

От нуклеации и роста капелек и пузырьков – к образованию, распаду и релаксации мицелл поверхностно-активного вещества

Эффект знака заряда при нуклеации на ионах

Нуклеация на смачиваемых частицах при сверхнизких пересыщениях пара

Эффекты поверхностной активности при нуклеации на растворимых частицах

Конденсация с растворением ядер конденсации и обратная кристаллизация ядер в каплях раствора

Нестационарное зародышеобразование на смачиваемых ядрах конденсации

Термодинамика деформируемых капель в нецентральных электрических полях

Расчет свойств малых капель в рамках метода функционала плотности

Нестационарная динамика диффузионного роста многокомпонентных капелек и пузырьков

Мицеллы как устойчивые супрамолекулярные структуры

Полиморфные превращения мицелл

Кинетика агрегации, распада и релаксации в мицеллярных растворах



Родился 28 июля 1957 г. Выпускник физического факультета Калининградского государственного университета (1979 г.). Аспирантура, защита кандидатской диссертации в Ленинградском государственном университете (1979-1983 гг.). Доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский

государственный университет (1994 г.). Звание профессора по кафедре статистической физики СПбГУ (2003 г.). С 1997 г. – профессор кафедры статистической физики СПбГУ, с 2007 г. – заведующий кафедрой статистической физики СПбГУ, в 2011-2013 гг. – заведующий отделом теоретической физики физического факультета СПбГУ. Член-корреспондент РАН (2016). Область научных интересов – термодинамика и кинетика фазовых превращений, кинетическая теория процессов зародышеобразования и мицеллообразования, физико-химическое и статистико-механическое описание свойств наночастиц. Результаты, полученные в этой области, опубликованы в 327 работах (из них – 176 статей, 2 монографии, 6 обзоров, 7 учебных пособий). Подготовил 9 кандидатов наук. Наукометрические показатели: Google Academy (h-индекс 23, 1984 ссылки), Scopus (h-индекс 18, 1103 ссылки), РИНЦ (h-индекс 19, 1626 ссылок).

Занимался разработкой термодинамической и кинетической теории эффекта знака заряда при конденсации на заряженных частицах и ионах, описывающей механизм разделения зарядов в атмосфере. Среди других достижений: построение термодинамики зарождения новой фазы в нецентральных электрических полях, когда возникающие зародыши новой фазы могут быть деформированы полем; объяснение механизма безбарьерной конденсации на смачиваемых нерастворимых ядрах, учет адсорбции растворенного вещества на поверхности капли при конденсации на растворимых частицах поверхностно-активных веществ; прямой расчет структуры и свойств равновесной нанок капли в отсутствие и присутствие заряженного и незаряженного ядра конденсации с помощью метода функционала плотности; рассмотрение размерных эффектов линейного натяжения. В работах 90-х годов была сформулирована нестационарная кинетика зародышеобразования на растворимых и нерастворимых ядрах, найдены универсальные соотношения для термодинамических

величин, описывающие процесс безбарьерного и барьерного гетерогенного зарождения. Вопреки распространенному мнению, было показано и в 2016 г. независимо подтверждено, что эффект поверхностной активности растворимых ядер способен не только затруднять, но и облегчать осуществление гетерогенной конденсации на растворимых ядрах ПАВ. В работах 2001-2016 гг. была описана динамика нуклеации, роста и испарения однокомпонентных и многокомпонентных капелек и пузырьков с учетом эффектов нестационарности, неизотермичности, исключенного для нуклеации объема и нелинейности диффузии.

В последние 18 лет также работал над развитием теории мицеллообразования в растворах ПАВ, где были разработаны термодинамические модели для сферических, цилиндрических и глобулярных мицелл, была построена кинетическая теория механизмов пошаговой агрегации-деагрегации и слияния-распада мицелл при мицеллообразовании и релаксации растворов со сферическими и цилиндрическими мицеллами, охватывающая ключевые вопросы от установления физической природы и иерархии мицеллярных процессов до прямого расчета их характерных времен.

Работал по программе IREX в университете Кентукки (США) в 1987-1988 гг., был приглашенным профессором по гранту NSF в Корнельском университете (США) в 1995 г., в университете Небраски (США) в 1997 г., в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе (США) в 2003 г., был приглашенным лектором в Кабардино-Балкарском государственном университете в 2008 г., выступал с приглашенными докладами в Лейпцигском университете (Германия) и Институте тропосферных исследований в Лейпциге (Германия) в 2009 г., в Северо-Западном политехническом университете в г. Сиане (КНР) в 2011 г., в Хуажуньском университете науки и технологий в г. Ухань (КНР) в 2014 г.

С 2011 г. - председатель докторского диссертационного совета по теоретической и математической физике при СПбГУ. Член редколлегии Коллоидного журнала РАН (1997 -2016 гг.). Лауреат премии МАИК “Наука” за цикл работ по термодинамике и кинетике конденсации пара на растворимых ядрах (1995 г.). Лауреат Главной премии МАИК “Наука” за цикл работ “Общая кинетическая теория мицеллообразования и молекулярные механизмы релаксации” (2005 г.). Награжден почетной грамотой Министерства образования РФ в 2004 г. и почетным званием “Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации” в 2012 г.

1. Эффект знака заряда при нуклеации на ионах

Экспериментальный факт – в парах воды зарождение капель на отрицательных ионах начинается с меньших пересыщений пара, чем на положительных ионах. По теории Дж. Дж. Томсона влияние электрического поля иона на давление насыщенных паров квадратично по заряду и, следовательно, не может зависеть от его знака. Но это не так. Причина – существование спонтанного межфазного электрического потенциала.



Капля на ионе в парогазовой среде.

Показано, что влияние поля иона приводит к нелинейной поверхностной поляризации зарождающейся на ионе капли, и, как

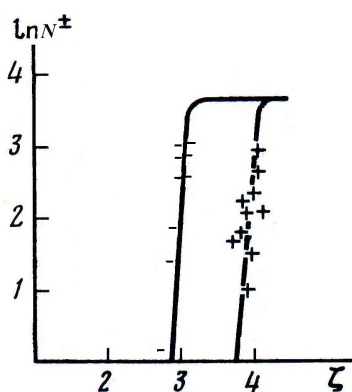
результат, – к вкладам в химический потенциал конденсата и работу образования капли, зависящим от знака заряда иона (как куб заряда) и знака скачка потенциала на границе жидкость-пар.

- Коллоид. журн. 1983. Т.45. №.4. С.682.
- Коллоид. журн. 1983. Т.45. №.5. С.901.
- Коллоид. журн. 1983. Т.45. №.6. С.1083.
- Коллоид. журн. 1984. Т.46. №.3. С.535.
- Коллоид. журн. 1988. Т.50. №.4. С.782.

Подтверждено в рамках моделирования капли по методу функционала плотности — Kusaka I., Wang Z.G., Seinfeld J.H. – *J. Chem. Phys.* 1995. v.109. n.2. p.913.

Построена кинетика нуклеации на ионах, описывающая зарождение и рост капель на ионах разного знака при самосогласованном потреблении ими пара и ионов.

- Коллоид. журн. 1985. Т.47. n.2. С.295-302.



На рисунке изображены экспериментальные и теоретические зависимости от пересыщения ζ пара логарифма числа N капель воды, образующихся в камере Вильсона на положительных и отрицательных ионах.

Одно из самых ярких проявлений эффекта знака заряда при нуклеации пара на заряженных час-

тицах – его роль в атмосферном электричестве.

Разделение зарядов в атмосфере. Известно, что противоположные заряды притягиваются друг к другу, но в атмосфере они парадоксальным образом отталкиваются, создавая гигантские разности потенциалов. Цепочка событий здесь следующая. В атмосфере много ионов, создаваемых космическим излучением, и конденсация воды происходит преимущественно на ионах. Из-за наличия на поверхности капли спонтанного скачка электрического потенциала (он положителен при вхождении в каплю) энергетика взаимодействия заряда иона с каплей зависит от знака заряда иона и оказывается выгоднее для отрицательного заряда. По этой причине отрицательно заряженные капли на начальной стадии растут быстрее капель с положительным зарядом. Как следствие, первые крупнее и массивнее последних, и гравитационное поле Земли оказывается гигантским насосом, разделяющим заряды. Однако исходной причиной всего является электрическая структура молекулы воды (ее дипольный и квадрупольный моменты), благодаря которой на поверхности спонтанно (в отсутствие внешних полей) возникает разность электрических потенциалов определенного знака.

Аномальная поляризация облаков. Известно, что Земля заряжена отрицательно по отношению к космосу. Если так, то в ее электрическом поле облака должны поляризоваться положительным зарядом к Земле и отрицательным от Земли. Типична, однако, прямо противоположная поляризация (потому и называемая аномальной) – отрицательным зарядом к Земле. Причина этого лежит в описанном выше механизме разделения зарядов: поскольку отрицательные капли крупнее и тяжелее, гравитационное поле Земли переносит их в нижнюю часть облака.

Отрицательный заряд дождя. Известно, что капли дождя заряжены преимущественно отрицательно. Это явление можно трактовать как прямое следствие аномальной поляризации облаков: если нижняя часть облака заряжена отрицательно, то и капли дождя будут чаще иметь заряд того же знака.

Отрицательный заряд Земли. В данной цепи рассуждений каждое последующее явление вытекает из предыдущего. Теперь можно высказать гипотезу, что электрический заряд Земли потому и отрицателен, что дождь снабжает ее зарядом этого знака.

2. Нуклеация на смачиваемых частицах при сверхнизких пересыщениях пара

Опытами в камере Вильсона было показано, что для гомогенной конденсации воды необходимо в зависимости от температуры пяти- или четырехкратное пересыщение пара, а для гетерогенной конденсации на ионах – пересыщение около 3. Однако в облаках реальные пересыщения порядка 0.01–0.02, и, тем не менее, дождь идет.

Характерным примером ядер конденсации, вызывающих нуклеацию пара воды при сверхнизких его пересыщениях в атмосфере Земли, являются твердые смачиваемые частицы субмикронного размера (кристаллики морской соли или частички кремнезема, происходящих от земных пустынь). Ранее предполагали, что активность таких ядер обязана тому, что дорастание капли до критического размера начинается с размера ядра и требует меньшей энергии активации, чем при гомогенном зародышеобразовании, когда капля возникает с «нуля». Это, однако, не объясняло существования сверхнизких критических пересыщений.

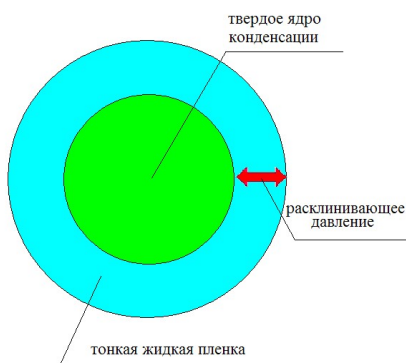
Показано, что ключевую роль для самой возможности безбарьерного зародышеобразования на нерастворимых смачиваемых ядрах играет перекрытие поверхностных слоев на границах ядро-капля и капля-пар. Возникающее вследствие этого расклинивающее давление понижает химический потенциал молекулы конденсата, в то время как капиллярное давление его повышает. Борьба этих двух факторов приводит к появлению максимума в зависимости химического потенциала молекулы конденсата от размера капли, что и обеспечивает существование порога безбарьерного зародышеобразования при предельно низких пересыщениях пара.

Описание роли поверхностных сил в тонких жидких пленках на ядрах проведено в

• *Advances in Colloid and Interface Science*. 1996. v.65. p.71 — обзор.

• In “Nucleation Theory and Applications”, ed. by J.W.P. Schmelzer et al (Dubna, JINR, 1999) p.320.

• *Коллоид. журн.* 2000. Т.62. №4. С.536.



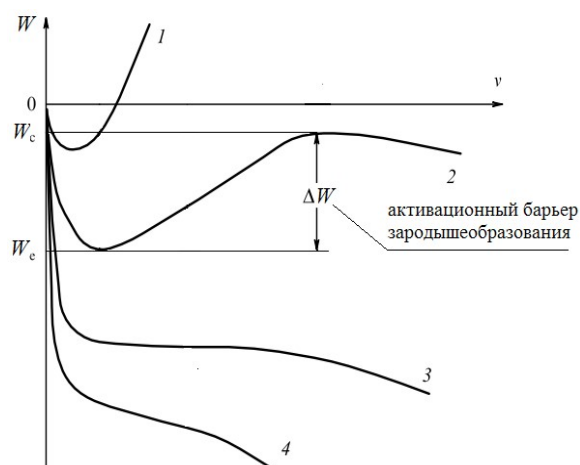
Было показано, что аналогичный эффект существует и при нуклеации на растворимых частицах, однако в этом случае в дополнение к расклинивающему давлению в противовес капиллярному вкладу действует осмотическое давление раствора в зарождающейся жидкой пленке:

- *Коллоид. журн.* 1993. Т.55. N2. С.34.
- *Коллоид. журн.* 1993. Т.55. N2. С.45.

Ещё один дополнительный противодействующий вклад возникает в поляризуемой жидкой пленке, образующейся на ядре конденсации, несущем электрический заряд. Этот вклад обусловлен максвелловскими натяжениями.

- *Atmospheric Research*, 2011. Vol. 101. n.3. P. 493.

Типичное при зародышеобразовании на смачиваемых ядрах поведение зависимости работы W образования капли от числа v молекул конденсата в капле. Кривые 1, 2, 3 и 4 иллюстрируют изменение активационного барьера

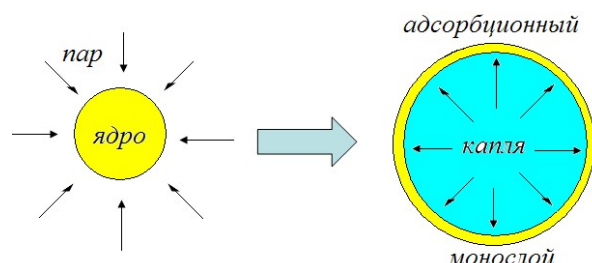


ΔW с ростом пересыщения пара ζ : 1 – недосыщенный пар при $\zeta < 0$, барьер ΔW бесконечен, 2 – пересыщенный пар $0 < \zeta < \zeta_{th}$, где ζ_{th} – пороговое значение пересыщения пара для безбарьерной зародышеобразования, барьер ΔW конечен, 3 – $\zeta = \zeta_{th}$ и 4 – $\zeta > \zeta_{th}$, $\Delta W = 0$, безбарьерная нуклеация. Чем больше размер ядра конденсации, тем меньше пороговое значение ζ_{th} .

3. Эффекты поверхностной активности при нуклеации на растворимых частицах

Важной задачей является учет растворимости и адсорбции вещества ядра конденсации. В послед-

нее время возник интерес к атмосферным аэрозолям, содержащим растворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), поскольку эти аэрозоли заметно влияют на радиационный баланс атмосферы. Процесс растворения ПАВ в капле сопровождается образованием монослоя на поверхности



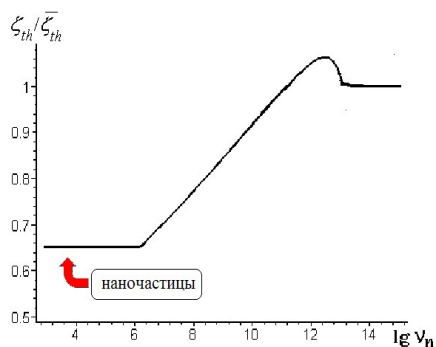
капли, а для коллоидного ПАВ – еще и образованием мицелл в объеме капли.

Установление в явном виде нелинейных связей между характеристиками адсорбции вещества растворимых ядер и интенсивностью процесса зарождения капель было проведено в работах:

- Коллоид. журн. 1993. Т.55. N2. С.55.
- Коллоид. журн. 1993. Т.55. N2. С.73.
- Коллоид. журн. 1993. Т.55. N2. С.91.
- Коллоид. журн. 1995. Т.57. N1. С.105.
- Коллоид. журн. 2002. т.64. №4. С.552.
- Коллоид. журн. 2005. Т.67. №6. С.850.

Были найдены универсальные термодинамические закономерности, позволяющие по изотерме адсорбции вещества растворимой частицы и ее начальному размеру предсказать пороговые пересыщения пара растворителя. Показано, что для частиц нанометрового диапазона достигаются предельные режимы адсорбции растворимого вещества ядра, позволяющие представить результаты даже в аналитическом виде. Оказалось, что при высокой растворимости ПАВ эффект адсорбции вещества малых растворимых ядер способен не только не затруднять, но и облегчать гетерогенную нуклеацию.

Эти выводы недавно нашли экспериментальное подтверждение для нуклеации на содержащих органику атмосферных аэрозолях — C.R. Ruehl, J.F. Davies, K.R. Wilson, – *Science*, 2016, v. 351, n. 6280, p. 1447.



На рисунке показано влияние адсорбции вещества полностью растворимого ядра конденсации на пороговое значение ζ_{th} пересыщения па-

ра в зависимости от числа молекул ПАВ в ядре конденсации v_n .

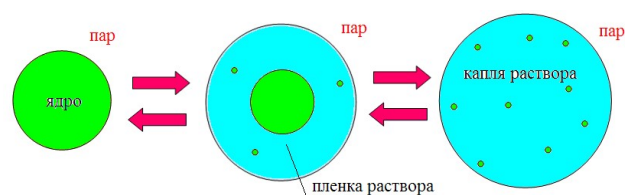
Здесь $\bar{\zeta}_{th}$ – пороговое значение пересыщения пара без учета эффекта адсорбции.

Работы по исследованию роли адсорбции при нуклеации на растворимых ядрах были отмечены премией МАИК «Наука» за 1995 г.



4. Конденсация с растворением ядер конденсации и обратная кристаллизация ядер в каплях раствора

Стадия нуклеации на растворимых частицах в паре растворителя (“deliquescence stage” или стадия увлажнения с растворением), на которой появляются капли, состоящие из жидкой пленки раствора вокруг не полностью растворившихся твердых частиц, вызывает значительный интерес в связи с возможностями наблюдения долгоживущих распределений капель, находящихся в агрегативном равновесии в недосыщенном паре.



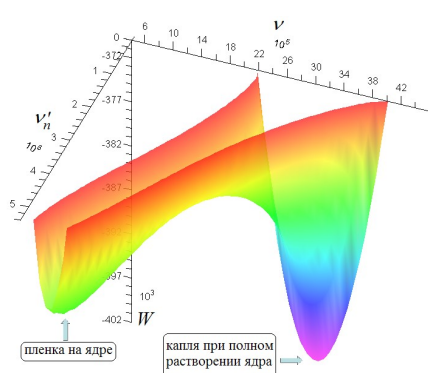
На основе концепции о расклинивающем давлении тонкой пленки раствора впервые было дано объяснение термодинамическим особенностям стадии увлажнения с растворением и описано совместное влияние размера ядра и его растворимости на пороговое значение пересыщения пара при безбарьерном зародышеобразовании.

- Коллоид. журн. 1993. Т.55. N5. С.185.
- *Mendelev Communications*. 1997. v.7. n.3. P.122.

В наиболее общем случае, когда внутреннее химическое равновесие в капле между остатком ядра конденсации и раствором может и не достигаться, получено выражение для работы образования капли в зависимости от концентрации па-

ра, размера капли и размера остатка ядра конденсации с учетом эффекта перекрытия поверхностных слоев в тонкой пленке раствора на ядре конденсации. Найдены предельные размеры капли и остатка растворимого ядра, при которых химическое равновесие ядра и раствора в капле еще имеет место.

- *J. Chem. Phys.* 2007. V.127. 191102.
- *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. 154116.
- *J. Chem. Phys.* 2008. V.129. 214111.



Работа W образования капли на растворимом ядре в недосыщенном паре как функция числа ν молекул конденсата и числа ν'_n молекул в остатке ядра

представлена на рисунке слева.

В дальнейшем было показано, что устойчивая и неустойчивая переменные описания капли с гетерогенным растворимым ядром конденсации могут изменяться в зависимости от концентрации окружающего каплю пара. Была аналитически решена задача раздельного описания эволюции устойчивой и неустойчивой переменных и найдены характерные времена их изменения в характерных для земной атмосферы условиях.

- *Коллоид. журн.* 2010. Т.72. №3. С. 424.
- *J. Chem. Phys.* 2013. V.138. 054704.
- *Atmos. Chem. and Phys.* 2015. v.14. P. 22715.

5. Нестационарное зародышеобразование на смачиваемых ядрах конденсации

Если метастабильное состояние возникает за время, много меньшее характерного времени фазового перехода, то говорят о мгновенном создании метастабильности. В более общем случае, когда факторы, приводящие вещество в метастабильное состояние, действуют и после начала интенсивного фазового перехода, говорят о постепенном создании метастабильности. Успешное развитие термодинамики зародышеобразования на смачиваемых ядрах в 90-е годы потребовало формулировки кинетической теории зародышеобразования на смачиваемых ядрах, как при мгновенном,

так и при постепенном создании метастабильности. Решение кинетического уравнения зародышеобразования на смачиваемых и растворимых ядрах конденсации на начальной стадии зародышеобразования было найдено в работах

- *Коллоид. журн.* 2002. т.64. №1. С. 120.
- *J. Chem. Phys.* 2013. V.138. 054704.

Определены времена релаксации к квазистационарному распределению околокритических зарождающихся капель, а также релаксации к квазиравновесному распределению докритических капель. Выявлена зависимость времен релаксации от высоты активационного барьера зародышеобразования, размера ядер, их природы и характеристик вещества в конденсате. Найдено время, за которое нестационарная скорость зародышеобразования становится практически равной стационарной скорости зародышеобразования.

Кинетика гетерогенного зародышеобразования на смачиваемых ядрах при постепенном создании метастабильности построена в работах

- *Коллоид. журн.* 1997. Т.59. №2. С.187.
- *Mendelev Communications.* 1997.v.7.n.4. P. 165.
- *Коллоид. журн.* 1998. Т.60. №4. С.499.
- *Коллоид. журн.* 2000. т.62. №5. с.628.

В зависимости от свойств пара и вещества смачиваемого ядра, размера ядер, их начального количества и скорости создания метастабильности пара найдены число и ширина спектра размеров зарождающихся закритических капель, время начала и время продолжительности зарождения.

Показано, что особенность условий постепенного создания метастабильности заключается в определенной согласованности размеров критических зародышей, термодинамические параметры которых определяют скорость нуклеации, и характеристик смачиваемых ядер. Эта согласованность приводит к универсальным закономерностям в кинетике гетерогенного зародышеобразования.

Обзор — *Успехи физ. наук.* 2001. т.171. №4. с.345.

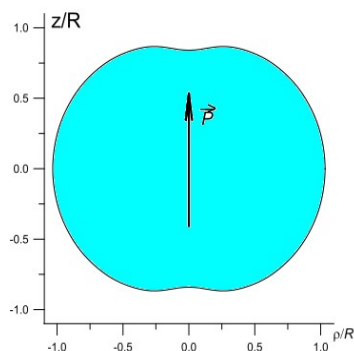
6. Термодинамика деформируемых капель в нецентральных электрических полях

В нецентральных электрических полях зарождающаяся капля может деформироваться за счет максвелловских натяжений. Искажение формы за-

родыша – эффект, снижающий скорость нуклеации. В работах

- Коллоид. журн. 1996. Т.58. №4. С.566
- Coll. and Surf. A. 1999. V.148. n.3. p.283
- Aerosol Sci. and Tech. 2002.V.36. n.3. p.318
- Коллоид. журн. 2002. Т.64. №4. с.541
- Coll. and Surf. A. 2003. V.223. n.1-3. p. 277

было построено решение задачи о термодинамических характеристиках зарождающейся в паре малой капельки при самосогласованной деформации капли в осесимметричном нецентральной внешнем однородном поле,



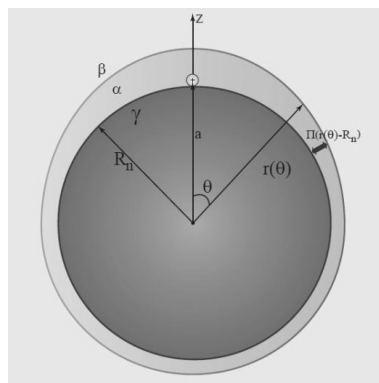
Профиль капли, образованной на ядре конденсации с дипольным моментом p .

поле диполя ядра конденсации и суперпозиции электрических полей при зародышеобразовании на заряженных частицах в присутствии внешнего электрического поля.

Показано, что при фиксирован-

ном химическом потенциале пара внешнее электрическое поле способствует заро-

дышеобразованию – уменьшает размер критического зародыша и работу его образования. Если же фиксировано пересыщение пара, то наложение внешнего поля сдерживает зародышеобразование – увеличивает размер критического зародыша и работу его образования. Эти результаты были независимо подтверждены в рамках моделирования образования малых капель в однородном внешнем электрическом поле по методу Монте-Карло (Oh K.J., Gao G.T., Zeng X.C. J. Chem. Phys., 108, p.4683 (1998)). В работах



рической твердой частицы, на зарождение вокруг частицы несферической жидкой пленки из пара (рисунок слева).

- J. Chem. Phys. 2013. V. 138. n.19. 194708
- Коллоид. журн. 2013. Т.64. 75. № 5. С.557

было также исследовано влияние нецентрального поля иона, адсорбированного на поверхности сфе-

метода функционала плотности

Проведение прямых экспериментов для измерения таких характеристик малых зародышей новой фазы как поверхностное натяжение и расклинивающее давление в тонких пленках – весьма затруднительно. В последнее десятилетие получил признание метод функционала плотности, позволяющий рассчитать эти характеристики при заданном межмолекулярном потенциале.

Метод функционала плотности предполагает, что большой термодинамический потенциал системы может быть представлен как функционал от профиля плотности числа частиц в системе, и равновесный профиль плотности может быть найден из решения вариационной задачи на экстремум этого функционала. В отличие от молекулярной динамики, данный метод не имеет жесткого ограничения сверху на размеры системы, обусловленного конечными возможностями вычислительной техники. Он позволяет получать не только численные, но и аналитические результаты (что всегда является крайне важным для понимания качественной картины), используя тот же язык, что и современная статистическая теория жидкостей. В работах

- J.Chem.Phys.1998.V.109.№10.P.4063
- Коллоид. журн. 1999. т.61. №2. с.164

на основе интегрального метода функционала плотности для однокомпонентных капель из молекул, взаимодействующих посредством потенциала Юкавы или потенциала Леннарда-Джонса, были изучены профили плотности и нормальной компоненты тензора давления в капле и их значения в центре капли.

Немонотонный характер этих зависимостей привел к выводу о самоперекрывании поверхностного слоя в нанокляпях и существовании аналога расклинивающего давления в таких каплях.

В работе

- Неорганические материалы. 1999. т.35. №6. с.759.

на основе решения системы уравнений для профиля плотности плоской разделяющей поверхности жидкость-пар и поправок к профилю плотности при малой кривизне вычислены коэффициенты в разложении поверхностного натяжения по кривизне.

Показано, что соотношение величины и знаков этих коэффициентов приводит к немонотонной зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности капли.

7. Расчет свойств малых капель в рамках

Для анализа структуры сферических жидких пленок на малых твердых частицах, как незаряженных, так и заряженных, был применен градиентный метод функционала плотности.

- Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 4. С. 520.
- *Fluid Phase Equilibria*. 2016. V. 424. P. 162.

Были установлены границы применимости классических формул Дж. Дж. Томсона и Фольмера-Томфора для химического потенциала молекул в капле и активационного барьера нуклеации пара на заряженном смачиваемом ядре в зависимости от параметров межмолекулярного взаимодействия и размеров ядра.

8. Нестационарная динамика диффузионного роста многокомпонентных капелек и пузырьков

Диффузионная динамика роста частиц новой фазы (например, капелек или пузырьков) определяет характерные времена фазового превращения.



Обычно считается, что достаточно ограничиться приближением стационарного диффузионного роста при равномерном по объему поглощении в растущих частицах вещества исходной метастабильной фазы.

Однако, оказывается, что это не всегда так даже при росте жидких капелек в парах. Еще сильнее нестационарность роста может проявляться для пузырьков, растущих в пересыщенном газом растворах, в частности:

- при зарождении и росте газовых пузырьков в процессе создания пористых материалов и полимерных пен, в литейном производстве и производстве стекол;
- в динамике быстрого образования и роста пузырьков водяного пара, растворённого в расплавленной магме, — процесса, приводящего к вулканическим извержениям взрывного характера;
- при кессонной болезни или газовой эмболии, связанной с нуклеацией пузырьков азота и кислорода в крови и тканях организма при декомпрессии.

Динамика нестационарного диффузионного роста однокомпонентных и многокомпонентных пузырьков и капель была рассмотрена в работах

- *Phys. Rev. E*. 2009. V80. 061125.

- *Phys. A*. 2011. V. 390. P. 3308.
- *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. № 2. С. 231.
- *Colloids and Surfaces A*. 2013. V. 432. P. 147.
- *Phys. A*. 2014. V. 402. P. 255.
- *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 5. С. 626.
- *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 6. С. 752.
- *Colloids and Surfaces A*. 2015. V. 483. P. 307.
- *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*, 2015. Т. 6. № 4. С. 479-488.
- *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. № 3. С. 324.
- *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. № 3. С. 338.
- *J. Aeros. Sci.* 2016. doi: 0.1016/j.jaerosci.2016.08.014

Было показано, что нестационарность роста капелек обеспечивает механизм теплового расширения и всплывания облаков. Сильное распухание раствора при декомпрессии в процессе его дегазации находит свое описание в рамках автомодельной теории нестационарной диффузии к растущим газовым пузырькам.

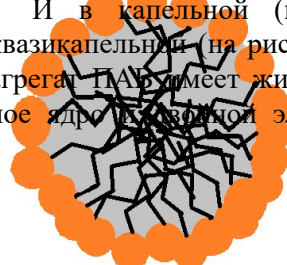
9. Мицеллы как устойчивые супрамолекулярные структуры

Дифильность молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) определяет многообразие их свойств, среди которых особое место принадлежит способности к самоорганизации как в полярных, так и неполярных растворителях, и образованию устойчивых супрамолекулярных агрегатов — мицелл. Эти структуры существуют при комнатной температуре и, поскольку их концентрации чувствительны к изменениям физико-химических параметров, играют большую роль в равновесиях и релаксационных процессах в растворах ПАВ и жидкокристаллических системах.

Ключевой для термодинамики мицеллообразования оказывается зависимость работы образования молекулярного агрегата от числа агрегации и концентрации мономеров ПАВ в растворе. Эту зависимость дают капельная и квазикапельная термодинамические модели молекулярных агрегатов ПАВ, разработанные в цикле статей —

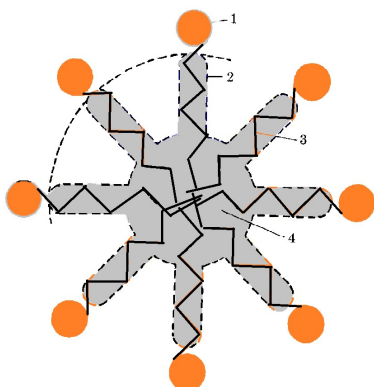
- *Журнал общей химии*. 2002. Т. 72. № 4. С. 651.
- *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 5. С. 670.
- *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 2. С. 168.
- *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 4. С. 500.
- *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. № 3. с. 349.
- *J. Chem. Phys.* 2010. v. 133 n. 24 244109.

И в капельной (на рисунке слева), и в квазикапельной (на рисунке ниже справа) модели агрегат ПАВ имеет жидкоподобное углеводородное ядро и квазиэлектрический слой на по-



верхности. При этом в капельной модели реализуется предельный вариант строения молекулярного агрегата ПАВ в растворе, исключающий проникновение молекул растворителя в агрегат.

В квазикапельной модели реализован другой вариант строения агрегата, допускающий частичное (в соответствии с правилами упаковки) проникновение в него молекул растворителя. При этом была решена трудная термодинамическая задача учета частичного выхода углеводородных цепей из ядра агрегатов. На рисунке: 1 – гидрофильная часть молекулы ПАВ, 2 – граница проникновения воды в агрегат, 3 – гидрофобная часть молекулы ПАВ, 4 – углеводородное ядро молекулярного агрегата.

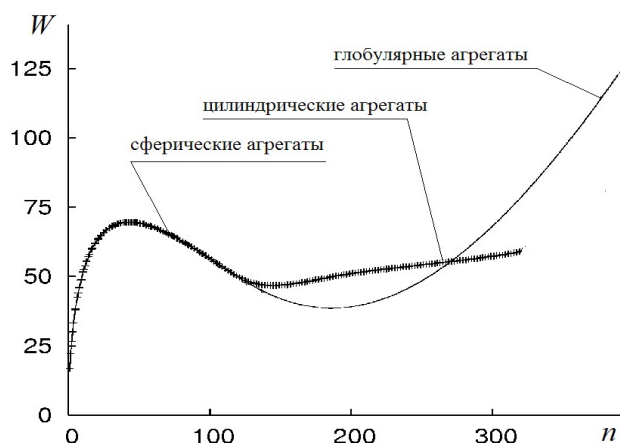


10. Полиморфные превращения мицелл

Одним из интересных и важных свойств мицелл является их полиморфизм, т.е. возникновение с ростом концентрации раствора различных устойчивых равновесных геометрических форм молекулярных агрегатов. Так, выше второй критической концентрации мицеллообразования (KKM_2) в растворах ПАВ одновременно сосуществуют сферические и цилиндрические мицеллы. Это вносит существенные усложнения в описание как равновесных, так и неравновесных свойств мицеллярных растворов.

- Коллоид журн., 2004. Т.66. №2. С.204.
- Langmuir. 2006. V.22. No 4. P. 1534.

На основе понятий о квазиравновесных больцмановских распределениях агрегатов было дано общее описание равновесных и неравновесных состояний мицеллярного раствора при concentra-



циях выше KKM_2 .

Переходные от сферических к цилиндрическим мицеллам молекулярные наноструктуры в растворах ПАВ описаны в статье

- Коллоид. журн. 2005. Т.67. №3. С.363.

С учетом фактора упаковки численно найдено решение задачи минимизации работы агрегации как функционала профиля поверхности мицеллы. Построены две ветви кривой работы W агрегации мицеллы как функции числа агрегации n , отвечающие глобулярным и сфероцилиндрическим мицеллам. При числах агрегации, соответствующих предельной сферической упаковке, эти ветви сливаются.

11. Кинетика агрегации, распада и релаксации в мицеллярных растворах

Экспериментальные исследования с помощью акустических методов и малоуглового рассеяния нейтронов, а также моделирование в рамках молекулярной динамики показывают, что агрегация мономеров ПАВ в мицеллы и распад мицелл носит флуктуационно-активационный характер и управляется посредством молекулярного механизма и механизма слияния-распада агрегатов. Изменение числа агрегации агрегата с помощью молекулярного механизма происходит с захватом или испусканием одного мономера ПАВ и описывается кинетическим уравнением Беккера-Дёринга, которое описывает и кинетику фазовых переходов первого рода. При механизме слияния-распада с некоторой вероятностью может происходить слияние двух агрегатов при их столкновении в растворе. Это слияние обратимо, и возможно спонтанное деление агрегатов на фрагменты из-за термодинамической нестабильности больших мицелл. Совместное действие молекулярного механизма и механизма слияния-распада можно описать с помощью обобщенного кинетического уравнения Смолуховского. Однако, ввиду сложности кинетических уравнений и необходимости использования аналитических моделей для коэффициентов захвата мономеров и агрегатов ПАВ ранее имелись лишь немногочисленные результаты аналитического и численного решения уравнения Беккера-Дёринга и полностью отсутствовали результаты для обобщенного уравнения Смолуховского. Опираясь на методы теории нуклеации, на основе континуального уравнения Беккера-Дёринга удалось построить аналитическое описание молекулярного механизма разномасштабных

кинетических процессов в системах со сферическими мицеллами. В частности, был найден спектр характерных времен мицеллярной релаксации.

- Коллоид. журн. 2000. Т.62. №2. С.204.
- Коллоид. журн. 2000. Т.62. №4. С.505.
- Коллоид. журн. 2001. Т.63. №2. С. 220.
- Коллоид. журн. 2001. Т.63. №6. С.792.
- Коллоид. журн. 2008. Т.70. №2. С.270.

Обзоры результатов по различным кинетическим масштабам мицеллообразования в системах со сферическими мицеллами представлены в работах

- **Nucleation in Micellization Processes** — In “Nucleation Theory and Applications”, Edited by J. W. P. Schmelzer. WILEY-VCH, Berlin - Weinheim, 2005. P. 312.
- Журн. физ. химии. 2005. Т.79. №6. С.967.

Работы по молекулярному механизму кинетики мицеллярной релаксации были отмечены главной премией МАИК за 2005 г.

В дальнейшем удалось найти аналитические решения и для задачи о быстрой и медленной релаксации в рамках молекулярного механизма в системах сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл —

- Коллоид. журн. 2005. Т.67. №1. С.38.
- Коллоид. журн. 2005. Т.67. №1. С.47.
- Коллоид. журн. 2005. Т.67. №2. С.173
- Langmuir. 2006. V.22. No 4. P. 1534.
- Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №1. С. 111.
- Коллоид. журн. 2008. Т.70. №4. С.497.
- J. Chem. Phys. 2009. V.131. 074114
- Коллоид. журн. 2011. Т.73. №3. С.404.

Найденные аналитические решения опирались на ряд физических упрощений и требовали проверки. С целью такой проверки были численно исследованы

наиболее детализированные дискретные уравнения Беккера-Дёринга, как линеаризованные при малых отклонениях концентраций агрегатов от их финальных равновесных значений, так и нели-

нейные при произвольных отклонениях.

- J. Chem. Phys. 2012. V.137. 044902
- Soft Matter. 2014. V.10. P. 2619
- J. Chem. Phys. 2014. V.141. 064901

Полученные результаты для мицеллообразования, распада и релаксации мицеллярных систем по молекулярному механизму в целом подтвердили ранее полученные аналитические закономерности, но и установили их границы применимости.

Следующим шагом стало исследование совместного действия молекулярного механизма и механизма слияния-распада мицелл на основе детализированных дискретных обобщенных уравнений Смолуховского.

- Коллоид. журн. 2011. Т.73. №3. С.404
- J. Chem. Phys., 2015, 143, 124902

Наши результаты показывают, что концентрационные зависимости релаксационных мод и времен, как правило, схожи для чистого молекулярного механизма и совместного молекулярного механизма

и механизма слияния-распада. Кроме времени медленной релаксации, которое с ростом концентрации ПАВ теперь уменьшается. Результаты по кинетике мицеллообразования собраны во втором издании совместной с А.И. Русановым монографии «Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ»,



Лань, 2016.

