КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2000, том 62, № 2, с. 204–210

УДК 54-14/-16:661.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ. 2. ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ ПОТОКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ ЧЕРЕЗ АКТИВАЦИОННЫЙ БАРЬЕР МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

© 2000 г. Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин, А. И. Русанов

Санкт-Петербургский государственный университет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 08.10.98 г.

Выявлены условия применимости макроскопического описания кинетики мицеллообразования в растворе неионного поверхностно-активного вещества. Найдены квазиравновесные концентрации молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях их размеров. Получено кинетическое уравнение образования молекулярных агрегатов в околокритической и мицеллярной областях их размеров. Сформулированы граничные условия к уравнению. Описано прямое и обратное преодоление агрегатами активационного барьера мицеллообразования. Найдены квазистационарные потоки агрегатов через активационный барьер мицеллообразования.

ВВЕДЕНИЕ

Построение кинетической теории мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) нуждается в знании из термодинамики работы образования молекулярного агрегата ПАВ (работы агрегации). В интересной для практики ситуации, когда концентрация ПАВ превышает критическую концентрацию мицеллообразования (**ККМ**), однако лежит ниже концентрации, начиная с которой происходит возникновение макроскопической фазы ПАВ, эта работа как функция числа агрегации имеет [1] не только потенциальный горб, но и лежащую правее него на оси чисел агрегации потенциальную яму, за которой работа растет неограниченно.

Существование потенциального горба и потенциальной ямы на зависимости работы агрегации от числа агрегации вносит усложнения в кинетическую теорию мицелообразования по сравнению с кинетической теорией нуклеации, которая исходит из того, что работа образования зародыша возникающей фазы обладает как функция числа его молекул лишь потенциальным горбом, за которым она уже монотонно спадает.

Серьезным усложнением в кинетической теории мицеллообразования является следующее. Как и в кинетической теории нуклеации, в кинетической теории мицеллообразования важным является поток молекулярных агрегатов, флуктуационно преодолевающих потенциальный горб работы их образования со стороны области, лежащей левее горба. Однако, поскольку в мицеллярном растворе за потенциальным горбом следует потенциальная яма, а не монотонное спадание работы агрегации, то в кинетической теории мицеллообразования важным является еще и поток молекулярных агрегатов, флуктуационно преодолевающих потенциальный горб работы их образования со стороны потенциальной ямы.

Нахождение прямого и обратного потоков молекулярных агрегатов через активационный барьер мицеллообразования, создаваемый потенциальным горбом работы агрегации, будет главной целью данной статьи.

Рассматривается случай неионного коллоидного ПАВ. Мицеллярный раствор предполагается идеальной смесью молекулярных агрегатов ПАВ разного размера в растворителе. Иными словами, взаимодействия между молекулярными агрегатами не учитываются, в то время как взаимодействие агрегатов с молекулами растворителя строго учитывается через работу агрегации. Это предположение обычно хорошо оправдывается в эксперименте.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИНЕТИКИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Число агрегации (число молекул ПАВ в агрегате) обозначаем через n. Работу образования агрегата в растворе, содержащем изначально лишь мономеры ПАВ, выражаем в тепловых единицах kT, где k – постоянная Больцмана, T – температура раствора, и обозначаем через W_n. Концентрацию молекулярных агрегатов с числом агрегации n обозначаем через c_n. При $n = 1$ агрегаты представляют собой мономеры ПАВ, которые в рас-

сматриваемом нами случае неионного ПАВ все одинаковы. Соответственно $c_1 \equiv c_n|_{n=1}$ дает концентрацию таких мономеров. При $n \gg 1$ величину n следует понимать как непрерывную. Тогда концентрация c_n имеет тот смысл, что величина $c_n dn$ определяет суммарную концентрацию агрегатов, у которых n лежит в бесконечно малом интервале $(n, n + dn)$.

Работа агрегации W_n задается концентрацией c_1 мономеров посредством слагаемого $-(n-1)\ln c_1$ [2]. Поведение работы W_n как функции n при изменении концентрации c_1 изображено на рисунке. Кривая *1* отвечает случаю, когда концентрация ПАВ лежит ниже ККМ. Кривая *2* отвечает случаю, в котором концентрация ПАВ лежит вблизи ККМ. Кривая *3* отвечает интересному для практики случаю, когда концентрация ПАВ превышает ККМ, но лежит ниже концентрации, начиная с которой возникает макроскопическая фаза ПАВ. Эта кривая и будет иметься в виду при последующем анализе. Через n_c и n_s обозначены положения максимума и минимума работы на оси переменной n, т.е. числа агрегации критического и стабильного молекулярных агрегатов, а через $W_c \equiv W_n|_{n=n_c}$ и $W_s \equiv W_n|_{n=n_s}$ – сами эти максимум и минимум, т.е. высота горба и глубина ямы работы. Потенциальный горб образует активационный барьер мицеллообразования. Через Δn_c и Δn_s обозначены полуширины потенциального горба и потенциальной ямы работы агрегации. Они определяются равенствами

$$\Delta n_c = [2/|\partial^2 W_n/\partial n^2|_{n=n_c}]^{1/2},$$
$$\Delta n_s = [2/(\partial^2 W_n/\partial n^2)|_{n=n_s}]^{1/2}. \quad (1.1)$$

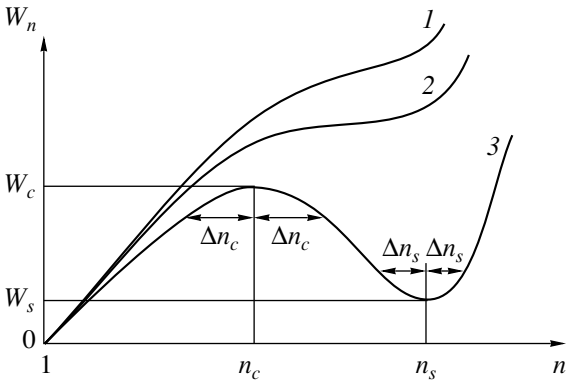
Физический смысл введенных с помощью (1.1) полуширин Δn_c и Δn_s будет раскрыт чуть ниже. На рисунке учтено равенство $W_n|_{n=1} = 0$. Оно выражает то, что на образование мономеров ПАВ, присутствующих изначально в мицеллярном растворе, не требуется затраты работы [2]. Ради определенности, кривая *3* на рисунке относится к ситуации, когда $W_s > 0$ (в которой концентрация c_1 не слишком велика).

Величины n_c, n_s, W_c, W_s, Δn_c и Δn_s зависят (как и сама работа W_n) от концентрации c_1 мономеров ПАВ. Все эти величины как функции от c_1 будут нужны в кинетической теории мицеллообразования. Они представляют собой термодинамические характеристики кинетики мицеллообразования.

В дальнейшем будем считать выполненными условия

$$\Delta n_c \gg 1, \quad \Delta n_c/n_c \ll 1, \quad \Delta n_c/(n_s - n_c) \ll 1, \quad (1.2)$$

$$\Delta n_s \gg 1, \quad \Delta n_s/(n_s - n_c) \ll 1. \quad (1.3)$$



Поведение работы W_n образования молекулярного агрегата ПАВ как функции от числа агрегации n при изменении концентрации c_1 мономеров ПАВ. Пояснения в тексте.

Первые из условий (1.2) и (1.3) позволяют считать непрерывной величину n в важных для кинетики мицеллообразования областях потенциального горба и потенциальной ямы работы W_n. Остальные из условий (1.2) и (1.3) означают, что потенциальный горб и потенциальная яма работы W_n проявляются в полной мере: что они, как это качественно изображено на рисунке, отделены от начальной точки $n = 1$ на оси переменной n и разнесены между собой на этой оси. Данное обстоятельство выражается вытекающими из условий (1.2) и (1.3) неравенствами

$$\exp(W_c) \gg 1, \quad \exp(W_c) \gg \exp(W_s). \quad (1.4)$$

Условия (1.2) и (1.3) соблюдаются, когда концентрация ПАВ достаточно (на практике незначительно) превышает ККМ (второе из условий (1.2), возможно, соблюдается на пределе). Условия (1.2) и (1.3) означают, в частности, что числа агрегации n_c и n_s много больше единицы.

Условия (1.2) и (1.3) позволяют совместно с определениями (1.1) написать для работы W_n в областях ее потенциального горба и потенциальной ямы квадратичные аппроксимации

$$W_n = W_c - \left(\frac{n - n_c}{\Delta n_c}\right)^2 \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \quad (1.5)$$

$$W_n = W_s + \left(\frac{n - n_s}{\Delta n_s}\right)^2 \quad (n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s). \quad (1.6)$$

Согласно (1.5), работа W_n уменьшается на тепловую единицу при отклонении переменной n от значения n_c на Δn_c. Согласно же (1.6), работа W_n увеличивается на тепловую единицу при отклонении переменной n от значения n_s на Δn_s. Это и раскрывает физический смысл введенных величин Δn_c и Δn_s.

Условия (1.2), (1.3) и вытекающие из них неравенства (1.4) позволят использовать в нашем ис-

следовании макроскопическое описание кинетики мицеллообразования. Они обобщают условия макроскопического описания, выявленные ранее [3] в кинетической теории нуклеации.

Области $n \lesssim n_c - \Delta n_c$, $n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c$ и $n \gtrsim n_c + \Delta n_c$ назовем соответственно докритической, околокритической и закритической. Мицеллы сосредоточены в основном в области $n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s$. Эту область назовем мицеллярной. Она расположена внутри закритической области. Величины n_s и Δn_s имеют при этом смысл среднего числа агрегации мицелл и разброса чисел агрегации мицелл относительно этого среднего. Говоря об областях потенциального горба и потенциальной ямы работы W_n, мы подразумевали и будем подразумевать околокритическую и мицеллярную области.

2. КВАЗИРАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В ДОКРИТИЧЕСКОЙ И В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ ИХ РАЗМЕРОВ

Основное число молекулярных агрегатов ПАВ естественно находится в областях их размеров, в которых работа образования агрегата минимальна. Эти области лежат левее и правее потенциального горба работы, т.е. являются докритической и закритической. Часть закритической области, в которой $n \gtrsim n_s + \Delta n_s$, не будет интересовать нас, поскольку в ней концентрация молекулярных агрегатов весьма мала.

Большой запас молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях можно считать меняющимся по своей относительной величине настолько медленно, что концентрации агрегатов в каждой из областей по отдельности будут поддерживаться квазиравновесными, несмотря на постоянное уменьшение и увеличение числа агрегатов их потоками через потенциальный горб работы образования агрегатов. Вследствие этих потоков отсутствует, однако, взаимное квазиравновесие между молекулярными агрегатами в докритической и закритической областях. Взаимное квазиравновесие будет достигаться лишь по мере установления конечного равновесия мицеллярного раствора, когда квазиравновесные концентрации молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях станут полностью равновесными, как станет полностью равновесной и концентрация молекулярных агрегатов во всей области их размеров.

Обоснованное нами физически допущение о квазиравновесности молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях существенно упрощает все последующее рассмотрение. Строгое подтверждение этого допущения отложим до выявления иерархии масштабов характерных кинетических времен мицеллообразования в последующих наших публикациях.

Обозначая квазиравновесную концентрацию молекулярных агрегатов через $c_n^{(e)}$, имеем, таким образом, в докритической и закритической областях

$$c_n = c_n^{(e)} \quad (n \lesssim n_c - \Delta n_c), \tag{2.1}$$

$$c_n = c_n^{(e)} \quad (n \gtrsim n_c + \Delta n_c). \tag{2.2}$$

Согласно флуктуационному принципу Больцмана справедливо

$$c_n^{(e)} = \text{const} \exp(-W_n). \tag{2.3}$$

Из (2.3) получаем в докритической и закритической областях

$$c_n^{(e)} = c_1 \exp(-W_n) \quad (n \lesssim n_c - \Delta n_c), \tag{2.4}$$

$$c_n^{(e)} = c_s \exp[-(W_n - W_s)] \quad (n \gtrsim n_c + \Delta n_c), \tag{2.5}$$

где $c_s \equiv c_n|_{n = n_s}$ – концентрация молекулярных агрегатов в точке минимума работы их образования. То, что предэкспоненциальный множитель в (2.4) равен c_1, явствует из $c_1 \equiv c_n|_{n=1}$ и уже отмечавшегося в разделе 1 равенства $W_n|_{n=1} = 0$. А то, что предэкспоненциальный множитель в (2.5) равен c_s, следует из только что данного определения концентрации c_s и из очевидного равенства $(W_n - W_s)|_{n = n_s} = 0$. Заметим, что (2.4) совпадает с полученной в [2] термодинамически формулой (1.10) для равновесной концентрации агрегатов.

Поскольку мицеллы скапливаются в мицеллярной области, то для их полной концентрации c_M имеем

$$c_M = \int_{n_s - \Delta n_s}^{n_s + \Delta n_s} c_n dn. \tag{2.6}$$

Используя формулы (2.2) и (2.5) в (2.6) (мицеллярная область расположена внутри закритической области), учитывая квадратичную аппроксимацию (1.6), заменяя с высокой точностью пределы интегрирования на $-\infty$ и ∞ и вычисляя затем интеграл, получим

$$c_M = \pi^{1/2} c_s \Delta n_s. \tag{2.7}$$

С помощью (2.7) запишем (2.5) как

$$c_n^{(e)} = (c_M/\pi^{1/2}\Delta n_s) \exp[-(W_n - W_s)] \quad (n \gtrsim n_c + \Delta n_c). \tag{2.8}$$

3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ И МИЦЕЛЛЯРНОЙ ОБЛАСТЯХ ИХ РАЗМЕРОВ

Развитие во времени t концентраций c_n молекулярных агрегатов с $n \geq 2$ определяется кинетическим уравнением

$$\partial c_n/\partial t = J_{n-1} - J_n \quad (n = 2, 3, \ldots) \tag{3.1}$$

(уравнением (2.3) в [2]). Здесь J_n – поток молекулярных агрегатов в пространстве чисел агрегации. Он дается соотношением

$$J_n = j_n^+[c_n - c_{n+1}\exp(W_{n+1} - W_n)] \quad (n = 1, 2, \ldots) \tag{3.2}$$

(соотношением (2.7) в [2]). Величина $j_n^+ > 0$ представляет собой число мономеров ПАВ, поглощаемых из раствора за единицу времени молекулярным агрегатом, состоящим из n молекул.

Согласно первым из условий (1.2) и (1.3), число агрегации n может рассматриваться как непрерывная переменная в околокритической и мицеллярной областях размеров молекулярных агрегатов. В этих областях уравнение (3.1) может быть, следовательно, записано как уравнение неразрывности

$$\partial c_n(t)/\partial t = -\partial J_n(t)/\partial n, \tag{3.3}$$

где мы отметили аргументом t зависимость величин c_n и J_n от времени.

Учитывая, что $W_{n+1} - W_n = \partial W_n/\partial n$, получаем из (1.5) и (1.6)

$$W_{n+1} - W_n = -\frac{2(n - n_c)}{(\Delta n_c)^2} \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{3.4}$$

$$W_{n+1} - W_n = \frac{2(n - n_s)}{(\Delta n_s)^2} \quad (n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s). \tag{3.5}$$

Как показывают первые из условий (1.2) и (1.3), величины в правых частях (3.4) и (3.5) много меньше по модулю единицы в околокритической и мицеллярной областях размеров агрегатов. Из (3.4) и (3.5) имеем тогда с высокой точностью в этих областях

$$\exp(W_{n+1} - W_n) = 1 - \frac{2(n - n_c)}{(\Delta n_c)^2} \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{3.6}$$

$$\exp(W_{n+1} - W_n) = 1 + \frac{2(n - n_s)}{(\Delta n_s)^2} \quad (n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s). \tag{3.7}$$

Учтем справедливое при непрерывности переменной n дифференциальное соотношение

$$c_{n+1} = c_n + \partial c_n/\partial n. \tag{3.8}$$

Из (3.2), (3.6)–(3.8), при пренебрежении произведениями малых величин $\partial c_n/\partial n$, $2(n - n_c)/(\Delta n_c)^2$ и $2(n - n_s)/(\Delta n_s)^2$, получаем

$$J_n(t) = j_c^+[2(n - n_c)/(\Delta n_c)^2 - \partial/\partial n]c_n(t) \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{3.9}$$

$$J_n(t) = -j_s^+[2(n - n_s)/(\Delta n_s)^2 + \partial/\partial n]c_n(t) \quad (n_s - \Delta n_s \lesssim n \lesssim n_s + \Delta n_s), \tag{3.10}$$

где $j_c^+ \equiv j_n^+\big|_{n = n_c}$ и $j_s^+ \equiv j_n^+\big|_{n = n_s}$ – интенсивности поглощения мономеров критическим и стабильным молекулярными агрегатами.

Соотношения (3.9) и (3.10) совместно с уравнением неразрывности (3.3) дают кинетическое уравнение образования молекулярных агрегатов в околокритической и мицеллярной областях их размеров.

Приведем еще и другой вывод соотношений (3.9) и (3.10). Обозначим через $\dot{n}$ скорость изменения во времени числа агрегации n молекулярного агрегата (производную от n по времени). Очевидно, справедливо равенство

$$\dot{n} = j_n^+ - j_n^-, \tag{3.11}$$

где $j_n^- > 0$ – число мономеров ПАВ, испускаемых в раствор за единицу времени молекулярным агрегатом, состоящим из n молекул. Согласно соотношению (2.6) в [2] имеем

$$j_{n+1}^- = j_n^+\exp(W_{n+1} - W_n), \tag{3.12}$$

а следовательно, при понимании переменной n как непрерывной, приближенно имеем

$$j_n^- = j_n^+\exp(\partial W_n/\partial n). \tag{3.13}$$

Как уже отмечалось при выводе формул (3.6) и (3.7), в околокритической и мицеллярной областях размеров агрегатов показатель экспоненты $\exp(\partial W_n/\partial n)$ мал. Из (3.11), (3.13) имеем тогда с высокой точностью в этих областях

$$\dot{n} = -j_n^+\partial W_n/\partial n. \tag{3.14}$$

Представим поток молекулярных агрегатов $J_n(t)$ в виде

$$J_n(t) = (\dot{n} + \beta\partial/\partial n)c_n(t). \tag{3.15}$$

Член с $\dot{n}$ описывает регулярную эволюцию отдельного молекулярного агрегата. Член с оператором дифференцирования $\partial/\partial n$ описывает флуктуационную эволюцию ансамбля молекулярных агрегатов. Эта эволюция размывает регулярную эволюцию. Неизвестный коэффициент β при члене с оператором $\partial/\partial n$ определим чуть ниже.

В околокритической и мицеллярной областях используем (3.14) в (3.15). Определяя затем неизвестный коэффициент β из условия обращения в нуль потока молекулярных агрегатов при равновесной их концентрации, даваемой выражением (2.3), получим

$$J_n(t) = -j_n^+(\partial W_n/\partial n + \partial/\partial n)c_n(t). \qquad (3.16)$$

Раскрывая в околокритической и мицеллярной областях производную $\partial W_n/\partial n$ в (3.16) с помощью (1.5) и (1.6), приходим в этих областях к прежним соотношениям (3.9) и (3.10).

Сделаем в дополнение ряд важных утверждений.

Обозначим через μ_{1n} химический потенциал молекул ПАВ в молекулярном агрегате с числом агрегации n, а через μ_1 – химический потенциал мономеров ПАВ в мицеллярном растворе. При наличии теплового и механического равновесия молекулярного агрегата с мицеллярным раствором справедливо [4]

$$kT\partial W_n/\partial n = \mu_{1n} - \mu_1. \qquad (3.17)$$

Очевидно, μ_{1n} совпадает с химическим потенциалом мономеров ПАВ в воображаемом мицеллярном растворе, который при тех же температуре и давлении, что и рассматриваемый мицеллярный раствор, находится в материальном равновесии с молекулярным агрегатом, обладающим числом агрегации n. Обозначая концентрацию мономеров ПАВ в таком воображаемом мицеллярном растворе через c_{1n}, считая воображаемый и рассматриваемый растворы идеальной смесью агрегатов в растворителе, имеем по известной формуле теории идеальных растворов

$$\mu_{1n} - \mu_1 = kT\ln(c_{1n}/c_1) \qquad (3.18)$$

(c_1 – концентрация мономеров ПАВ в рассматриваемом мицеллярном растворе).

Используя (3.17) и (3.18) в (3.13), получим

$$j_n^- = j_n^+ c_{1n}/c_1. \qquad (3.19)$$

Подставляя (3.19) в (3.11), имеем

$$\dot{n} = j_n^+(1 - c_{1n}/c_1). \qquad (3.20)$$

Заметим, что формулы (3.19) и (3.20) не связаны с тем, находится ли молекулярный агрегат в околокритической или в мицеллярной области.

Обычно, известны не величины j_n^+ и j_n^- по отдельности, а величина $\dot{n}$, представляющая собой, согласно (3.11), полный поток поглощаемых и испускаемых агрегатом мономеров. Формула (3.20) позволяет при этом легко находить по полному потоку $\dot{n}$ прямой поток j_n^+, играющий в (3.16) роль коэффициента диффузии молекулярных агрегатов в пространстве чисел агрегации.

Полный поток $\dot{n}$ пропорционален разности $c_1 - c_{1n}$, служащей, таким образом, движущей силой процесса изменения размера отдельного молекулярного агрегата. Из (3.20) тогда видно, что всегда $j_n^+ > 0$, даже при $c_1 = c_{1n}$, когда полный поток $\dot{n}$ обращается в нуль. Вместе с тем, согласно (3.19), будет всегда выполняться и неравенство $j_n^- > 0$. Эти выводы, конечно, следовало ожидать.

Интенсивности поглощения мономеров ПАВ j_c^+ и j_s^+ критическим и стабильным молекулярными агрегатами будут важны в кинетической теории мицеллообразования. Как и указанные в разделе 1 термодинамические характеристики мицеллообразования, величины j_c^+ и j_s^+ будут считаться в последующем рассмотрении известными функциями от концентрации мономеров c_1.

4. ПРЯМОЕ И ОБРАТНОЕ ПРЕОДОЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ АГРЕГАТАМИ АКТИВАЦИОННОГО БАРЬЕРА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Выше уже отмечалось, что при мицеллообразовании существует не только прямой поток молекулярных агрегатов, флуктуационно преодолевающих активационный барьер мицеллообразования со стороны докритической области, но и обратный поток молекулярных агрегатов, флуктуационно преодолевающих активационный барьер мицеллообразования со стороны закритической области.

Обозначим прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов в области потенциального горба работы их образования, т.е. в околокритической области, через $J_n'(t)$ и $J_n''(t)$. Концентрации молекулярных агрегатов, участвующих в этих потоках в околокритической области, обозначим через $c_n'(t)$ и $c_n''(t)$. Для полного потока $J_n(t)$ молекулярных агрегатов и полной их концентрации $c_n(t)$ в околокритической области имеем при этом

$$J_n(t) = J_n'(t) + J_n''(t) \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \qquad (4.1)$$

$$c_n(t) = c_n'(t) + c_n''(t) \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c). \qquad (4.2)$$

Соображения, лежащие в основе полученного в разделе 3 кинетического уравнения мицеллообразования, справедливы и по отдельности для молекулярных агрегатов, переходящих флуктуационно из докритической области в закритическую, и для молекулярных агрегатов, переходящих флуктуационно из закритической области в докритическую. Поэтому наряду с (3.3), (3.9) имеем в околокритической области

$$\partial c_n'(t)/\partial t = -\partial J_n'(t)/\partial n \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{4.3}$$

$$J_n'(t) = j_c^+[2(n-n_c)/(\Delta n_c)^2 - \partial/\partial n]c_n'(t) \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{4.4}$$

а также и

$$\partial c_n''(t)/\partial t = -\partial J_n''(t)/\partial n \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{4.5}$$

$$J_n''(t) = j_c^+[2(n-n_c)/(\Delta n_c)^2 - \partial/\partial n]c_n''(t) \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c). \tag{4.6}$$

Естественно, (4.1)–(4.6) согласуются с (3.3), (3.9).

Сформулируем граничные условия к кинетическим уравнениям. Опираясь на идеи кинетической теории нуклеации и учитывая соотношения (2.1), (2.2), заключаем, что граничными условиями к уравнениям (4.3), (4.4) для концентрации $c_n'(t)$ в околокритической области служат

$$c_n'(t)/c_n^{(e)} \cong \begin{cases} 1 & (n \cong n_c - \Delta n_c), \\ 0 & (n \cong n_c + \Delta n_c), \end{cases} \tag{4.7}$$

а граничными условиями к уравнениям (4.5), (4.6) для концентрации $c_n''(t)$ в околокритической области служат

$$c_n''(t)/c_n^{(e)} \cong \begin{cases} 0 & (n \cong n_c - \Delta n_c), \\ 1 & (n \cong n_c + \Delta n_c). \end{cases} \tag{4.8}$$

Квазиравновесная концентрация $c_n^{(e)}$ в граничных условиях (4.7), (4.8) дается выражениями (2.4) и (2.8).

Согласно (4.2), (4.7), (4.8) граничными условиями к уравнениям (3.3), (3.9) для полной концентрации $c_n(t)$ молекулярных агрегатов в околокритической области служат

$$c_n(t)/c_n^{(e)} \cong 1 \quad (n \cong n_c \mp \Delta n_c), \tag{4.9}$$

где квазиравновесная концентрация $c_n^{(e)}$ по-прежнему дается выражениями (2.4) и (2.8). При сделанном в разделе 2 выводе о квазиравновесности концентраций молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях, граничные условия (4.9) представляются вполне естественными.

5. КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЕ ПОТОКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ ЧЕРЕЗ АКТИВАЦИОННЫЙ БАРЬЕР МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

При квазиравновесности концентраций молекулярных агрегатов в докритической и закритической областях концентрация молекулярных агрегатов в околокритической области будет квазистационарной. Строгое подтверждение этого утверждения будет дано после выявления иерархии масштабов характерных кинетических времен мицеллообразования в последующих наших публикациях. Приставкой “квази” к словам “равновесная” и “стационарная” подчеркивается отсутствие зависимости от времени на протяжении больших интервалов времени, за которые концентрации c_1 и c_M еще не успевают заметно измениться в медленном процессе стремления мицеллярного раствора к его конечному состоянию полного равновесия.

Исследуем квазистационарное состояние молекулярных агрегатов в околокритической области. В этом состоянии концентрации $c_n'(t)$, $c_n''(t)$ и $c_n(t)$ агрегатов не зависят от времени t, а потоки агрегатов $J_n'(t)$, $J_n''(t)$ и $J_n(t)$ не зависят, как ясно из уравнений неразрывности (4.3), (4.5) и (3.3), также и от числа агрегации n. Обозначим концентрации $c_n'(t)$, $c_n''(t)$ и $c_n(t)$ в квазистационарном состоянии через $c_n'^{(s)}$, $c_n''^{(s)}$ и $c_n^{(s)}$, а потоки $J_n'(t)$, $J_n''(t)$ и $J_n(t)$ в этом состоянии обозначим через J', J'' и J (ради упрощения обозначений квазистационарность потоков указывается отсутствием в них индекса n и аргумента t). В околокритической области имеем тогда

$$c_n'(t) = c_n'^{(s)} \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.1}$$

$$c_n''(t) = c_n''^{(s)} \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.2}$$

$$c_n(t) = c_n^{(s)} \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.3}$$

а также

$$J_n'(t) = J' \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.4}$$

$$J_n''(t) = J'' \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.5}$$

$$J_n(t) = J \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c). \tag{5.6}$$

Учтем равенство нулю правых частей уравнений неразрывности (4.3), (4.5) в квазистационар-

ном состоянии молекулярных агрегатов. Используем выражения (4.4), (4.6) для потоков молекулярных агрегатов и граничные условия (4.7), (4.8) для концентраций молекулярных агрегатов, в которых квазиравновесная концентрация $c_n^{(e)}$ дается выражениями (2.4), (2.8) и квадратичной аппроксимацией (1.5). Получим тогда в околокритической области

$$c_n'^{(s)} = \frac{c_1 \exp(-W_c)}{\pi^{1/2}\Delta n_c} \exp\left[\left(\frac{n-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] \times \int_n^\infty \exp\left[-\left(\frac{n'-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] dn' \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.7}$$

$$J' = c_1 j_c^+ \exp(-W_c)/\pi^{1/2}\Delta n_c, \tag{5.8}$$

$$c_n''^{(s)} = \frac{c_M \exp[-(W_c - W_s)]}{\pi \Delta n_c \Delta n_s} \exp\left[\left(\frac{n-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] \times \int_{-\infty}^n \exp\left[-\left(\frac{n'-n_c}{\Delta n_c}\right)^2\right] dn' \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.9}$$

$$J'' = -c_M j_c^+ \exp[-(W_c - W_s)]/\pi \Delta n_c \Delta n_s. \tag{5.10}$$

Для полной концентрации молекулярных агрегатов и полного их потока в квазистационарном состоянии в околокритической области имеем при этом согласно (4.2) и (4.1)

$$c_n^{(s)} = c_n'^{(s)} + c_n''^{(s)} \quad (n_c - \Delta n_c \lesssim n \lesssim n_c + \Delta n_c), \tag{5.11}$$

$$J = J' + J''. \tag{5.12}$$

Даваемые формулами (5.8) и (5.10) прямой J' и обратный J'' потоки являются, естественно, положительным и отрицательным. Согласно (5.8), прямой поток J' тем больше, чем больше величины c_1, j_c^+ и меньше величины W_c и Δn_c. Согласно же (5.10), обратный поток J'' по абсолютному значению тем больше, чем больше величины c_M, j_c^+ и меньше величины $W_c - W_s$, Δn_c и Δn_s.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32009а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
2. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 2. С. 199.
3. *Куни Ф.М., Гринин А.П.* // Вест. ЛГУ. 1982. № 22. С. 10.
4. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.