

САНКТ - ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ



Исследование обобщенного кинетического уравнения
Смолуховского для мицеллярных систем с различными
модификациями мицелл

*Бакалаврская работа студента
дневного отделения*

_____ **Захарова Анатолия Ивановича**

Научный руководитель:

_____ д. ф-м. н., профессор **Аджемян Л. Ц.**

Рецензент:

_____ д. ф-м н., профессор **Щекин А. К.**

Санкт - Петербург

21 мая 2014 г.

Оглавление

Введение	3
Постановка задачи	5
Работа образования	5
Кинетическое уравнение	6
Коэффициенты коагуляции	7
Релаксация при малых отклонениях от равновесия	8
Линеаризация уравнения	9
Времена релаксации	11
Моды релаксации	15
Заключение	17

Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой молекулы, имеющие амфифильное строение, то есть в своём составе они имеют полярную часть, гидрофильный компонент и неполярную часть, гидрофобный компонент. Примером ПАВ могут служить обычное мыло, спирты, карбоновые кислоты и др. Молекулы поверхностно-активного вещества в растворе по достижению определенной полной концентрации, называемой *первая критическая концентрация мицеллообразования* (ККМ), начинают самоорганизовываться. В результате чего в растворе образуются молекулярные агрегаты – *мицеллы*. Форма таких агрегатов может быть различной: сферической, цилиндрической, двойной слой и др. Отличительным признаком мицеллообразования служит помутнение раствора ПАВ.

Кинетика установления равновесия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ является предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ. Первое кинетическое описание мицеллярного раствора было разработано Анианссоном и Воллом в серии работ [1–5]. Используя простые предположения относительно кинетики агрегатов в мицеллярном растворе, они качественно описали различные стадии процесса мицеллообразования и получили хорошие теоретические оценки для времени быстрой и медленной релаксации. Более поздние работы в этой области [6–10] подтвердили теоретические оценки времен релаксации, предложенные Анианссоном и Воллом, и установили связь времен релаксации с термодинамикой молекулярных агрегатов.

Решение проблем кинетики мицеллообразования связано с построением определенной модели молекулярных агрегатов ПАВ в растворе. Важную роль в развитии этой области сыграла работа Тэнфорда 1974 года [11], в которой предложена *капельная модель* сферических мицелл, развитая потом группой ученых (Русанов, Куни, Гринин, Щекин)[12]. Также стоит отметить работу, в которой рассматривается *жесткая модель* сферических мицелл [13], и работу [14], в которой предложена *квазикапельная модель* сферических мицелл, совмещающая в себе основные черты капельной и жеткой моделей.

В настоящей работе речь пойдет о численном эксперименте с модельным мицеллярным раствором. Будет записываться обобщенное кинетическое уравнение Смолуховского, в том смысле, что любые два агрегата в растворе могут образовать новый и любой может распадаться на два других. Данное рассмотрение является обобщением *молекулярного механизма* слияния-распада, в котором образование агрегатов происходит пошагово, только с участием молекул ПАВ.

Работа преследует своей целью проанализировать влияние на времена и моды заключительных стадий релаксации обобщенного механизма слияния-распада.

Все изложение состоит из двух параграфов. В первом параграфе определяются такие важные величины, как работа образования и коэффициенты коагуляции, полностью определяющие кинетику раствора. Во втором параграфе записывается и численно решается линеаризованное обобщенное кинетическое уравнение Смолкуховского.

Число агрегации (число молекул ПАВ в агрегате) будем обозначать через n или m . Работу образования агрегата в растворе будем выражать в тепловых единицах kT , где k - постоянная Больцмана, а T - температура, и обозначим через W_n . Концентрацию агрегатов с числом агрегации n будем обозначать через c_n . Равновесные аналоги величин будем обозначать волной (например, \tilde{c}_1 обозначает равновесную концентрацию молекул ПАВ в растворе).

Постановка задачи

Рассмотрим раствор однокомпонентного неионного ПАВ, способного образовывать молекулярные агрегаты. Взаимодействие между молекулярными агрегатами не учитывается, в то время как взаимодействие агрегатов с молекулами растворителя строго учитывается через работу агрегации. Считаем, что агрегативная система находится при постоянных температуре и давлении. Также предполагаем, что в растворе наблюдаются мицеллы только сферической формы.

Работа образования

Процесс мицеллизации в растворе опирается на понятие минимальной работы образования W_n , т.е. минимальной работы, необходимой на образование агрегата из n молекул поверхностно-активного вещества в растворе. Работа W_n во многом определяет кинетику системы и полностью задает равновесное распределение агрегатов \tilde{c}_n как функцию числа агрегации

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_n} \quad (1)$$

Минимальная работа образования W_n зависит от числа агрегации n и концентрации мономеров $c_1(t)$, а также от параметров, определяющих процесс мицеллизации, таких как температура раствора, молекулярные свойства растворителя, структура молекул ПАВ и др.

Работа W_n считается не зависящей от концентраций c_n при $n > 1$. Более того, в разбавленных растворах явно выделяется зависимость функции W_n от концентрации мономеров c_1 [7]:

$$W_n = \bar{W}_n - (n - 1) \ln c_1, \quad (2)$$

где \bar{W}_n уже не зависит от концентраций и определяется только параметрами мицеллизации и числом агрегации n , а концентрации c_n выражены в таких единицах, при которых выполняется следующее равенство:

$$c_n = 1 \implies W_n = \bar{W}_n \quad (3)$$

Будем использовать в работе *капельную модель* сферических мицелл. В таком случае, функция \bar{W}_n имеет вид [12]:

$$\bar{W}_n = \omega_1(n - 1)^{\frac{4}{3}} + \omega_2(n - 1) + \omega_3(n - 1)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

Нас будут интересовать только замкнутые системы, т.е. системы, в которых полное число c_{tot} молекул ПАВ фиксировано. Это существенное условие часто реализуется в экспериментах. Закон сохранения вещества записывается тогда в простой форме

$$c_{tot} = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n(t), \quad (5)$$

где левая часть не зависит от времени.

Кинетическое уравнение

Процессы образования агрегатов в растворе описываются нелинейным кинетическим уравнением. Задача решения этого уравнения является довольно нетривиальной, требующей определенного понимания закономерностей процессов образования молекулярных агрегатов. В некотором роде применение численного моделирования облегчает дело. Однако тогда предполагается, что на руках имеются содержательные модели реальных процессов формирования агрегатов.

Рассмотрим случай, когда в растворе к молекулярным агрегатам могут присоединяться агрегаты с любыми числами агрегации, а также сами агрегаты могут распадаться на два любых других. Соответствующие этим процессам переходы между агрегатами можно записать следующим образом:



Будем считать, что слияние в системе происходит только за счет парных столкновений, определяемых коэффициентами $K_{n,m}$. А распад будут определять коэффициенты $B_{n,m}$.

Изменение концентрации c_n молекулярных агрегатов со временем описывается обобщенным кинетическим уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} J_{n-m,m} - \sum_{m=1}^{\infty} J_{n,m}, \quad (7)$$

где $J_{n,m}$ - поток молекулярных агрегатов в пространстве чисел агрегации, определяемый выражением

$$J_{n,m} = K_{n,m} c_n(t) c_m(t) - B_{n,m} c_{n+m}(t). \quad (8)$$

Первый член в выражении (8) определяет прирост концентрации за счет слияния агрегатов с суммарным числом агрегации $n + m$, а второй - убыль за счет распада агрегата $\{n + m\}$ на $\{n\}$ и $\{m\}$.

В равновесии все потоки $J_{n,m}$ равны нулю. Исходя из этого, перепишем выражение (8):

$$J_{n,m} = K_{n,m} \left(c_n(t)c_m(t) - \frac{\tilde{c}_n\tilde{c}_m}{\tilde{c}_{n+m}}c_{n+m}(t) \right). \quad (9)$$

Далее под выражением (7) будет подразумеваться система нелинейных уравнений, где $n = 1..∞$.

Коэффициенты коагуляции

Кинетика процессов релаксации существенным образом зависит от конкретного вида коэффициентов $K_{n,m}$. С физической точки зрения коэффициенты $K_{n,m}$ представляют собой частоту слияния двух агрегатов размерами n и m в единице объема. Также стоит отметить, что эти коэффициенты должны быть симметричными и неотрицательными функциями своих аргументов.

Рассматривая механизмы, в которых слияния происходят только в результате случайного блуждания в среде с некоторой средней температурой T (*броуновская коагуляция*), можно получить явный вид коэффициентов $K_{n,m}$ [15, стр. 80]:

$$K_{n,m} = 4\pi(R_n + R_m)(D_n + D_m), \quad (10)$$

где R и D - радиус и коэффициент диффузии агрегатов. Для коэффициентов диффузии используем выражение

$$D_n = \frac{kT}{6\pi\eta R_n}. \quad (11)$$

где η - коэффициент динамической вязкости среды. Капельная модель сферической мицеллы предполагает [12]

$$nv = \frac{4\pi}{3}R_n^3, \quad (12)$$

где v - объем молекулы ПАВ.

Обезразмеривание уравнения (7) происходит путем растяжения времени

$$\frac{3}{2kT}\eta t = \tau. \quad (13)$$

Не будем менять далее обозначений, так как это не несет смысловой нагрузки. В безразмерном виде коэффициенты $K_{n,m}$ выглядят следующим образом:

$$K_{n,m} = \left(n^{\frac{1}{3}} + m^{\frac{1}{3}} \right) \left(n^{-\frac{1}{3}} + m^{-\frac{1}{3}} \right). \quad (14)$$

Выбор таких коэффициентов $K_{n,m}$ в случае модели всевозможных слияний и распадов представляется не совсем физичным, так как опускает взаимодействие между агрегатами. В такой форме двум агрегатам достаточно было бы встретиться, чтобы произошло образование нового. С другой стороны, задать явно эти коэффициенты, полностью учитывая взаимодействие, довольно не просто. Модифицируем тогда выражение (14), предполагая, что агрегаты с большими числами агрегации, вообще говоря, не могут слипнуться. Другими словами, коэффициенты $K_{n,m}$ в такой ситуации должны быть малы по своей величине. Все это можно обеспечить путем домножения выражения (14) на затухающий экспоненциальный множитель, в аргументе которого стоит некий параметр, регулирующий скорость убывания экспоненты. В результате получаем следующее выражение:

$$K_{n,m} = \left(n^{\frac{1}{3}} + m^{\frac{1}{3}} \right) \left(n^{-\frac{1}{3}} + m^{-\frac{1}{3}} \right) e^{-\frac{(n-1)(m-1)}{n_0^2}}. \quad (15)$$

Если один из агрегатов при встрече является мономером, то аргумент экспоненты обращается в ноль. Таким образом, в данной модели мономеру достаточно встретиться с агрегатом любого размера, чтобы произошло слияние. Параметр n_0 в некотором роде "разрешает" агрегатам с числами агрегации меньше n_0 слипаться с друг другом (экспонента в таком случае близка к единице, и агрегатам достаточно встретиться, чтобы образовать новый). Этим можно регулировать механизм слияния-распада. Также стоит отметить, что при стремлении параметра n_0 к нулю коэффициент $K_{n,m}$ при $n \neq 1, m \neq 1$ тоже стремится к нулю. В такой ситуации в системе реализуется *молекулярный механизм* слияния-распада.

Релаксация при малых отклонениях от равновесия

Рассмотрим мицеллярный раствор в состоянии близком к равновесному. Анализ линеаризованной системы уравнений (7) представляет интерес, так как позволяет получить такие характеристики мицеллярного раствора, как время и моды заключительных стадий релаксаций.

Линеаризация уравнения

Сделаем замену в системе (7):

$$c_n(t) = \tilde{c}_n + \delta c_n(t), \quad \frac{\delta c_n(t)}{\tilde{c}_n} \ll 1. \quad (16)$$

Отбросив члены квадратичные по отклонению, получаем следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_n(t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} K_{n,m} \left(\tilde{c}_{n-m} \delta c_m(t) + \tilde{c}_m \delta c_{n-m}(t) - \frac{\tilde{c}_{n-m} \tilde{c}_m}{\tilde{c}_n} \delta c_n(t) \right) - \\ & - \sum_{m=1}^{\infty} K_{n,m} \left(\tilde{c}_n \delta c_m(t) + \tilde{c}_m \delta c_n(t) - \frac{\tilde{c}_n \tilde{c}_m}{\tilde{c}_{n+m}} \delta c_{n+m}(t) \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Это выражение представляет собой произведение некоторой матрицы A на вектор $\delta \vec{c}(t)$:

$$\frac{\partial \delta \vec{c}(t)}{\partial t} = A \delta \vec{c}(t). \quad (18)$$

Для численного решения системы (18) необходимо задать явно работу образования и значение равновесной концентрации мономеров. Будем искать такие выражения на коэффициенты $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, чтобы работа образования \bar{W}_n в точке своего минимума $n_s = 60$ равнялась значению $\bar{W}_s = 10$. А в точке максимума n_c была бы равна $\bar{W}_c = 20$. Исходя из этого, получаем следующие значения на коэффициенты:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 1.01126 \\ \omega_2 &= -8.21261 \\ \omega_3 &= 17.3055 \end{aligned}$$

График работы \bar{W}_n как функции числа агрегации с такими коэффициентами приведен на Рис. 1. Для реализации закона сохранения вещества запретим переходы

$$\{n\} + \{m\} > \{N\}$$

Иными словами,

$$K_{n,m} = 0, \text{ если } n + m > N$$

Чтобы получить необходимые зависимости от равновесной концентрации молекул ПАВ, необходимо условиться о пределах ее изменения. Введем такое понятие, как

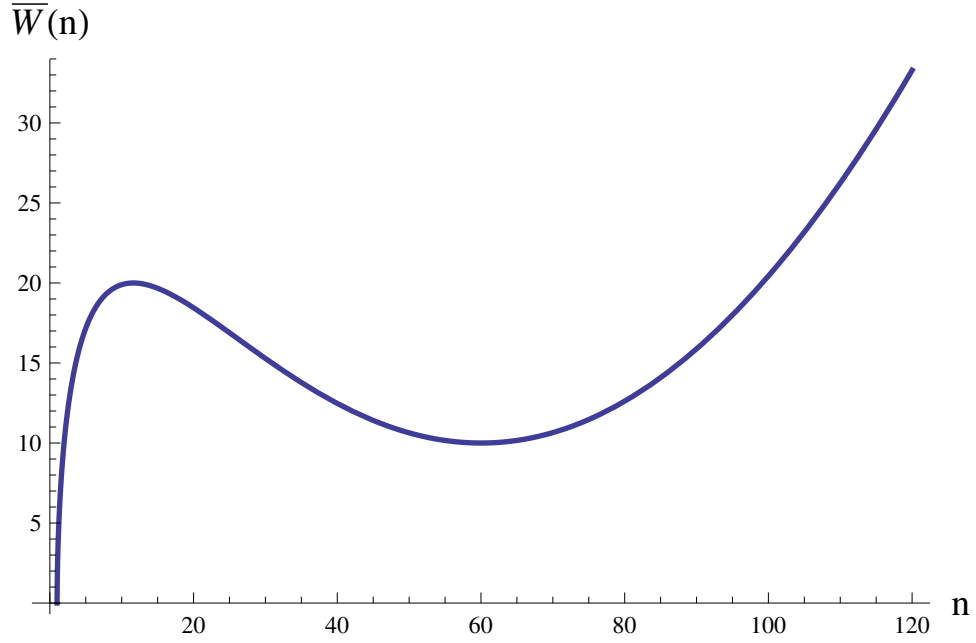


Рис. 1: \bar{W}_n как функция числа агрегации n

степень мицеллизации α :

$$\alpha = \frac{\sum_{n=n_c}^N nc_n}{\sum_{n=1}^N nc_n}, \quad (19)$$

которое показывает относительное количество вещества, находящегося в мицеллах. В равновесии концентрации агрегатов полностью определяются концентрацией \tilde{c}_1 . Это следует из выражений (1) и (2). Поэтому достаточно задать равновесную концентрацию мономеров, чтобы получить степень мицеллизации.

Критическая концентрация мицеллообразования – величина условная, требующая определенной договоренности. Будем определять ее таким образом, чтобы в равновесии выполнялось равенство:

$$\tilde{\alpha} = 0.1$$

Зависимость коэффициента $\tilde{\alpha}$ от равновесной концентрации мономеров приведена на Рис. 2. В качестве левой границы отсчета концентрации \tilde{c}_1 возьмем значение $\tilde{c}_1 = 1.01$, соответствующее критической концентрации мицеллообразования. При концентрациях ниже критической в растворе практически не присутствуют мицеллы или даже вовсе отсутствуют. Такая ситуация нас не интересует. Также не следует забывать, что в данной работе рассматривается раствор, в котором присутствуют только сферические мицеллы. Это не позволяет рассматривать области высоких концентраций, в которых степень мицеллизации близка к единице. Все результаты, полученные в этих областях концентраций следует воспринимать с осторожностью.

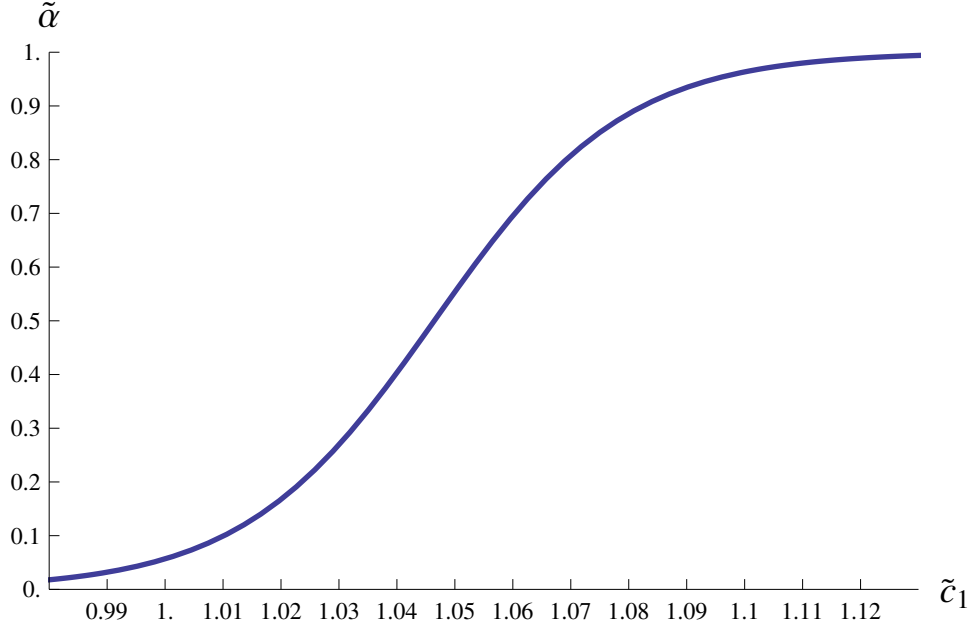


Рис. 2: Зависимость $\bar{\alpha}$ от равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1

В конечном итоге, определим промежуток изменения \tilde{c}_1 следующим образом:

$$1.01 \leq \tilde{c}_1 \leq 1.13$$

Времена релаксации

Решение системы (18) имеет следующий вид:

$$\delta\vec{c}(t) = \sum_k a_k e^{\lambda_k t} \delta\vec{c}_k \quad (20)$$

где λ_k и $\delta\vec{c}_k$ – собственные числа и вектора матрицы A соответственно (индекс k нумерует собственные вектора). Коэффициенты a_k задаются начальными условиями. Собственные значения матрицы A представляют из себя обратные времена релаксации $t_k = 1/\lambda_k$, а собственные вектора – релаксационные моды. Все собственные числа матрицы отрицательны, поэтому, не меняя обозначений, будем подразумевать под λ_k их абсолютные значения. Также будем вести нумерацию от самого маленького собственного числа. Первое ненулевое собственное значение соответствует обратному *времени медленной релаксации* $t_s = 1/\lambda_2$. Следующие собственные значения соответствуют временам более быстрых процессов. Выделим из них только λ_3 и будем называть его обратным *временем быстрой релаксации*.

Для начала рассмотрим случай всевозможных слипаний и распадов. Этому соответствует выражение (14) для коэффициентов $K_{n,m}$. Зафиксируем для определенности значение равновесной концентрации $\tilde{c}_1 = 1.01$ и посчитаем собственные числа матрицы A . Картина поведения первых десяти собственных чисел представлена на Рис. 3. В Таб. 1 приведено сравнение обратных времен быстрой и медленной релак-

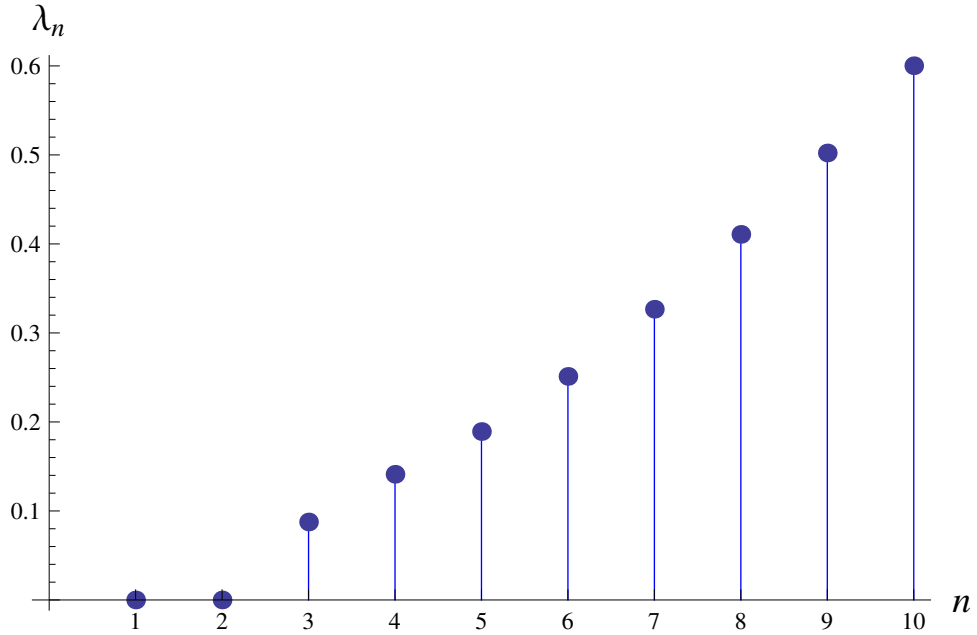


Рис. 3: Спектр матрицы A (первые десять значений). $\tilde{c}_1 = 1.01$

сации в случае молекулярной и броуновской модели коагуляции при равновесной концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.01$. Из Табл. 1 видно, что время медленной релак-

ТАБЛИЦА 1: Обратные времена быстрой и медленной релаксации для различных механизмов коагуляции при равновесной концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.01$

	молекулярный	броуновский
λ_2	$4.316 * 10^{-6}$	$0.122 * 10^{-4}$
λ_3	0.0876	0.09027

сации уменьшается на два порядка. Во время стадии медленной релаксации происходит перераспределение концентраций агрегатов через активационный барьер между докритической (левее горба) и мицеллярной областями (окрестность минимума). В этих областях в конце стадии быстрой релаксации образуются локальные квазиравновесные распределение концентраций. В случае молекулярного механизма этот процесс перераспределения происходит пошагово. Большое количество времени занимает переход из области в область. Во время быстрой релаксации перераспределение происходит в самих областях. Молекулы ПАВ намного активнее двигаются в растворе относительно агрегатов. Поэтому количество встреч агрегат - мономер

будет гораздо больше, чем агрегат - агрегат. Это говорит о том, что на временах порядка времен быстрой релаксации молекулярный механизм образования агрегатов является доминирующим. Этому способствует и слабая (т.е. изменение происходит не на порядки, как в случае с временем медленной релаксации) чувствительность времени быстрой релаксации от n_0 .

С точки зрения выбранной нами модели слияния-распада (15) молекулярному механизму будет отвечать случай $n_0 \rightarrow 0$, а броуновскому – $n_0 \rightarrow \infty$. На Рис. 4 и Рис. 5 приведены зависимости собственных чисел от параметра n_0 при разной равновесной концентрации мономеров. В областях высоких концентраций наблюдается

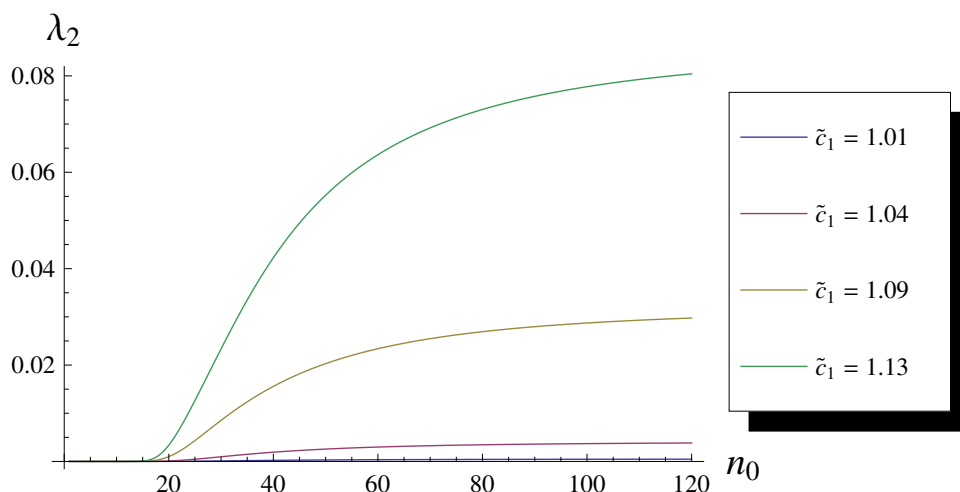


Рис. 4: Зависимость обратного времени медленной релаксации от параметра n_0 при разном значении равновесной концентрации мономеров

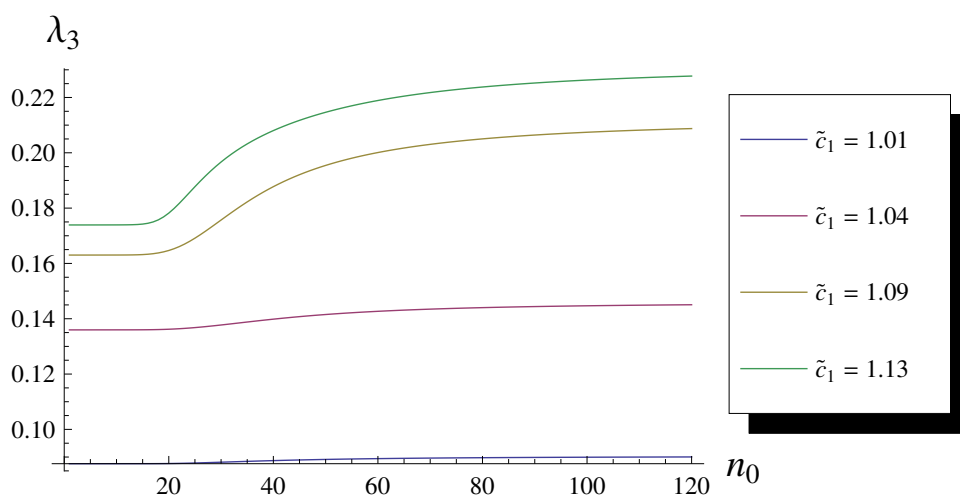


Рис. 5: Зависимость обратного времени быстрой релаксации от параметра n_0 при разном значении равновесной концентрации мономеров

уменьшение времени медленной релаксации более чем на четыре порядка. Причем

картина поведения этих зависимостей следующая: до определенного значения параметра n_0 (у каждой концентрации это значение свое) времена релаксации ведут себя постоянным образом (на графиках собственные значения не изменяются). После начинается резкое уменьшение с последующим выравниванием. Таким образом, получается, что в системе до определенного значения n_0 наблюдается молекулярный механизм слияния-распада.

Построим теперь зависимость времени медленной релаксации от равновесной концентрации мономеров при различных значениях параметра n_0 (Рис. 6). Здесь карти-

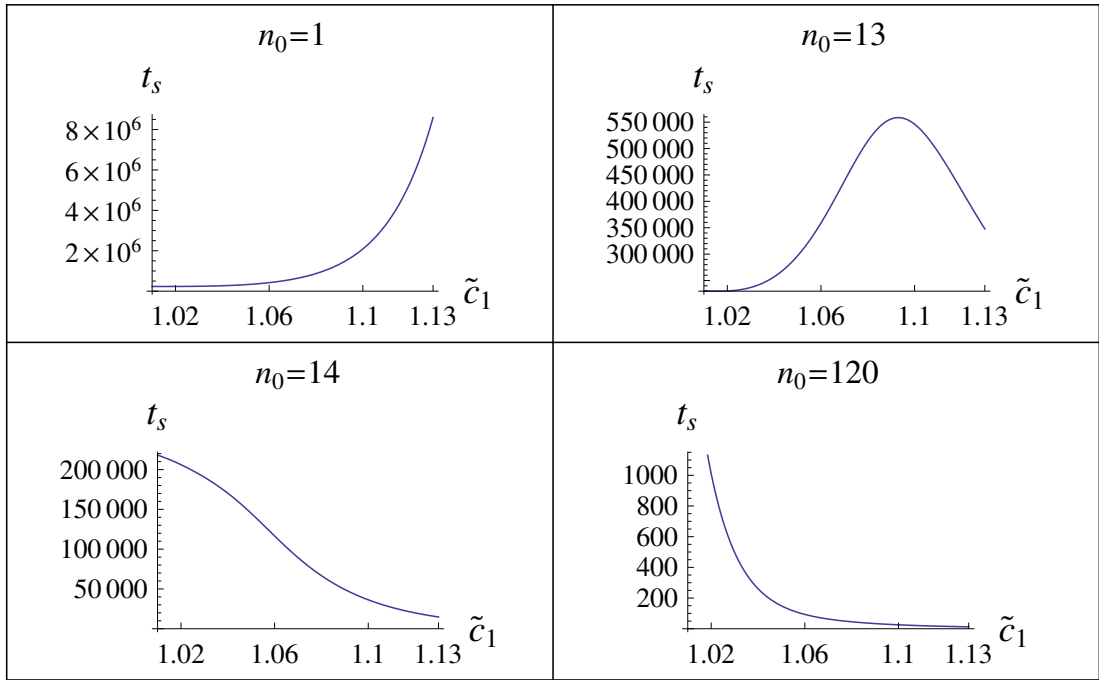


Рис. 6: Зависимость времени медленной релаксации от равновесной концентрации мономеров при различных значениях параметра n_0

на уже резким образом меняется при использовании различных механизмов слияния-распада. Появление максимума у кривой объяснить достаточно трудно. Возможно, это поведение вызвано выбранной нами модели на $K_{n,m}$. По крайней мере, это говорит о том, что действительная зависимость должна лежать как-то между случаями $n_0 = 1$ и $n_0 = 120$ ¹.

Поведение собственных чисел более старшего порядка от параметра n_0 представлены на Рис. 7. В случае молекулярного режима слияния-распада соседние собственные числа при определенных концентрациях мономеров приближались друг к другу. Это поведение остается при использовании механизма слияния-распада (15).

¹ В рамках конечной системы (17) этого достаточно. Строго говоря, необходимо рассматривать предел $n_0 \rightarrow \infty$.

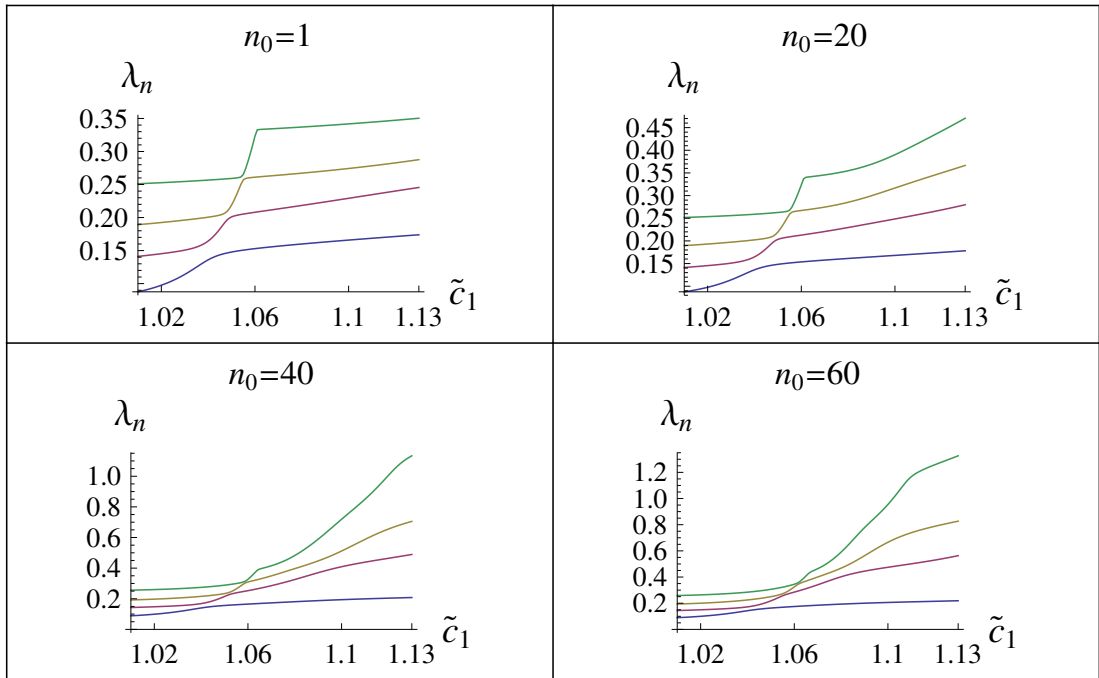


Рис. 7: Зависимость собственных чисел матрицы A (начиная с третьего) от равновесной концентрации мономеров при различных значениях параметра n_0 . Нумерация начинается снизу.

Моды релаксации

Зависимости мод от параметра n_0 приведены на Рис. 8 и Рис. 9. Синим цветом обозначены моды в случае молекулярного механизма образования агрегатов. Красным – в случае модифицированного механизма всевозможных слияний и распадов для различных значений n_0 . При низких концентрациях наблюдается слабая зависимость мод от n_0 . Более того, можно сказать, что мода медленной релаксации практически не зависит от параметра n_0 . Мода же быстрой релаксации, напротив, претерпевает сильные изменения.

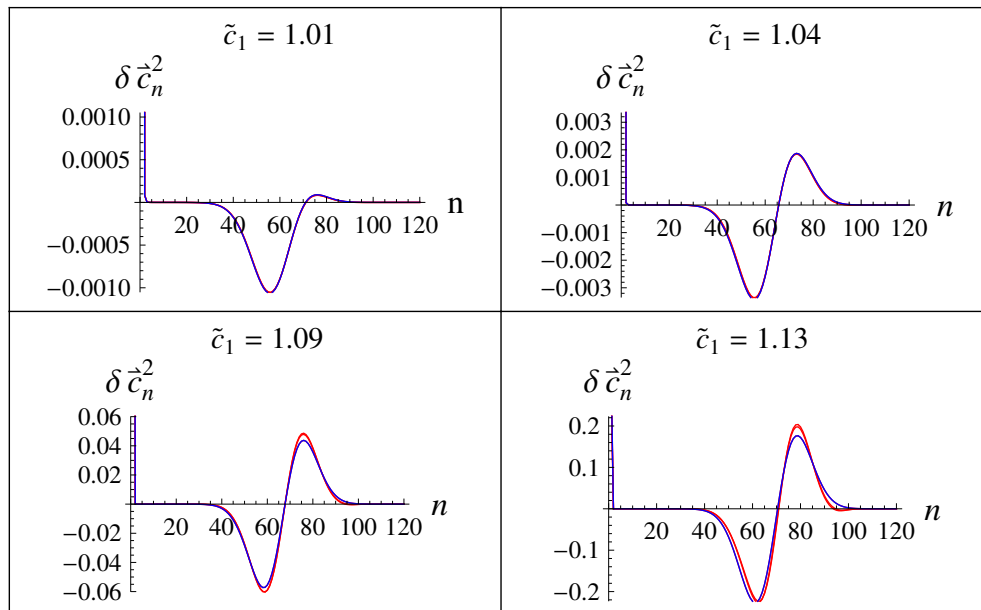


Рис. 8: Зависимость моды медленной релаксации от параметра n_0 для различных значений равновесной концентрации мономеров

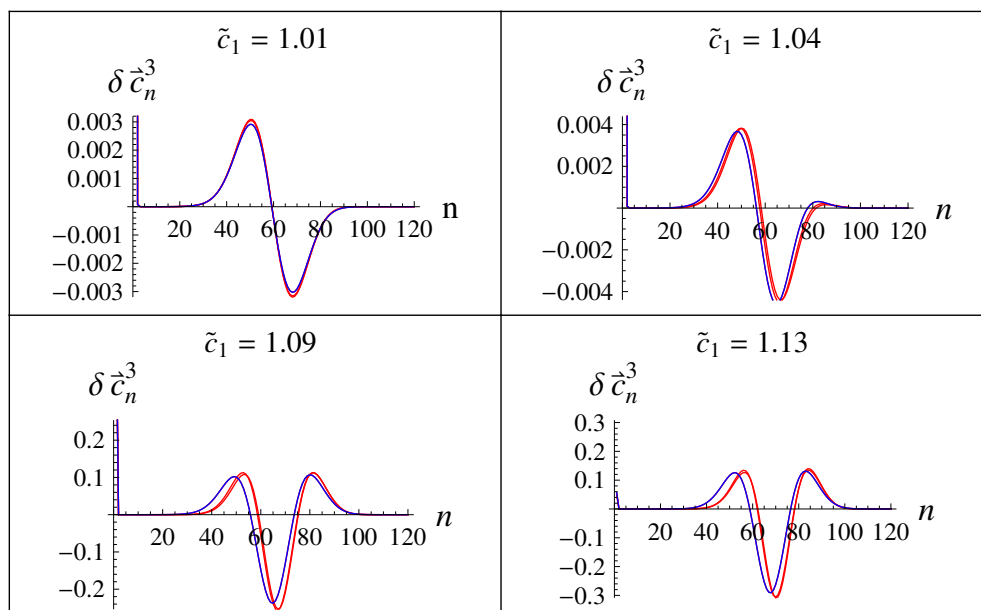


Рис. 9: Зависимость моды быстрой релаксации от параметра n_0 для различных значений равновесной концентрации мономеров

Заключение

Приведем краткий итог полученных результатов.

Прежде всего, были получены зависимости времен релаксаций от параметра n_0 при разных равновесных концентрациях мономеров. Полученные результаты показывают, что использование обобщенного механизма слияния-распада оказывает сильное влияние на время медленной релаксации. Также были получены зависимости времени медленной релаксации и собственных чисел матрицы A (начиная с третьего) от равновесной концентрации мономеров, которые показывают, что использование различных механизмов слияния-распада существенно влияет на поведение времени медленной релаксации в зависимости от \tilde{c}_1 . Общая же картина поведения более старших собственных чисел остается прежней.

Помимо всего этого, были получены зависимости релаксационных мод от параметра n_0 , которые показывают, что моды претерпевают сильные изменения только при высоких концентрациях \tilde{c}_1 .

Литература

- [1] E. A. G. Aniansson and S. N. Wall. Kinetics of step-wise micelle association. *J. Phys. Chem.*, 78(10):1024—1030, May 1974.
- [2] E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, and C. Tondre. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *J. Phys. Chem.*, 80(9):905—922, April 1976.
- [3] M. Almgren, E.A.G. Aniansson, and K. Holmaker. The kinetics of redistribution of micellar sizes. systems with exponential monomer relaxation. *Chemical Physics*, 19(1):1—16, January 1977.
- [4] Gunnar E. A. Aniansson. A treatment of the kinetics of mixed micelles. In W. J. Gettins and E. Wyn-Jones, editors, *Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution*, pages 249–258. Springer Netherlands, 1979.
- [5] S. N. Wall and G. E. A. Aniansson. Numerical calculations on the kinetics of stepwise micelle association. *J. Phys. Chem.*, 84(7):727—736, April 1980.
- [6] A. I. Rusanov, F. M. Kuni, and A. K. Shchekin. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 1. general aspects. *Colloid Journal*, 62(2):167–171, 2000.
- [7] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, and A. I. Rusanov A. P. Grinin. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 2. direct and reverse fluxes of molecular aggregates over the activation barrier of micellization. *Colloid Journal*, 62(2):172–178, 2000.
- [8] F. M. Kuni, A. P. Grinin, A. K. Shchekin, and A. I. Rusanov. Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory. 3. initial stages of micellization. *Colloid Journal*, 62(4):451–456, 2000.
- [9] F. M. Kuni, A. P. Grinin, A. K. Shchekin, and A. I. Rusanov. Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory: 4. kinetics of establishment of equilibrium in a micellar solution. *Colloid Journal*, 63(2):197–204, 2001.

- [10] F. M. Kuni, A. I. Rusanov, A. P. Grinin, and A. K. Shchekin. Thermodynamic and kinetic foundations of the micellization theory: 5. hierarchy of kinetic times. *Colloid Journal*, 63(6):723–730, 2001.
- [11] Charles Tanford. Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 78(24):2469–2479, 1974.
- [12] A. I. Rusanov, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. K. Shchekin. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate. *Colloid Journal*, 64(5):605–615, September 2002.
- [13] А. П. Гринин. Модель учета гидрофобного и гидрофильного эффектов в термодинамике сферических мицелл с небольшими числами агрегации. *Вестник Санкт-Петербургского Университета*, Серия 4, 1(4):3–9, 1996.
- [14] A. P. Grinin, A. I. Rusanov, F. M. Kuni, and A. K. Shchekin. Thermodynamic characteristics of a spherical molecular surfactant aggregate in a quasi-droplet model. *Colloid Journal*, 65(2):145–154, 1974.
- [15] Пискунов В.Н. *Теоретические модели кинетики формирования аэрозолей*. РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2000.