

Санкт-Петербургский государственный университет

Ерошкин Юрий Андреевич
Выпускная квалификационная работа

Развитие аналитической кинетики быстрой релаксации сферических и
цилиндрических мицелл в растворах ПАВ

Уровень образования: магистратура
Направление *011200 «Физика»*
Основная образовательная программа *03.04.02 «Физика»*

Научный руководитель:
кандидат ф.-м. наук,
доцент СПбГУ
Ким Татьяна Лорановна

Рецензент:
кандидат ф.-м. наук,
научный сотрудник
Института Высокмолекулярных соединений РАН
Толмачев Дмитрий Алексеевич

Санкт-Петербург
2019

Содержание

1	Введение	2
2	Получение линейризованного дифференциального уравнения Беккера-Дёринга	3
3	Оператор развития \hat{A} в \hat{H}-представлении	10
4	Теория возмущений	12
5	Результаты для различных моделей мицелл	14
5.1	Модели прямых молекулярных мицелл	15
5.2	Модель сополимерных мицелл	18
6	Выводы	20

1 Введение

Агрегация амфифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах полярных и неполярных растворителей с образованием устойчивых молекулярных агрегатов, называемых мицеллами - явление, которое сегодня наблюдается во многих системах и находит широкое применение в различных областях [1, 2]. Термодинамика и кинетика процесса мицеллизации интенсивно изучались в последние десятилетия [3]-[14]. Важным отличием от привычных задач нуклеации является возможность существования в мицеллярных системах устойчивого агрегативного равновесия. Релаксация к этому равновесию состоит из стадий сверхбыстрой [15], быстрой и медленной релаксации [1, 3, 4, 8, 9, 14, 16, 17], которые следует рассматривать как иерархические этапы любых явлений мицеллообразования.

Ступенчатый или молекулярный механизм мицеллообразования, также как и кинетика нуклеации, описывается разностными уравнениями Беккера-Дёринга [18, 19]. Эти кинетические уравнения определяют эволюцию концентраций агрегатов с различными возможными дискретными числами агрегации. В изначальном виде разностные уравнения позволяют провести численное исследование [20]-[24]. Первые аналитические результаты были получены на основе этих уравнений при помощи предложенных Аниансоном [3] приближений: перехода от дискретных чисел агрегации n (предполагая, что $n \gg 1$) к непрерывному параметру с заменой конечных разностей на производные и использования упрощенной модели работы образования одиночной мицеллы. Принимая эти приближения, получаем уравнение вида Фоккера-Планка.

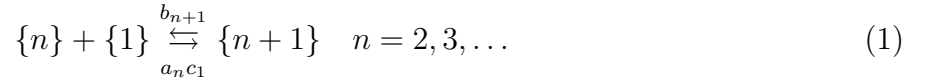
В данной работе будет предложено дальнейшее развитие аналитической теории быстрой релаксации для сферических мицелл. Ранее было показано [21], что аналитическая теория молекулярного механизма мицеллярной релаксации в системах со сферическими мицеллами, сформулированная на основе линеаризованного дифференциального кинетического уравнения Анианссона для капельной модели сферических мицелл [25, 26], приводит к хорошему согласию для времён медленной релаксации. Однако согласие найденных аналитически времён быстрой релаксации с результатами численного счёта оказалось хуже. Недавно [27] была предпринята попытка улучшить качество аналитических результатов для спектра времён быстрой релаксации при помощи теории возмущений. В ней были найдены поправки, вызванные использованием уточнённых выражений при переходе от разностей к дифференциальной форме записи и учётом отклонения работы агрегации от параболической формы вблизи минимума агрегационной работы. Было показано, что внесение этих поправок к линеаризованной форме кинетического уравнения заметно улучшает согласие зависящего от концентрации ПАВ наибольшего времени быстрой релаксации с соответствующим временем релаксации из численного решения линеаризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга. Однако применение той же процедуры для квазикапельной модели сферических мицелл [26, 28] оказалось не столь успешным.

Поэтому в данной работе поставлена задача модифицировать теорию возмущений в применении к линейаризованному дифференциальному уравнению Беккера-Дёринга таким образом, чтобы она была применима для любой модели сферической мицеллы, а также к другим агрегационным явлениям с релаксацией к состоянию равновесия, описывающейся молекулярным механизмом.

Работа организована следующим образом: в разделах 2 и 3 разрабатывается общая схема аналитического описания быстрой релаксации мицеллярных систем на основе вывода линейаризованного уравнения Беккера-Дёринга без использования приближений для работы образования и без обрезания ряда Тейлора при переходе от конечных разностей к дифференциальной форме уравнений; в разделе 4 и в Приложении при помощи сформулированной схемы получены во втором порядке теории возмущений результаты для произвольной модели сферической мицеллы, которые в разделе 5 использованы для нескольких конкретных моделей; следствия полученных результатов рассмотрены в разделе 6.

2 Получение линейаризованного дифференциального уравнения Беккера-Дёринга

Рассмотрим молекулярный механизм мицеллярной агрегации и распада, который может быть представлен в виде цепочки присоединений отдельных молекул ПАВ к агрегатам и отсоединений от них:



Здесь $a_n c_1$ - это количество мономеров ПАВ, присоединенных к агрегату размера n (n также называется числом агрегации) за единицу времени (a_n - коэффициент присоединения мономеров), b_{n+1} - количество мономеров ПАВ, испущенных агрегатом размера $n+1$ в раствор за единицу времени. Молекулярный механизм описывается набором разностных уравнений Беккера-Дёринга для концентраций c_n агрегатов с различными значениями размеров n . Эти уравнения имеют форму уравнений баланса

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

где J_n - суммарный поток вдоль оси чисел агрегации. Как следует из условия детального баланса, этот поток может быть представлен в виде [23, 24]

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

Здесь \tilde{c}_n - равновесная концентрация агрегатов с числом агрегации n . Уравнение для концентрации мономеров c_1 следует из условия сохранения общего количества ПАВ на единицу объема раствора c :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad c = \sum_{n=1} n c_n(t). \quad (4)$$

С учетом выражений (2) и (4) имеем

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -J_1 - \sum_{n \geq 1} J_n. \quad (5)$$

Равновесная концентрация агрегатов \tilde{c}_n описывается распределением Больцмановского вида:

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_n}, \quad (6)$$

где W_n - минимальная работа (выраженная в единицах тепловой энергии kT) по формированию агрегата размера n . В приближении идеального мицеллярного раствора зависимость работы образования W_n от концентрации мономеров c_1 может быть определена как

$$W_n = \bar{W}_n - (n - 1) \ln(c_1), \quad (7)$$

где \bar{W}_n - работа образования при концентрации мономеров ПАВ, взятой за единицу. Типичный график работы образования в зависимости от числа агрегации n (при общей концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ)) выглядит так, как показано на рисунке 1. Здесь \bar{n}_s - положение минимума $\bar{W}_s = \bar{W}_n|_{n=\bar{n}_s}$ работы образования \bar{W}_n , $\Delta\bar{n}_s$ характеризует полуширину потенциальной ямы на графике работы \bar{W}_n . Кривая на рисунке 1 построена для капельной модели прямой сферической мицеллы в полярном растворителе [25, 26] (кривая 1 соответствует выражениям (76) и (78) ниже в тексте) и для ее параболического приближения (кривая 2 соответствует выражению (13) с параметрами, вычисленными для (76) и (78)). В разделе 5 рассматривается также квазикапельная модель прямых мицелл в полярном растворителе [28, 29] и звездчатая модель сополимерных мицелл [30, 31]. Характерными чертами любой модели мицеллярных растворов при концентрациях мономеров выше ККМ являются: существование максимума работы образования при малых числах агрегации ($n = n_c$), минимума - при больших числах агрегации ($n = n_s$) и рост работы образования для $n \rightarrow \infty$ (в отличие от процессов формирования капель).

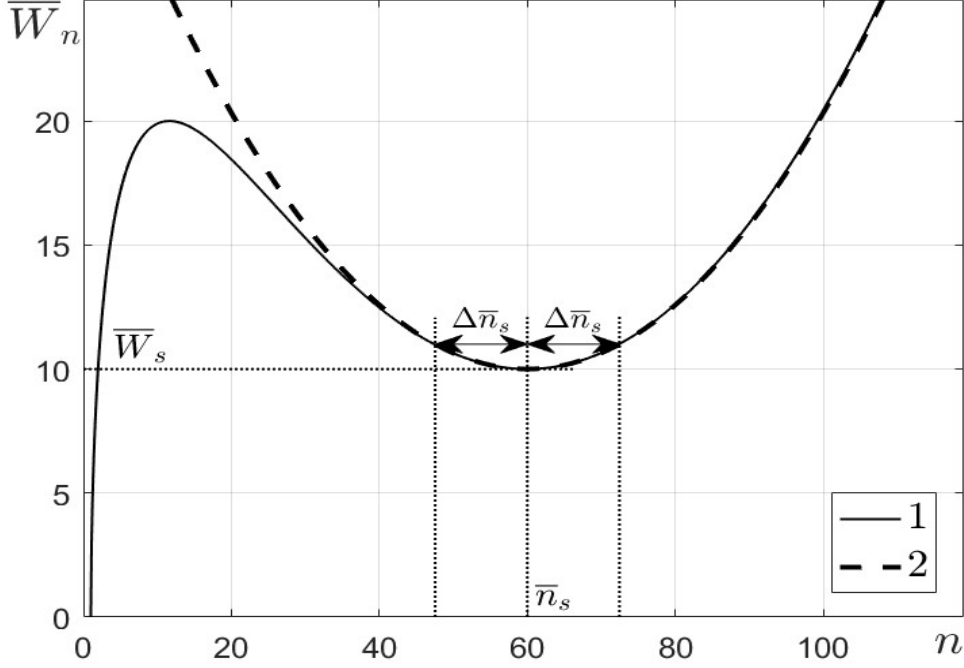


Рис. 1: Работа образования как функция числа агрегации n при концентрации ПАВ выше ККМ.

Вблизи агрегационного равновесия набор уравнений (2)-(5) может быть линеаризован по $\delta c_n(t) \equiv c_n(t) - \tilde{c}_n$ - небольшим отклонениям концентраций от их равновесных значений \tilde{c}_n . В этом случае уравнение (3) имеет вид

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n [\xi_1 - (\xi_{n+1} - \xi_n)], \quad \xi_n = \frac{\delta c_n}{\tilde{c}_n}, \quad n = 2, 3, \dots \quad (8)$$

Подстановка выражения (8) в уравнение (2) и использование (5) дают замкнутый набор линейных уравнений, которые удобно записать в терминах переменных

$$u_n = \xi_n \sqrt{\tilde{c}_n}, \quad \mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (9)$$

в виде

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\hat{A} \mathbf{u}. \quad (10)$$

Матрица \hat{A} в правой стороне уравнения (10) симметрична. Собственные значения этой матрицы определяют спектр обратных времен релаксации. При большой разнице в высоте между потенциальным горбом и ямой в работе образования W_n этот спектр характеризуется иерархией временных масштабов. На этапе быстрой релаксации квазиравновесные распределения агрегатов формируются в областях слева ($1 \leq n \leq n_c$) и справа ($n > n_c$) от потенциального горба работы W_n , при этом общее количество стабильных агрегатов

(мицелл) в области справа от потенциального горба не изменяется. На следующем этапе, стадии медленной релаксации, устанавливается полное равновесное распределение за счет переходов агрегатов через потенциальный горб. Время медленной релаксации на несколько порядков больше, чем время быстрой релаксации.

Численный анализ спектра времен быстрой релаксации как функции концентрации ПАВ ранее проводился в [21] на основе решения уравнения (10) в рамках капельной модели сферических мицелл. Аналитические расчеты спектров быстрых времен релаксации (см. [3, 7, 8, 17]) базируются на нескольких предположениях. Во-первых, квазиравновесное распределение агрегатов устанавливается в области $1 \leq n \leq n_c$ в ходе процесса сверхбыстрой релаксации [15], так что потоки J_n в этой области становятся равными нулю. Помимо этого, условие $J_{n_c} = 0$ приводит к сохранению общего числа мицелл при $n > n_c$ и, как следствие, уравнение (5) принимает вид

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{n > n_c} J_n. \quad (11)$$

Во-вторых, конечные разности в уравнениях (2) и (8) могут быть заменены производными в связи с большими значениями n при $n > n_c$:

$$J_n - J_{n-1} \simeq - \frac{\partial J_n}{\partial n}, \quad \xi_{n+1} - \xi_n \simeq \frac{\partial \xi_n}{\partial n}. \quad (12)$$

В-третьих, суммирование по числам n при $n > n_c$ заменяется интегрированием. В-четвертых, используем квадратичное приближение работы образования W_n вблизи дна потенциальной ямы при $n = n_s$:

$$W_n = W_s + w(r), \quad w(r) \simeq r^2, \quad r = \frac{n - n_s}{(\Delta n_s)}, \quad \Delta n_s = \left(\frac{2}{W''_n(n_s)} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Сравнение с результатами численного интегрирования уравнений Беккера-Дёринга показывает, что первое предположение подтверждается с большой точностью на стадии быстрой релаксации. Легко проверить, что и третье предположение также с хорошей точностью соответствует действительности. Кроме того, можно пренебречь зависимостью коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n , поскольку замена a_n на значение на дне потенциальной ямы a_{n_s} не оказывает существенного влияния на численно найденные времена релаксации.

Для исправления расхождений между результатами аналитического и численного расчета спектра быстрой релаксации, найденными в [21], в работе [27] была предпринята попытка учесть вторую производную в формуле (12) и поправки к параболическому приближению работы образования в выражении (13). В итоге было показано, что соответствующие поправки устраняют вырождение, присутствовавшее в аналитическом спектре, и улучшают согласие с численными расчетами. Однако позже обнаружилось, что подход, сформулированный в работе [27], в применении к квазикапельной модели сферических мицелл [28, 29] даёт значительно худшие результаты. Это можно объяснить большей

асимметрией потенциальной ямы в такой модели. Стало ясно, что подход с использованием теории возмущений из [27] требует переформулировки для более общего случая.

С учетом вышеизложенного принимаем в нашей работе первое и третье предположения. Вместо второго предположения при переходе к непрерывному описанию будем принимать во внимание конечное (но произвольное) число производных.

В области справа от потенциального горба (при $n > n_c$) выражение для работы образования W_n из равновесного распределения (6) можно записать как ряд Тейлора по переменной $r \equiv (n - n_s)/\Delta n_s$ вблизи дна потенциальной ямы, уточняющий выражение (13). Учитывая не только квадратичный, но и последующие члены разложения, которые считаем поправочными, находим из соотношений (6) и (13):

$$W_n = W_s + w(r), \quad w(r) \approx r^2 + \varepsilon_3 r^3 + \varepsilon_4 r^4 + \dots, \quad (14)$$

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}(r) = \tilde{c}_1 e^{-W_s - w(r)} \approx \tilde{c}_1 e^{-W_s - r^2} (1 - \varepsilon_3 r^3 - \varepsilon_4 r^4 + \frac{1}{2} \varepsilon_3^2 r^6 + \dots), \quad (15)$$

где ε_i , $i = 3, 4, \dots$ - соответствующие коэффициенты разложения в ряд Тейлора для работы образования W_n по степеням r .

Заменим аппроксимацию (12) конечных разностей $J_n - J_{n-1}$ и $\xi_{n+1} - \xi_n$ на точные соотношения

$$J_n - J_{n-1} = \hat{D}_- J_n, \quad \xi_{n+1} - \xi_n = \hat{D}_+ \xi_n, \quad (16)$$

где вводятся операторы

$$\hat{D}_- = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}, \quad \hat{D}_+ = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}. \quad (17)$$

Линеаризованные уравнения (11) и (2), (8) могут быть записаны в непрерывной форме как

$$\tilde{c}_1 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = - \int_{-\infty}^{\infty} J_n dn, \quad (18)$$

$$\tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \hat{D}_- J_n, \quad (19)$$

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n [\xi_1 - \hat{D}_+ \xi_n]. \quad (20)$$

Расширим нижний предел интегрирования до $-\infty$ в уравнении (18) ввиду экспоненциального убывания равновесного распределения (15), которые выступает множителем в выражении (8) для J_n .

Если скалярное произведение произвольных функций v_n и q_n определить как

$$(v_n, q_n) = \int_{-\infty}^{\infty} v_n q_n dn, \quad (21)$$

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

$$\begin{aligned} (v_n, \hat{D}_+ q_n) &= (\hat{D}_- v_n, q_n), \\ (v_n, \hat{D}_- q_n) &= (\hat{D}_+ v_n, q_n). \end{aligned} \quad (22)$$

Для заданного равновесного распределения уравнения (18), (19) вместе с уравнением (20) представляют собой полный набор уравнений для концентрации мономеров ξ_1 и распределения $\xi(r)$ (далее будем использовать везде переменную r вместо n). Используя вектор-столбец $\xi = \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi(r) \end{pmatrix}$, указанную систему уравнений можно представить в виде $\partial\xi/\partial t = -\hat{A}\xi$, где \hat{A} - положительно определённый оператор, что будет доказано позднее. Эту систему удобно решать, используя теорию возмущений, если линейный оператор с правой стороны является самосопряжённым. Достижем этого, внося определенные изменения в переменные.

Сперва определим скалярное произведение двух произвольных векторов:

$$\mathbf{v}(r) = \begin{pmatrix} v^{(1)} \\ v(r) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{q}(r) = \begin{pmatrix} q^{(1)} \\ q(r) \end{pmatrix} \quad (23)$$

в форме

$$(\mathbf{v}, \mathbf{q}) = v^{(1)}q^{(1)} + (v, q). \quad (24)$$

Здесь, по аналогии с формулой (21), имеем

$$(v, q) = \int_{-\infty}^{\infty} v(r)q(r)dr. \quad (25)$$

Теперь условие самосопряжённости оператора \hat{A} может быть записано в виде

$$(\mathbf{v}, \hat{A}\mathbf{q}) = (\hat{A}\mathbf{v}, \mathbf{q}). \quad (26)$$

Перейдем, как и в (9), от функции $\xi(r)$ к функции $u(r) = \xi(r)\sqrt{\tilde{c}(r)}$ и от ξ_1 к $u^{(1)} = \xi_1\sqrt{\tilde{c}_1/\Delta n_s}$. Время t удобно заменить на нормированную переменную

$$\tau = \frac{a\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2}t. \quad (27)$$

Тогда, с учетом выражений (15) и (20), уравнения (18) и (19) могут быть переписаны как

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} = - \left\{ \frac{(\Delta n_s)^3}{\tilde{c}_1} \int dr \tilde{c}(r) \right\} u^{(1)} + (\Delta n_s)^{\frac{3}{2}} \int dr \frac{\hat{D}_- [\tilde{c}(r)]}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} u(r), \quad (28)$$

$$\frac{\partial u(r)}{\partial \tau} = \left\{ \frac{(\Delta n_s)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} \hat{D}_- [\tilde{c}(r)] \right\} u^{(1)} - \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{u(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right]. \quad (29)$$

Отметим, что во втором слагаемом в правой части уравнения (28) были использованы соотношения (22). В терминах переменной r операторы \hat{D}_- и \hat{D}_+ имеют вид:

$$\hat{D}_- = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(\Delta n_s)^{k-1}} \frac{\partial^k}{\partial r^k}, \quad \hat{D}_+ = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!(\Delta n_s)^{k-1}} \frac{\partial^k}{\partial r^k}. \quad (30)$$

Малость параметра $1/\Delta n_s$ позволяет учитывать конечное число слагаемых в операторах \hat{D}_- и \hat{D}_+ для достижения заданной точности. В определение этих операторов включён

дополнительный множитель Δn_s , и теперь главными приближениями для них являются $\hat{D}_- \approx -\frac{\partial}{\partial r}$, $\hat{D}_+ \approx \frac{\partial}{\partial r}$.

Для удобства будем использовать величины

$$S = e^{-\frac{W_s}{2}} (\Delta n_s)^{\frac{3}{2}}, \quad U = \frac{e^{W_s}}{\tilde{c}_1} \int_{-\infty}^{\infty} dr \tilde{c}(r) = \int_{-\infty}^{\infty} dr e^{-w(r)}, \quad (31)$$

$$y(r) = \frac{e^{\frac{W_s}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}(r)}} \hat{D}_- [\tilde{c}(r)] = e^{\frac{w(r)}{2}} \hat{D}_- [e^{-w(r)}]. \quad (32)$$

Определим также оператор \hat{H} как

$$\hat{H}[v(r)] = \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{v(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right]. \quad (33)$$

С использованием выражений (6) и (14), (15) определение (33) может быть переписано в более удобной форме:

$$\hat{H}[v(r)] = e^{w(r)/2} \hat{D}_- \left[e^{-w(r)} \hat{D}_+ [e^{w(r)/2} v(r)] \right]. \quad (34)$$

Оператор \hat{H} является самосопряженным, если скалярное произведение определяется как в (21). Действительно, имея в виду (22), находим:

$$(v, \hat{H}q) = \int_{-\infty}^{+\infty} v(r) \frac{1}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \hat{D}_- \left[\tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{q(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right] dr = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{c}(r) \hat{D}_+ \left[\frac{v(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \hat{D}_+ \left[\frac{q(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] dr. \quad (35)$$

С учётом определений (31)-(34), уравнения (28), (29) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} &= -US^2 u^{(1)} + S \int_{-\infty}^{+\infty} dr y(r) u(r), \\ \frac{\partial u(r)}{\partial \tau} &= Sy(r) u^{(1)} - \hat{H}u(r). \end{aligned} \quad (36)$$

В матричной форме система (36) может быть записана как

$$\partial_\tau \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u(r) \end{pmatrix} = -\hat{A} \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u(r) \end{pmatrix}, \quad (37)$$

где линейный оператор развития \hat{A} задается матрицей

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} US^2 & -S \cdot (y, \dots) \\ -Sy(r) & \hat{H} \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Этот оператор является самосопряженным, то есть удовлетворяет условию (26). Действительно, вычисляя в (26) левую часть, находим

$$(\mathbf{v}, \hat{A}\mathbf{q}) = US^2 v^{(1)} q^{(1)} - Sv^{(1)} \cdot (y, q) - Sq^{(1)} \cdot (y, v) + (v, \hat{H}q). \quad (39)$$

Учитывая формулу (35), получаем выражение, симметричное относительно перестановки $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{q}$.

Приведем еще несколько полезных соотношений, основанных на определениях (31)-(34), формуле (22) и очевидных равенствах. В частности, из определения (30) операторов \hat{D}_- и \hat{D}_+ следует: $\hat{D}_+[1] = \hat{D}_-[1] = 0$, $\hat{D}_+[r] = 1$, $\hat{D}_-[r] = -1$. Также имеем

$$\hat{H}\sqrt{\tilde{c}_1} = 0, \quad (40)$$

$$\hat{H}f(r) = y(r), \quad f(r) = \frac{e^{\frac{w_s}{2}}}{\sqrt{\tilde{c}_1}} r \sqrt{\tilde{c}(r)} = r e^{-\frac{w(r)}{2}}, \quad (41)$$

$$(y(r), \sqrt{\tilde{c}(r)}) = 0, \quad (42)$$

$$(y, f) = U. \quad (43)$$

Используя эти соотношения, можно найти векторы χ_i , удовлетворяющие уравнению $\hat{A}\chi_i = 0$, $i = 1, 2$ (нулевые моды оператора \hat{A}). Это вектор

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-\frac{w(r)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (44)$$

который соответствует закону сохранения общего числа мицелл и вектор

$$\chi_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ S r e^{-\frac{w(r)}{2}} \end{pmatrix}, \quad (45)$$

связанный с законом сохранения общего количества ПАВ.

3 Оператор развития \hat{A} в \hat{H} -представлении

Пусть E_j и $\psi_i(r)$ будут собственными значениями и нормированными собственными функциями оператора \hat{H} соответственно:

$$\hat{H}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r), \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (46)$$

Используя определение (33) и свойство (35), получим следующее представление для собственных значений E_i :

$$E_i = (\psi_i, \hat{H}\psi_i) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(r) \left(\hat{D}_+ \left[\frac{\psi_i(r)}{\sqrt{\tilde{c}(r)}} \right] \right)^2 dr. \quad (47)$$

Из выражения (47) видно, что $E_i \geq 0$ для всех i . Устроим нумерацию по i так, чтобы собственные значения E_i были расположены в возрастающем порядке. Согласно соотношению (40), минимальное значение $E_0 = 0$ соответствует собственной функции

$$\psi_0(r) = e^{-w(r)/2}/U. \quad (48)$$

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

$$y(r) = \sum_{k=0}^{\infty} y_k \psi_k, \quad y_k = (y, \psi_k), \quad (49)$$

$$u(r) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \psi_k, \quad u_k = (u, \psi_k). \quad (50)$$

В данном представлении скалярное произведение (25) имеет вид

$$(v, q) = \sum_{k \geq 0} v_k q_k, \quad (51)$$

а систему уравнений (36) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^{(1)}}{\partial \tau} &= -US^2 u^{(1)} + S \sum_{i=0} y_i u_i, \\ \frac{\partial u_k}{\partial \tau} &= S y_k u^{(1)} - E_k u_k, \quad k = 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (52)$$

В матричных обозначениях эта система выглядит следующим образом:

$$\partial_\tau \mathbf{u} = -\hat{A} \mathbf{u}, \quad (53)$$

где вводится вектор

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u_k \end{pmatrix}, \quad (54)$$

а матрица \hat{A} определяется как

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} US^2 & -Sy_0 & -Sy_1 & -Sy_2 & \cdots & -Sy_j & \cdots \\ -Sy_0 & E_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ -Sy_1 & 0 & E_1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ -Sy_2 & 0 & 0 & E_2 & \cdots & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ -Sy_j & 0 & 0 & 0 & \cdots & E_j & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (55)$$

Данная матрица является реализацией оператора развития (38) в \hat{H} -представлении.

Известно, что оператор \hat{A} имеет дважды вырожденное нулевое собственное значение. Найдём точное уравнение для собственных значений матрицы (55). Используя разложение по собственным функциям оператора \hat{H} в соотношении (41) и принимая во внимание (46), находим

$$y_k = E_k f_k, \quad f_k = (f, \psi_k). \quad (56)$$

Выражение (56) показывает, что $y_0 = 0$ при $E_0 = 0$. Таким образом, вторая строка и второй столбец матрицы (55) состоят из нулей. Этот факт позволяет переписать характеристическое уравнение

$$\det(\hat{A} - \lambda \hat{I}) = 0 \quad (57)$$

в форме

$$\lambda \left[(US^2 - \lambda) - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(Sy_j)^2}{(E_j - \lambda)} \right] = 0, \quad (58)$$

где одно из нулевых собственных значений определяется множителем λ . Чтобы выделить оставшееся нулевое собственное значение, воспользуемся соотношением (43), в котором напишем скалярное произведение в виде (51) и учтем (56). Умножая обе части на S^2 , получаем

$$US^2 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(Sy_j)^2}{E_j} = 0. \quad (59)$$

Вычитая из характеристического уравнения (58), деленного на λ , соотношение (59) и, поделив результат снова на λ , находим уравнение для ненулевых собственных значений матрицы (55) в форме

$$1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(Sy_j)^2}{(E_j - \lambda) E_j} = 0. \quad (60)$$

Видно, что все корни уравнения (60) должны быть положительными. Действительно, если положить $\lambda \leq 0$, то левая часть этого уравнения не сможет обратиться в ноль в силу неравенства $E_j > 0$ (соотношение (47)).

Будем решать это уравнение с помощью теории возмущений.

4 Теория возмущений

Рассчитаем величины E_j и y_j^2 (стоящие в уравнении (60)) во втором порядке теории возмущений. Для этого воспользуемся следующим представлением оператора \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}^{(1)} + \hat{V}^{(2)}. \quad (61)$$

Здесь $\hat{H}^{(0)}$ - оператор в главном приближении, а $\hat{V}^{(1)}$, $\hat{V}^{(2)}$ - поправочные операторы первого и второго порядка малости соответственно. При получении операторов $\hat{V}^{(i)}$, $i = 1, 2$ имеем дело с двумя источниками поправок. Первый - это переход от дискретных уравнений к непрерывным. Считая, что $(\Delta n_s)^{-1}$ - малый параметр, ограничимся учётом первых трёх членов в выражениях (30) для операторов \hat{D}_- и \hat{D}_+ . Второй источник - аппроксимация (14) работы образования вблизи дна потенциальной ямы. Параметры $\varepsilon_3 \equiv \frac{1}{6} \frac{\partial^3 W(r)}{\partial r^3} \Big|_{r=0}$, $\varepsilon_4 \equiv \frac{1}{24} \frac{\partial^4 W(r)}{\partial r^4} \Big|_{r=0}$ из выражения (14) полагаем величинами первого и второго порядка малости соответственно. Таким образом, из определения (34) получаем следующие выражения для главного оператора $\hat{H}^{(0)}$ и поправочного оператора первого порядка $\hat{V}^{(1)}$:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + (r^2 - 1), \quad (62)$$

$$\hat{V}^{(1)} = \frac{1}{\Delta n_s} \left[-r \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial}{\partial r} + r(r^2 - 2) \right] + \varepsilon_3 [3r(r^2 - 1)]. \quad (63)$$

Оператор $\hat{V}^{(2)}$ напомним как сумму

$$\hat{V}^{(2)} = \hat{V}^{(2,0)} + \hat{V}^{(1,1)} + \hat{V}^{(0,2)}. \quad (64)$$

Второй порядок малости оператора $\hat{V}^{(2)}$ обеспечивается для $\hat{V}^{(2,0)}$ поправками, вызванными учётом производных высокого порядка, для $V^{(0,2)}$ - поправками к работе образования и для $V^{(1,1)}$ поправками смешанного типа. В результате имеем

$$\begin{aligned} \hat{V}^{(2,0)} &= \frac{1}{(\Delta n_s)^2} \left[-\frac{1}{12} \frac{\partial^4}{\partial r^4} - \frac{1}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{12} (7r^4 - 24r^2 + 3) \right], \\ \hat{V}^{(1,1)} &= \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} \left[-\frac{3}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 3r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{9}{2} r^2 (r^2 - 2) \right], \\ \hat{V}^{(0,2)} &= \varepsilon_3^2 \left[\frac{9}{4} r^4 \right] + \varepsilon_4 [2r^2(2r^2 - 3)]. \end{aligned} \quad (65)$$

Оператор $\hat{H}^{(0)}$ связан очевидным отношением $\hat{H}^{(0)} = 2\hat{h}_0 - 1$ с оператором квантового гармонического осциллятора $\hat{h}_0 = \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + r^2 \right)$, записанным в безразмерных переменных. Это позволяет написать собственные функции и собственные значения \hat{H}_0 как

$$\hat{H}^{(0)} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}, \quad E_k^{(0)} = 2k, \quad \psi_k^{(0)} = e^{-\frac{r^2}{2}} H_k(r), \quad k = 0, 1, \dots \quad (66)$$

где $H_k(r) = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} e^{r^2} \frac{\partial^k}{\partial r^k} \left(e^{-r^2} \right)$ - полиномы Эрмита, нормированные условиями

$$\left(\psi_k^{(0)}, \psi_n^{(0)} \right) = \delta_{k,n}. \quad (67)$$

Отметим, что наименьшее собственное значение $E_0^{(0)} = 0$ является, согласно соотношению (40), точным результатом, а соответствующая собственная функция $\psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\frac{r^2}{2}}$ совпадает с главным приближением для точной функции $\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{U}} e^{-\frac{w(r)}{2}}$.

Подробности расчетов величин E_j и y_j приведены в Приложении. С необходимой точностью имеем

$$E_k^{(0)} = 2k, \quad E_k^{(1)} = 0, \quad E_k^{(2)} = - \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + 6 \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{27}{2} \varepsilon_3^2 - 6\varepsilon_4 \right) k^2 \quad (68)$$

и

$$\begin{aligned} y_k^{(0)} &= \sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \delta_{1,k}, \\ y_k^{(1)} &= \sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \left(3\varepsilon_3 + \frac{2}{\Delta n_s} \right) \delta_{2,k}, \\ y_1^{(2)} &= -\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2} \left[\frac{3}{2(\Delta n_s)^2} + \frac{9}{2} \frac{\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{165}{32} \varepsilon_3^2 - \frac{9}{8} \varepsilon_4 \right]. \end{aligned} \quad (69)$$

Как следует из выражений (68) и (69), вклад главного порядка присутствует только в величине y_1 , а вклады первого порядка малости входят только в величину y_2 . Величины y_j^2 из уравнения (60) имеют четвертый порядок малости при $j > 2$, а значит, соответствующими слагаемыми можно пренебрегать, если нас интересует наименьшее собственное значение λ (в данном случае знаменатели в этих слагаемых не малы). Таким образом, можем переписать уравнение (60) в следующей форме:

$$1 + \frac{z_1}{(E_1 - \lambda)} + \frac{z_2}{(E_2 - \lambda)} = 0, \quad z_i = \frac{(S y_i)^2}{E_i}, \quad i = 1, 2. \quad (70)$$

С учетом выражений (68) и (69), величины z_1 и z_2 находятся во втором порядке теории возмущений как

$$\begin{aligned} z_1 &= \sqrt{\pi}(\Delta n_s)^3 e^{-W_s} \left(1 - \frac{2}{(\Delta n_s)^2} - \frac{6\varepsilon_3}{\Delta n_s} - \frac{57\varepsilon_3^2}{16} - \frac{3\varepsilon_4}{4} \right), \\ z_2 &= \sqrt{\pi}(\Delta n_s)^3 e^{-W_s} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{6\varepsilon_3}{\Delta n_s} + \frac{9\varepsilon_3^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (71)$$

Выбирая наименьший корень уравнения (70), находим

$$\lambda_{min} = \frac{1}{2} \left[(E_1 + z_1 + E_2 + z_2) - \sqrt{(E_1 + z_1 - E_2 - z_2)^2 + 4z_1 z_2} \right]. \quad (72)$$

Пренебрегая поправочными членами, имеем из выражения (72):

$$\lambda_{min}^{(0)} = \frac{1}{2} \left[\bar{E}_1^{(0)} + E_2^{(0)} - \left| \bar{E}_1^{(0)} - E_2^{(0)} \right| \right], \quad (73)$$

где

$$\bar{E}_1^{(0)} \equiv E_1^{(0)} + z_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, \quad E_2^{(0)} = 4, \quad z_1^{(0)} = \sqrt{\pi}(\Delta n_s)^3 e^{-W_s}. \quad (74)$$

Величина $z_1^{(0)}$ является монотонно возрастающей функцией равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 и достигает значения $z_1^{(0)} = 2$ при концентрации \tilde{c}_1^* , при которой $\bar{E}_1^{(0)} = E_2^{(0)}$. Таким образом,

$$\lambda_{min}^{(0)} = \begin{cases} \bar{E}_1^{(0)} = 2 + z_1^{(0)}, & \tilde{c}_1 < \tilde{c}_1^* \\ E_2^{(0)} = 4, & \tilde{c}_1 \geq \tilde{c}_1^* \end{cases} \quad (75)$$

Концентрация \tilde{c}_1^* соответствует точке вырождения собственных значений в главном приближении. На достаточном расстоянии от этой точки, когда разность $\left| \bar{E}_1^{(0)} - E_2^{(0)} \right|$ значительно превышает величину поправочных вкладов, корень в выражении (72) может быть разложен в ряд. Однако в окрестности точки вырождения это недопустимо, поэтому в дальнейшем будем использовать выражение (72) во всём диапазоне концентраций.

5 Результаты для различных моделей мицелл

В качестве иллюстрации подхода, рассмотренного в разделе 4, найдём уточненное аналитическое выражение для времени быстрой релаксации для двух моделей прямых сферических мицелл (капельная и квазикапельная модели, описанные в [25, 26, 28, 29]) и для звездчатой модели сферической мицеллы [30, 31]. Капельная модель прямой сферической мицеллы предполагает, что молекулы растворителя (воды) не проникают в гидрофильную корону и гидрофобное ядро мицеллы. Квазикапельная модель агрегатов, напротив, при небольших числах агрегации позволяет частично вводить молекулы растворителя между полярными головками ПАВ и еще глубже в гидрофобное ядро, но не в центр гидрофобного ядра мицеллы. Такая модель предполагает, что полярные головки молекул ПАВ меньше, а их гидрофобные хвосты жестче, чем в случае капельной модели. Звездчатая модель построена для мицелл, образующихся в растворах диблок-сополимеров, блоки которых амфифильны по отношению к растворителю (не обязательно воде).

Результаты расчета при помощи выражения (72) будут сопоставлены со значением Λ_{\min}^{-1} наибольшего времени быстрой релаксации, найденным из спектра собственных значений матрицы \hat{A} линейных уравнений Беккера-Дёринга (уравнение (10)). При этом обратные времена релаксации λ_{\min} из выражения (72), полученные в терминах времени τ , будут переведены в "настоящее" время t при помощи соотношения $\Lambda_{\min} t = \lambda_{\min} \tau$, которое с учетом (27) дает $\Lambda_{\min} = \frac{a\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} \lambda_{\min}$. Оба времени - Λ_{\min}^{-1} и λ_{\min}^{-1} - описывают одну и ту же релаксацию, но их зависимость от концентрации ПАВ, очевидно, разная.

Зависимость времени быстрой релаксации от концентрации ПАВ определяется в уравнениях (10) и (72) через равновесную концентрацию мономеров, но более естественным является представление этой зависимости в терминах равновесной степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = \sum_{n \geq n_c} n \tilde{c}_n / \sum_{n \geq 1} n \tilde{c}_n$, то есть доли всего ПАВ, содержащегося в мицеллах в равновесии.

5.1 Модели прямых молекулярных мицелл

Работа образования \bar{W}_n как функция числа агрегации определяется для капельной модели сферической мицеллы, согласно [21, 31], выражением:

$$\bar{W}_n = w_1(n-1)^{4/3} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{2/3}. \quad (76)$$

Квазикапельную модель используем в форме, предложенной в [28, 31]:

$$\bar{W}_n = v_1(n-1)^2 + v_2(n-1)^{3/2} + v_3(n-1). \quad (77)$$

Недавно в работе [13] методом молекулярной динамики было получено распределение мицелл по размерам в водном растворе цвиттер-ионного ПАВ октилфосфохолина. Это распределение было использовано для нахождения работы образования для мицелл, состоящих из 2 ÷ 40 молекул, и её зависимость от агрегационного числа была признана соответствующей выражению (77).

Для удобства сравнения капельной и квазикапельной моделей выберем параметры w_1 , w_2 , w_3 и v_1 , v_2 , v_3 из выражений (76) и (77) при помощи одинаковых условий на минимальное и максимальное значение работы образования \bar{W}_n :

$$\tilde{n}_s = 60, \quad \tilde{W}_s = 10, \quad \tilde{W}_c = 20. \quad (78)$$

Как следует из выражений (76)-(78),

$$w_1 = 1.011, \quad w_2 = -8.213, \quad w_3 = 17.305, \quad (78a)$$

$$v_1 = 0.0667, \quad v_2 = -1.069, \quad v_3 = 4.445. \quad (78b)$$

На рисунках 1 и 2 показаны графики зависимости работы образования \bar{W}_n и её степенных приближений у дна потенциальной ямы от числа агрегации n . Как следует из

рисунков 1 и 2, потенциальная яма графика \overline{W}_n в случае капельной модели более симметрична и характеризуется большей полушириной, нежели в случае квазикапельной модели.

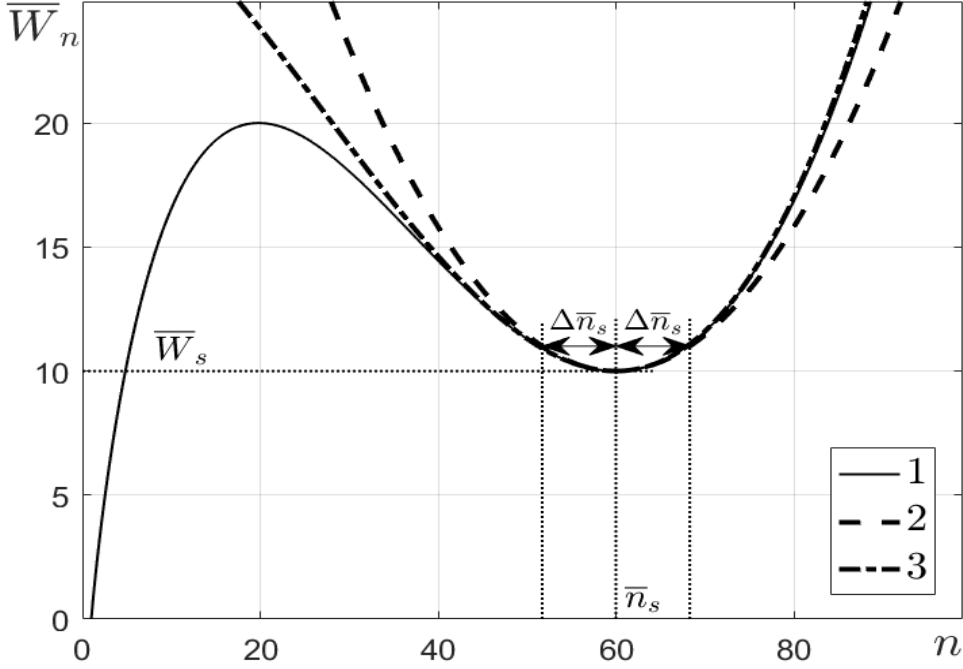


Рис. 2: Работа образования \overline{W}_n как функция числа агрегации n для квазикапельной модели сферической мицеллы (1), ее параболического приближения (2) и кубического приближения (3).

Наименьшее обратное время быстрой релаксации Λ_{min} рассчитывалось в обеих моделях в диапазоне степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.10 \div 0.97$, что соответствует диапазону равновесной концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.01 \div 1.10$. Параметры, характеризующие форму потенциальной ямы работы агрегации (см. выражения (13) и (14)), монотонно изменялись в этом диапазоне в интервалах $\Delta n_s = 12.43 \div 12.35$, $\varepsilon_3 = 0.012 \div 0.0036$, $\varepsilon_4 = -0.0052 \div -0.0031$ (для капельной модели) и $\Delta n_s = 8.22 \div 7.89$, $\varepsilon_3 = 0.081 \div 0.066$, $\varepsilon_4 = -0.0042 \div -0.0031$ (для квазикапельной модели). Наиболее существенно изменялся параметр S (см. определение (31)): в интервале $S = 0.4 \div 5.8$ для капельной модели и в интервале $S = 0.29 \div 3.52$ для квазикапельной модели.

На рисунках 3 и 4 показана зависимость Λ_{min} от степени мицеллизации в капельной и квазикапельной моделях соответственно. Кривые (1) и (2) демонстрируют поведение собственных значений в главном приближении, а пересечение этих кривых при $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}^*$ соответствует точке вырождения. Кривая (3) иллюстрирует поведение решения (73) уравнения (70) без поправочных членов, а кривая (5) показывает поведение решения (72) уравнения (70) с поправочными членами. Кривая (4) была получена путем численного определения наименьшего собственного значения быстрой релаксации матрицы \hat{A} линеаризованного уравнения Беккера-Дёринга (10). Кривая (6) была получена с помощью выражений (72), (71), в которых положили $\varepsilon_3 = 0$ (то есть пренебрегли асимметрией потенциальной ямы

работы образования, как и в [30]).

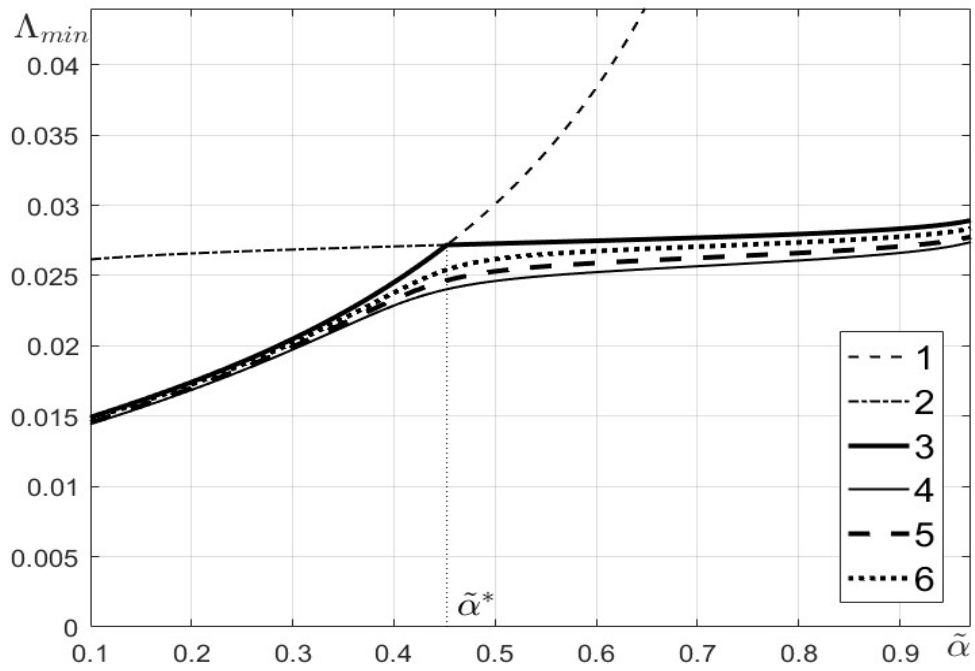


Рис. 3: Наименьшее обратное время быстрой релаксации в капельной модели.

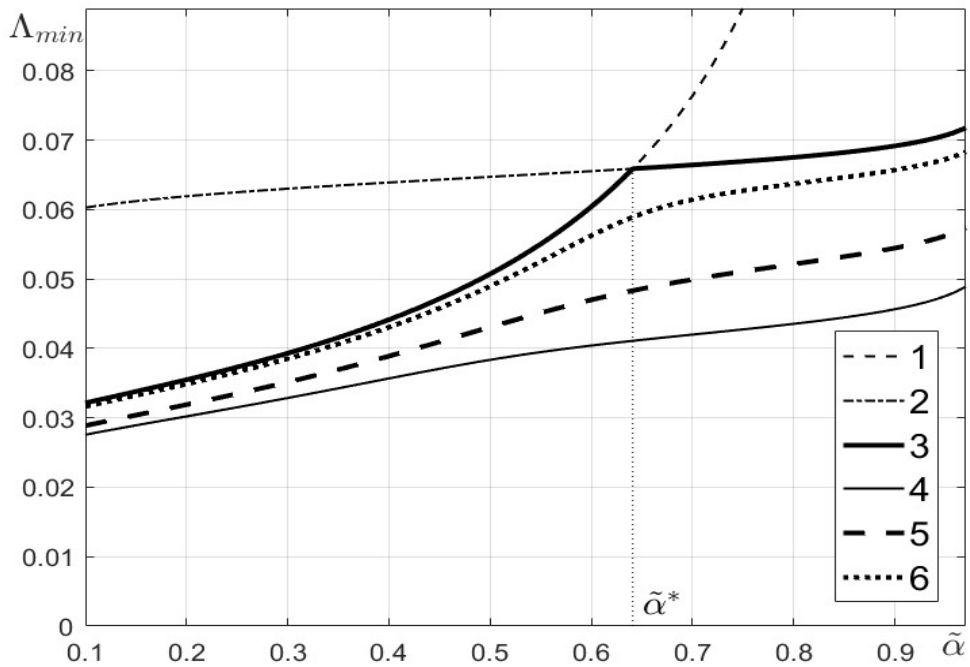


Рис. 4: Наименьшее обратное время быстрой релаксации в квазикапельной модели.

Как следует из рисунка 3, в капельной модели главное приближение находится в неплохом согласии с точным расчетом. Учет поправок делает согласие весьма хорошим (намного лучше, чем в [30]). Но в квазикапельной модели разница между главным приближением

и точными значениями очень велика и достигает при высоких концентрациях 50%. Тот факт, что кривая (5) ближе к кривой (4) на рисунках 3 и 4, показывает, что улучшение результатов расчетов Λ_{\min} по сравнению с результатами [30] связано с учётом асимметрии работы образования.

Как видно из рисунков 3 и 4, в обеих моделях обратные времена быстрой релаксации демонстрируют монотонный рост с увеличением концентрации ПАВ (или степени мицеллизации). При минимальной рассматриваемой степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.1$ их соотношение в квазикапельной и капельной моделях равно $\frac{\Lambda_{\min}^{(q)}}{\Lambda_{\min}^{(d)}} = 1.91$, а при максимальной степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.97$ это соотношение несколько снижается до $\frac{\Lambda_{\min}^{(q)}}{\Lambda_{\min}^{(d)}} = 1.79$. Большее значение времени релаксации в капельной модели, обеспечивается большей шириной потенциальной ямы работы образования. Если учесть этот фактор путем перехода к обратному времени релаксации λ_{\min} (в терминах τ), то отношение времён становится ближе к единице: $\frac{\lambda_{\min}^{(q)}}{\lambda_{\min}^{(d)}} = 0.84$ при $\tilde{\alpha} = 0.1$ (это та величина степени мицеллизации, при которой можно говорить о влиянии формы агрегационной работы на времена релаксации, поскольку в этой точке высота горба и глубина ямы в обеих моделях равны), и сейчас время релаксации $(\lambda_{\min}^{(q)})^{-1}$ в квазикапельной модели больше. Это связано со значительной асимметрией работы образования, которая увеличивает ширину ямы с одной из сторон. Если вычислить ширину ямы r_* из условия $w(r_*) = 1$ и оставить два члена в разложении $w(r) = r^2 + \varepsilon_3 r^3$ в выражении (14), то получим в главном приближении $r_*^{(0)} = 1$ ($n_*^{(0)} - n_s = \Delta n_s$), а с учетом поправки, выбирая большее решение, находим $r_*^2 = 1 + |\varepsilon_3|$ и $(n_* - n_s)^2 = (\Delta n_s)^2(1 + |\varepsilon_3|)$. Заметим, что это приводит отношение времён практически к единице: $\frac{\lambda_{\min}^{(q)}}{\lambda_{\min}^{(d)}} \approx 0.9$.

5.2 Модель сополимерных мицелл

Для описания сополимерных сферических мицелл будем использовать звездчатую модель работы образования как функцию числа агрегации n в виде, рассмотренном в [31]:

$$\overline{W}_n = w_1(n-1)^{3/2} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{2/3}. \quad (79)$$

В [31] было сделано предположение, что $w_1 = 1$, параметр w_3 может изменяться от 20 до 50, а глубина потенциальной ямы весьма значительна. В качестве примера выберем в формуле (79) следующие значения параметров: $w_1 = 1$, $w_2 = -15$, $w_3 = 30$. Соответствующий график работы образования \overline{W}_n для сополимерных мицелл показан на рисунке 5.

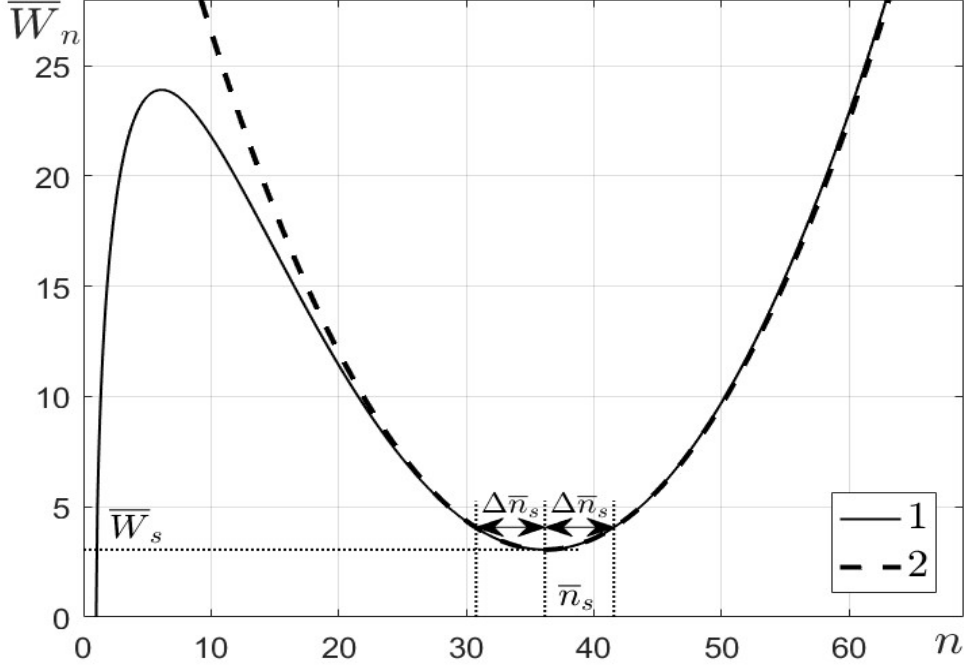


Рис. 5: Работа образования и ее параболическое приближение для сополимерных сферических мицелл.

На рисунке 6 приведены результаты расчета наименьшего обратного времени быстрой релаксации в том же интервале степени мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.10 \div 0.97$, что и для прямых мицелл. Для сополимерных мицелл этот интервал соответствует диапазону равновесной концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 0.87 \div 1.019$. Параметры, характеризующие форму потенциальной ямы работы образования, согласно выражениям (13), (14) и (31), монотонно меняются в этом диапазоне в пределах $\Delta n_s = 5.44 \div 5.39$, $\varepsilon_3 = 0.015 \div 0.0099$, $\varepsilon_4 = -0.0033 \div -0.0023$, $S = 0.37 \div 3.53$. Смысл кривых (1)-(5) на рисунке 6 такой же, как и на рисунках 3 и 4. Кривая (6) рассчитана для строгой параболической аппроксимации работы образования, то есть для $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 0$. Как видно из рисунка 6, кривая (5) (полученная из решения (72)) практически совпадает с численно найденной "точной" кривой (4). Это означает, что основной вклад в поправки связан с производными более высокого порядка в разложении работы образования \overline{W}_n в точке ее минимума.

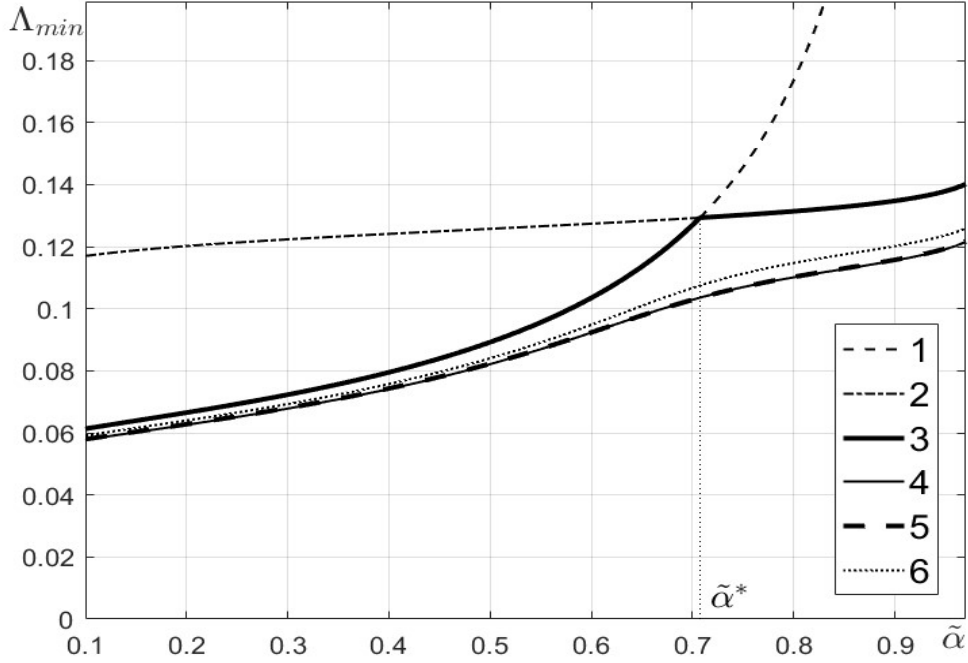


Рис. 6: Наименьшее обратное время быстрой релаксации в звездчатой модели сополимерных мицелл.

6 Выводы

В данной работе рассмотрена усовершенствованная общая схема кинетического описания быстрой релаксации в ансамбле сферических мицелл в растворах ПАВ. Эта схема основана на приведении линеаризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга (10) к дифференциальному уравнению произвольного порядка (36). Было показано, что решение этого уравнения можно найти с помощью теории возмущений, где главное приближение соответствует кинетическому уравнению Анианссона в случае симметричной потенциальной ямы работы образования. Для иллюстрации применения общей кинетической схемы было аналитически рассчитано наибольшее время быстрой релаксации (72) как функция концентрации ПАВ во втором порядке теории возмущений для капельной и квазикапельной модели прямых сферических мицелл и звездчатой модели сополимерных мицелл. Результаты, полученные для капельной и особенно для квазикапельной модели, представленные на рисунках 3 и 4, показывают, что учёт асимметрии работы образования позволяет значительно улучшить результаты, полученные ранее в [30]. Для модели сополимерных мицелл получено практически точное согласие между наибольшими временами быстрой релаксации, полученными аналитически в рамках теории возмущений, и найденными численно из линеаризованных разностных уравнений Беккера-Дёринга.

Приложение

Чтобы найти собственные функции и собственные значения оператора (61) во втором порядке теории возмущений, можно использовать стандартные формулы, приведенные, например, в [32]. Кроме того, следует учитывать, что в нашем случае оператор возмущений в выражении (61) включает вклады первого и второго порядка малости. Поправки первого порядка малости к собственным значениям находятся как

$$E_k^{(1)} = V_{k,k}^{(1)}, \quad (80)$$

где $V_{k,j}^{(i)}$ - матричные элементы операторов возмущений:

$$V_{k,j}^{(i)} \equiv (\psi_k^{(0)}, \hat{V}^{(i)} \psi_j^{(0)}), \quad i = 1, 2. \quad (81)$$

Принимая во внимание, что оператор (63) является нечётным по отношению к переменной r , можно сделать вывод, что

$$E_k^{(1)} = 0, \quad \forall k. \quad (82)$$

Поправки второго порядка к собственным значениям определяются выражениями

$$E_k^{(2)} = \sum_{j \neq k} \frac{|V_{j,k}^{(1)}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} + V_{k,k}^{(2)}, \quad (83)$$

где к обычной поправке второго порядка добавлено слагаемое, связанное с $\hat{V}^{(2)}$ - поправочным оператором второго порядка малости.

Расчеты элементов матрицы с помощью формул (63)-(65) дают следующее:

$$V_{j,k}^{(1)} = \sqrt{2k+2} \left[\frac{k}{\Delta n_s} - \frac{3}{2}\varepsilon_3 + \frac{9}{4}\varepsilon_3(k+1) \right] \delta_{j,k+1} + \sqrt{2k} \left[\frac{k-1}{\Delta n_s} - \frac{3}{2}\varepsilon_3 + \frac{9}{4}\varepsilon_3 k \right] \delta_{j,k-1} + \frac{3}{8}\varepsilon_3 \sqrt{(2k+6)(2k+4)(2k+2)} \delta_{j,k+3} + \frac{3}{8}\varepsilon_3 \sqrt{(2k-4)(2k-2)2k} \delta_{j,k-3}, \quad (84)$$

$$V_{k,k}^{(2)} = \left[\left(\frac{1}{(\Delta n_s)^2} + \frac{15\varepsilon_3}{2\Delta n_s} + \frac{27}{8}\varepsilon_3^2 + 6\varepsilon_4 \right) k^2 + \left(-\frac{1}{(\Delta n_s)^2} - \frac{3\varepsilon_3}{2\Delta n_s} + \frac{27}{8}\varepsilon_3^2 \right) k + \frac{27}{16}\varepsilon_3^2 \right]. \quad (85)$$

Подстановка соотношений (84) и (85) в выражение (83) и учёт (66) приводят к финальному выражению (68) для второй поправки к собственным значениям E_k . Отметим простую зависимость этого выражения от k^2 , которая возникла в связи со значительными упрощениями при суммировании двух вкладов в выражении (83).

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

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)}, \quad (86)$$

где $\psi_k^{(1)}$ и $\psi_k^{(2)}$ - поправки, соответственно, первого и второго порядка к главным членам $\psi_k^{(0)}$,

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{j \neq k} \frac{V_{j,k}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}. \quad (87)$$

$$\begin{aligned} \psi_k^{(2)} = & \sum_{j \neq k} \frac{V_{j,k}^{(2)}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} + \\ & + \sum_{l \neq k} \sum_{j \neq k} \frac{V_{j,k}^{(1)} V_{l,j}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})} \psi_l^{(0)} - \sum_{l \neq k} \frac{V_{k,k}^{(1)} V_{l,k}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \psi_l^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{|V_{j,k}^{(1)}|^2}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \quad (88)$$

Обратим внимание, что первое слагаемое в соотношении (88) представляет собой вклад, аналогичный выражению (87) с учётом замены $V_{j,k}^{(1)}$ на $V_{j,k}^{(2)}$.

Для вычисления величин y_k будем использовать соотношение $y_k = E_k f_k$, полученное в (56). При вычислении E_k требуется найти скалярное произведение $f_k = (f, \psi_k)$ для всех возможных k . Величина f_0 не представляет интереса, поскольку $E_0 = 0$, а следовательно $y_0 = 0$ (это строгий результат, верный во всех порядках теории возмущений).

Для вычисления во втором порядке теории возмущений f_k при $k \neq 0$ достаточно использовать выражения (86)-(88) и разложение величины $f(r)$ до второго порядка.

$$f(r) = f^{(0)}(r) + f^{(1)}(r) + f^{(2)}(r). \quad (89)$$

Используя соотношения (41) и (42), получим:

$$f^{(0)}(r) = r e^{-r^2/2}, \quad f^{(1)}(r) = -\frac{1}{2} \varepsilon_3 r^4 e^{-r^2/2}, \quad f^{(2)}(r) = \frac{1}{8} (\varepsilon_3^2 r^7 - 4\varepsilon_4 r^5) e^{-r^2/2}. \quad (90)$$

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

$$f^{(0)}(r) = \frac{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2}}{2} \psi_1^{(0)}, \quad f^{(1)}(r) = -\frac{\sqrt[4]{\pi}}{8} \varepsilon_3 \left(3\psi_0^{(0)} + 6\sqrt{2}\psi_2^{(0)} + 2\sqrt{6}\psi_4^{(0)} \right). \quad (91)$$

Как следует из формулы (91), в главном порядке получаем

$$f_k^{(0)} = \left(f^{(0)}, \psi_k^{(0)} \right) = \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \delta_{k,1}, \quad (92)$$

то есть только величина $f_1^{(0)}$ имеет ненулевое значение. Первая поправка определяется суммой

$$f_k^{(1)} = \left(f^{(1)}, \psi_k^{(0)} \right) + \left(f^{(0)}, \psi_k^{(1)} \right). \quad (93)$$

Первый член в выражении (93) можно найти с помощью разложения (91) и условия (67) в виде

$$\left(f^{(1)}, \psi_k^{(0)} \right) = -\varepsilon_3 \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{3\sqrt{2}}{8} \delta_{k,0} + \frac{3}{2} \delta_{k,2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \delta_{k,4} \right). \quad (94)$$

Для нахождения второго слагаемого в выражении (93) необходимо также использовать соотношения (87) и (84). В результате, имеем

$$\left(f^{(0)}, \psi_k^{(1)} \right) = \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left[-\frac{3\sqrt{2}}{8} \varepsilon_3 \delta_{k,0} + \left(\frac{1}{\Delta n_s} + 3\varepsilon_3 \right) \delta_{k,2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \varepsilon_3 \delta_{k,4} \right]. \quad (95)$$

Подставляя выражения (94) и (95) в (93), получим

$$f_k^{(1)} = -\frac{3\sqrt[4]{\pi}}{4} \varepsilon_3 \delta_{k,0} + \frac{\sqrt[4]{\pi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\Delta n_s} + \frac{3}{2} \varepsilon_3 \right) \delta_{k,2}. \quad (96)$$

Таким образом, первая поправка присутствует только в величине $f_2^{(1)}$ (как упоминалось выше, величина $f_0^{(1)}$ не представляет интереса). Величины f_k при $k > 2$ не содержат главного вклада и первой поправки, а значит не дают вклада в уравнение (60), куда они входят как квадратичная комбинация $y_k^2 = E_k^2 f_k^2$.

Вторая поправка должна быть вычислена только для величины f_1 . Она содержит 3 вклада:

$$f_1^{(2)} = \left(f^{(2)}, \psi_1^{(0)}\right) + \left(f^{(1)}, \psi_1^{(1)}\right) + \left(f^{(0)}, \psi_1^{(2)}\right). \quad (97)$$

Используя соотношения (90) и (66), находим выражение для первого вклада в правой части (97) в форме

$$\left(f^{(2)}, \psi_1^{(0)}\right) = \frac{15\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(\frac{7}{2}\varepsilon_3^2 - 4\varepsilon_4\right). \quad (98)$$

Используя формулы (91), (87), (67) и (84), можем написать второй вклад в выражении (97) в виде

$$\left(f^{(1)}, \psi_1^{(1)}\right) = \frac{3\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(\frac{16\varepsilon_3}{\Delta n_s} + 53\varepsilon_3^2\right). \quad (99)$$

Третий вклад находится из соотношений (91), (88), (67), (84) и (85):

$$\left(f^{(0)}, \psi_1^{(2)}\right) = \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(-\frac{16}{(\Delta n_s)^2} - \frac{96\varepsilon_3}{\Delta n_s} - \frac{321}{2}\varepsilon_3^2\right). \quad (100)$$

Наконец, подстановка (98)-(100) в выражение (97) дает

$$f_1^{(2)} = \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}}{64} \left(-\frac{16}{(\Delta n_s)^2} - \frac{48\varepsilon_3}{\Delta n_s} + 51\varepsilon_3^2 - 60\varepsilon_4\right). \quad (101)$$

Учитывая результаты, записанные в выражениях (92), (96), (101), и, с использованием (68), переходя к величинам $y_k = E_k f_k$, получаем соотношения, приведённые в (69).

Список литературы

- [1] Dynamics of Surfactant Self-assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases, in: R.Zana (Ed.), CRC press, BocaRaton, 2005.
- [2] Surfactants and Interfacial Phenomena, M.J. Rosen and J.T.Kunjappu (Eds.), Wiley, Hoboken 2012.
- [3] E.A.G. Aniansson, Theory of micelle formation kinetics, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 981–988.
- [4] M. Kahlweit, M. Teubner, On the kinetics of micellization in aqueous solutions, Adv. Colloid Interface Sci. 13 (1980) 1–64.
- [5] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, in: Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, and H.J. White (Eds.), Elsevier, Amsterdam, v.5, p. 589, 2000.

- [6] A.I. Rusanov, F.M. Kuni, A.K. Shchekin, Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 1. General aspects, *Colloid J.* 62 (2000) 167–171.
- [7] F.M. Kuni, A.I. Rusanov, A.K. Shchekin, A.P. Grinin, Kinetics of aggregation in micellar solutions, *Russ. J. Phys. Chem.* 79 (2005) 833–853.
- [8] A.K. Shchekin, F.M. Kuni, A.P. Grinin, A.I. Rusanov, Nucleation in micellization processes, in: J.W.P. Schmelzer (Ed.), *Nucleation Theory and Application*, Wiley, New York, pp. 314–374, 2005. [
- [9] M.S. Kshevetskiy, A.K. Shchekin, Nonlinear kinetics of fast relaxation in solutions with short and lengthy micelles, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 074114 .
- [10] H. Diamant, D. Andelman, Free energy approach to micellization and aggregation: Equilibrium, metastability, and kinetics, *Curr. Opinion in Coll. Interface Sci.* 22 (2016) 94-98.
- [11] N.A. Volkov, A.K. Shchekin, N.V. Tuzov, T.S. Lebedeva, M.A. Kazantseva, Molecular modeling of ionic aggregates at several concentrations of SDS in aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 236 (2017) 414–421.
- [12] A.I. Rusanov, A.K. Shchekin, N.A. Volkov, Diffusion in micellar systems: theory and molecular modeling, *Russian Chemical Reviews* 86 (7) (2017) 567-588.
- [13] X. Zhang, J.G. Arce Nunez, J.T. Kindt, Derivation of micelle size-dependent free energies of aggregation for octyl phosphocholine from molecular dynamics simulation, *Fluid Phase Equilibria* 485 (2019) 83–93.
- [14] L.Ts. Adzhemyan, Yu.A. Eroshkin, A.K. Shchekin, I.A. Babintsev, Improved kinetic description of fast relaxation of cylindrical micelles, *Physica A* 518 (2019) 299–311.
- [15] L.V. Adzhemyan, T.L. Kim, A.K. Shchekin, The Stage of Ultrafast Relaxation in Micellar Surfactant Solutions, *Colloid Journal* 80 (2018) 243–247.
- [16] L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, I.A. Babintsev, The “fine structure” of the slow micellar relaxation mode and the aggregation rates in the range between a potential hump and well in the work of aggregation, *Colloid Journal* 79 (2017) 295–302.
- [17] A.K. Shchekin, L.Ts. Adzhemyan, I.A. Babintsev, N.A. Volkov, Kinetics of Aggregation and Relaxation in Micellar Surfactant Solutions, *Colloid Journal* 80 (2018) 107–140.
- [18] R. Becker, W. Doring, Kinetische behandlung der keimbildung in ubersattigten dampfen, *Ann. Phys.* 416 (1935) 719–752.
- [19] O. Penrose, J.L. Lebowitz, Towards a rigorous molecular theory of metastability, in: E.W. Montroll, J.L. Lebowitz (Eds.), *Fluctuation Phenomena*, North-Holland, Amsterdam, pp. 293–340. Ch.5. 1979.

- [20] I. Griffiths, C. Bain, C. Breward, D. Colegate, P. Howell, S. Waters, On the predictions and limitations of the Becker-Doring model for reaction kinetics in micellar surfactant solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 662–671.
- [21] I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker–Doring equations at different total surfactant concentrations, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 044902.
- [22] I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker-Doring equation, *Soft Matter* 10 (2014) 2619–2631.
- [23] I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles according to the difference Becker-Doring kinetic equations, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 064901.
- [24] A.K. Shchekin, I.A. Babintsev, L.T. Adzhemyan, N.A. Volkov, Kinetic modeling of self-aggregation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles at arbitrary initial conditions, *RSC Advances* 4 (2014) 51722-51733.
- [25] A.I. Rusanov, F.M. Kuni, A.P. Grinin, A.K. Shchekin, Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate, *Colloid Journal* 64 (2002) 605-615.
- [26] A.I. Rusanov, A.P. Grinin, F.M. Kuni, A.K. Shchekin, Nanostructural models of micelles and primicellar aggregates, *Russian Journal of General Chemistry* 72 (2002) 607-621.
- [27] I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Extension of the analytical kinetics of micellar relaxation: Improving a relation between the Becker–Doring difference equations and their Fokker–Planck approximation, *Physica A.* 479 (2017) 551-562.
- [28] A.P. Grinin, A.I. Rusanov, F.M. Kuni, A.K. Shchekin, Thermodynamic characteristics of a spherical molecular surfactant aggregate in a quasi-droplet model, *Colloid Journal* 65 (2003)145-154.
- [29] F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.P. Grinin, A.I. Rusanov, Thermodynamic characteristics of the micellization in droplet and quasi-droplet models of surfactant molecular aggregates with account of experimental data on equilibrium micelle distribution, *Colloid Journal* 65 (2003) 459–468.
- [30] A. Halperin, Polymeric micelles: a star model, *Macromolecules* 20 (1987) 2943-2946.
- [31] I.A. Nyrkova, A.N. Semenov, On the theory of micellization kinetics, *Macromol. Theory and Simulations* 14 (2005) 569-585.

[32] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Pergamon Press, 1958.