Б. Варшавский. Равновесная форма, химический потенциал и работа образования диэлектрической капли в электрическом поле диполя ядра конденсации. *Коллоидн. журн.*, 58(4):564–571, 1996.

- [11] Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. И. Русанов. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 2. Разложение по параметру кривизны в сильном поле заряженного ядра. *Коллоидн. журн.*, 45(4):682, 1983.
- [12] А. К. Щекин, А. И. Русанов, Ф. М. Куни. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 6. Безбарьерное зародышеобразование в парах органических жидкостей. *Коллоидн. журн.*, 46(3):535, 1984.
- [13] В. Б. Варшавский, А. К. Щекин. Термодинамика диэлектрической капли с заряженным ядром во внешнем электрическом поле. *Коллоидн. журн.*, 61(5):624, 1999.
- [14] C. Tanford. Theory of micelle formation in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 78(24):2469, 1974.
- [15] А. И. Русанов. Полиморфизм мицелл. *ВХО им. Д. И. Менделеева*, 34(2):174–181, 1989.
- [16] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchel, B. W. Ninham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micellesa. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II*, 72:1525, 1976.
- [17] R. Nagarajan, E. Ruckenstein. Theory of surfactant self-assembly: A predictive molecular thermodynamics approach. *Langmuir*, 7:2934–2969, 1991.
- [18] А. И. Русанов. *Мицеллообразование в растворах поверхностноактивных веществ*. С-Пб., Химия, 1992.
- [19] S. May, A. Ben-Shaul. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second cmc in aqueous micellar solutions. *J. Chem. Phys.*, 105:630–640, 2001.
- [20] А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Щекин. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 1. Общие положения. *Коллоидн. журн.*, 62(2):199, 2000.
- [21] Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин, А. И. Русанов. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 2. Прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов через активационный барьер мицеллообразования. *Коллоидн. журн.*, 62(2):204, 2000.
- [22] Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. К. Щекин, А. И. Русанов. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 3. Начальные стадии мицеллообразования. *Коллоидн. журн.*, 62(4):505, 2000.

- [23] Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. К. Щекин, А. И. Русанов. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 4. Кинетика установления равновесия в мицеллярном растворе. *Коллоидн. журн.*, 63(2):220, 2001.
- [24] Ф. М. Куни, А. И. Русанов, А. П. Гринин, А. К. Щекин. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 5. Иерархия кинетических времен. *Коллоидн. журн.*, 63(6):792, 2001.
- [25] А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. К. Щекин. Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной модели сферического молекулярного агрегата ПАВ. *Коллоидн. журн.*, 64(5):670–680, 2002.
- [26] А. К. Щекин, М. С. Кшевецкий, В. Б. Варшавский. Аналитическое и численное исследование термодинамических характеристик гомогенного и гетерогенного аэрозоля в осесимметричном электрическом поле. In *Тезисы 2-ой международной конференции “Естественные и антропогенные аэрозоли”*, с. 29–30. НИИ Химии СПбГУ, С-Петербург, 1999.
- [27] A. K. Shchekin, V. B. Warshavsky, M. S. Kshevetskiy. The thermodynamic theory of effects of internal and external electric field in nucleation. In B. Hale, M. Kulmala, editors, *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*, pages 299–302. AIP, Rolla, 2000.
- [28] М. С. Кшевецкий. Аналитическое и численное исследование равновесных характеристик капли с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле. In *Тезисы 5-ой Санкт-Петербургской ассамблеи молодых ученых и специалистов*, с. 38. Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2001.
- [29] М. С. Кшевецкий, А. К. Щекин. Аналитическое и численное исследование равновесных характеристик капли с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле. In *Тезисы докладов итогового семинара по физике и астрономии по результатам конкурса грантов 2000 г. для молодых ученых Санкт-Петербурга*, с. 17. ПИЯФ РАН, Гатчина Ленинградской обл., 2001.
- [30] А. К. Щекин, М. С. Кшевецкий, В. Б. Варшавский. Аналитическое и численное исследование равновесных характеристик капли с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле. *Коллоидн. журн.*, 64(4):541–551, 2002.
- [31] M. S. Kshevetskiy, A. K. Shchekin. An analitical and numerical investigation of combined effects of external and internal electric field

in nucleation on charged particles. In *Second International Workshop "Nucleation and Non-Linear Problems in First-order Phase Transitions"*, 1 July–5 July, page 38. St-Petersburg, 2002.

- [32] М. С. Кшевецкий, А. К. Щекин. Работа образования капли с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле. In *Тезисы докладов XIV международной конференции по химической термодинамике, 1–5 июля*, с. 371. НИИ Химии СПбГУ, Санкт-Петербург, 2002.
- [33] A. K. Shchekin, M. S. Kshevetskiy, V. B. Warshavsky. The macroscopic effects of internal and external electric fields on profile and thermodynamics of a dielectric droplet. *Aerosol Science and Technology*, 36(3):318–328, 2002.
- [34] A. K. Shchekin, M. S. Kshevetskiy, V. B. Warshavsky. The work of droplet formation on a charged condensation nucleus exposed to an external electric field. *Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 223(1–3):277–285, 2003.
- [35] М. С. Кшевецкий, А. К. Щекин. Равновесные параметры капли с заряженным ядром конденсации во внешнем электрическом поле. In *Сборник трудов III международной конференции “Естественные и антропогенные аэрозоли”*, с. 219–220. С-Петербург, НИИХ СПбГУ, 2003.
- [36] А. К. Щекин, М. С. Кшевецкий. Численный расчет формы и термодинамических параметров малых несферических мицелл. In *Тезисы II международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике*, с. 137. Минск, изд-во БГУ, 2003.
- [37] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. VI Гидродинамика*. — 4-е изд. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988.
- [38] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. VI Электродинамика сплошных сред*. — 3-е изд. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992.
- [39] V. B. Warshavsky, A. K. Shchekin. The effects of external electric field in thermodynamics of formation of dielectric droplets. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 143(3):283–290, 1999.
- [40] Дж. и Шнабель Р. Денни, мл. *Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений*: Пер. с англ. М.: Мир, 1988.

- [41] V. B. Varshavsky, A. K. Shchekin. The effects of external electric field in thermodynamics of formation of dielectric droplet. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148:293–290, 1999.
- [42] C. J. F. Bottcher. *Theory of Electric Polarization*. Amsterdam: Elsevier, 1973.
- [43] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov, Widom B. Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei. *Advances in Colloid and Interface Science*, 65:71–124, 1996.
- [44] Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А.П. Гринин. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара. *УФН*, 171(4):345–385, 2001.
- [45] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2nd Ed.* Toronto: J. Wiley & Sons, 1980.
- [46] R. Nagarajan, E. Ruckenstein. Cmc — a transition point for micellar size distribution: A statistical thermodynamical approach. *J. Colloid Interface Sci.*, 60:221–231, 1977.
- [47] R. Nagarajan, E. Ruckenstein. Aggregation of amphiphiles as micelles or vesicles in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 71:580–604, 1979.
- [48] R. Nagarajan, E. Ruckenstein. Relation between the transition point in micellar size distribution, the cmc and the cooperativity of micellization. *J. Colloid Interface Sci.*, 91:500, 1983.
- [49] R. Nagarajan. Structure-performance relationships in surfactants. In K. Usimi, N. N. Y. Uena, editors, *Surfactant Sci. Ser. V.70*, page 1. Marcel Dekker, 1997.
- [50] В. Т. Воднев, А. Ф. Наумович, Н. Ф. Наумович. *Основные математические формулы: Справочник; Под ред. Ю. С. Богданова. — 3-е изд.* Мн.: Выш. шк., 1995.
- [51] Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. И. Рusanов, А. П. Гринин. Концентрации мономеров и цилиндрических мицелл выше второй ККМ. *Коллоидн. журн.*, 66(2), 2004.