КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2007, том 69, № 3, с. 349–356

УДК 54-141-16:661.185

СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ЭКСТРЕМУМОВ РАБОТЫ АГРЕГАЦИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 г. Ф. М. Куни, А. К. Щёкин, А. И. Русанов, А. П. Гринин

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1

Поступила в редакцию 28.06.2006 г.

Для разбавленного мицеллярного раствора найдены точные соотношения для зависимости от концентрации мономеров ПАВ положений экстремумов работы агрегации на оси чисел агрегации. Найдены также и соотношения для полуширин окрестностей экстремумов работы агрегации. Эти полуширины определены условием, что в их пределах работа агрегации отклоняется на тепловую единицу от своих экстремальных значений. Полученные соотношения проиллюстрированы расчетами на основе капельной и квазикапельной моделей сферических агрегатов неионного ПАВ. Рассмотрены некоторые важные приложения полученных результатов к теории релаксации мицеллярных растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики экстремумов работы агрегации в мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества (**ПАВ**) могут быть экспериментально определены по данным о временах "быстрой" и "медленной" релаксации раствора [1–5]. К таким характеристикам относятся положения экстремумов на оси чисел агрегации и полуширины окрестностей экстремумов, определенные условием, что в их пределах работа агрегации отклоняется на тепловую единицу от своих экстремальных значений. Нахождение соотношений для этих характеристик не только позволяет провести экспериментальную проверку кинетики и термодинамики мицеллообразования, но и дает возможность извлечения из эксперимента дополнительных данных о таких величинах, как скорость присоединения мономеров ПАВ к мицеллам, высота максимума и глубина минимума работы агрегации.

В данной статье мы ограничиваемся рассмотрением идеальной ассоциированной системы (взаимодействием между частицами всех размеров пренебрегаем). Для такой системы будут получены точные соотношения для производных по концентрации мономеров от положений максимума и минимума работы агрегации и полуширин их окрестностей в мицеллярных растворах. Эти соотношения не связаны с материальной изолированностью раствора и с тем, является ли раствор равновесным. Они имеют одинаковый вид как для неионных, так и для ионных агрегатов ПАВ не только выше первой критической концентрации мицеллообразования (**ККМ$_1$**), но и выше второй критической концентрации мицеллообразования (**ККМ$_2$**), когда в растворе наряду со сферическими мицеллами существуют цилиндрические мицеллы и мицеллы другой формы (при условии, что взаимодействие между ними еще пренебрежимо мало). В статье полученные соотношения будут проиллюстрированы расчетами на основе капельной [5, 6] и квазикапельной [5, 7] моделей сферических агрегатов неионного ПАВ для работы агрегации. В заключительной части статьи рассмотрены некоторые приложения полученных соотношений к теории релаксации мицеллярных растворов.

1. ПРОИЗВОДНЫЕ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРОВ ОТ ПОЛОЖЕНИЙ И ПОЛУШИРИН ОКРЕСТНОСТЕЙ ЭКСТРЕМУМОВ РАБОТЫ АГРЕГАЦИИ

Число агрегации молекулярного агрегата в мицеллярном растворе обозначаем через n. Минимальную работу образования молекулярного агрегата ПАВ (в дальнейшем для краткости называемую работой агрегации) выражаем в тепловых единицах энергии kT (k – постоянная Больцмана, T – температура раствора) и обозначаем через W_n. При $n = 1$ агрегаты представляют собой мономеры ПАВ. Их концентрацию (число мономеров в единице объема раствора) обозначаем через c_1. Работа W_n зависит не только от числа агрегации n, но и от концентрации мономеров c_1. Через n_c и n_s обозначаем положения максимума и минимума работы W_n на оси переменной n. Через $W_c \equiv W_n\big|_{n = n_c}$ и $W_s \equiv W_n\big|_{n = n_s}$ обозначаем высоту потенциального горба и глубину потенциальной ямы работы W_n. Введем полуширины потенци-

ального горба и потенциальной ямы работы W_n на оси переменной n, определяемые равенствами:

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

Знаки минус и плюс под радикалами соответствуют тому, что W_n имеет максимум при $n = n_c$ и минимум при $n = n_s$. Величины n_c, n_s, W_c, W_s, Δn_c и Δn_s являются функциями от концентрации мономеров ПАВ c_1.

Запишем для работы W_n в окрестностях ее максимума и минимума с учетом определений (1.1) квадратичные аппроксимации

$$W_n - W_c = -\left(\frac{n-n_c}{\Delta n_c}\right)^2 \quad (1.2)$$
$$(n_c - \Delta n_c \le n \le n_c + \Delta n_c),$$

$$W_n - W_s = \left(\frac{n-n_s}{\Delta n_s}\right)^2 \quad (1.3)$$
$$(n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s),$$

точность которых тем выше, чем меньше мы выбираем отклонения $|n - n_c|$ и $|n - n_s|$ по сравнению с Δn_c и Δn_s, соответственно. Согласно (1.2), работа W_n уменьшается на тепловую единицу при отклонении переменной n от значения n_c на Δn_c. Согласно же (1.3), работа W_n увеличивается на тепловую единицу при отклонении переменной n от значения n_s на Δn_s. Это и раскрывает физический смысл введенных полуширин Δn_c и Δn_s. Учтем, что при отсутствии взаимодействия между молекулярными агрегатами зависимость работы агрегации W_n от концентрации c_1 мономеров ПАВ имеет универсальный (не зависящий от выбора модели молекулярного агрегата) вид и определяется слагаемым $-(n-1)\ln c_1$ [4, 5]. Поэтому справедливы следующие соотношения [4, 5]:

$$\partial W_n/\partial c_1 = -(n-1)/c_1, \quad \partial W_c/\partial c_1 = -(n_c-1)/c_1,$$
$$\partial W_s/\partial c_1 = -(n_s-1)/c_1. \quad (1.4)$$

Продифференцируем $W_n - W_c$ и $W_n - W_s$ по c_1 с помощью (1.2) и (1.3), а затем с помощью (1.4). Приравнивая результаты, имеем

$$-\frac{(n-n_c)}{c_1} = 2\frac{n-n_c}{\Delta n_c^2}\frac{\partial n_c}{\partial c_1} + 2\frac{(n-n_c)^2}{\Delta n_c^3}\frac{\partial \Delta n_c}{\partial c_1} \quad (1.5)$$
$$(|n-n_c| < \Delta n_c),$$

$$-\frac{(n-n_s)}{c_1} = -2\frac{n-n_s}{\Delta n_s^2}\frac{\partial n_s}{\partial c_1} - 2\frac{(n-n_s)^2}{\Delta n_s^3}\frac{\partial \Delta n_s}{\partial c_1} \quad (1.6)$$
$$(|n-n_s| < \Delta n_s).$$

В пределе, при $n \longrightarrow n_c$ и $n \longrightarrow n_s$ получаем из (1.5) и (1.6) строго

$$\frac{\partial \ln n_c}{\partial \ln c_1} = -\frac{\Delta n_c^2}{2n_c}, \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial \ln n_s}{\partial \ln c_1} = \frac{\Delta n_s^2}{2n_s}, \quad (1.8)$$

где мы выразили результат через логарифмические производные.

Заметим, что задача о нахождении зависимости положения экстремумов равновесного распределения по числу агрегации молекулярных агрегатов от c_1 (в общем случае – от химического потенциала мономеров ПАВ) впервые решалась в [8] (см. также [9]). Для случая малых концентраций мономеров и молекулярных агрегатов (когда их активности можно заменить концентрациями), полученный там результат ([9], формула (50.7)) эквивалентен формулам (1.7) и (1.8) в применении к равновесному распределению. Соотношение (1.8) также выводилось из определения среднего числа агрегации мицелл при гауссовом квазиравновесном распределении агрегатов в мицеллярной области $n_s - \Delta n_s \le n \le n_s + \Delta n_s$ [1]. Из (1.7) и (1.8) следует $\partial n_c/\partial c_1 < 0$ и $\partial n_s/\partial c_1 > 0$, так что n_c убывает, а n_s растет с ростом c_1. Эта закономерность, сформулированная впервые в [8, 9], была проверена на капельной и квазикапельной моделях сферических агрегатов неионного ПАВ в [6, 7, 10].

Найдем теперь производную $\partial \Delta n_c/\partial c_1$. Продифференцируем по c_1 первое из определений (1.1). Используя затем снова это определение, приходим к

$$\frac{\partial \Delta n_c}{\partial c_1} = \frac{\Delta n_c^3}{4}\frac{\partial}{\partial c_1}\left(\frac{\partial^2 W_n}{\partial n^2}\right)_{n=n_c}. \quad (1.9)$$

Далее продифференцируем первое из соотношений (1.4) по n дважды. В полученном равенстве переставим порядок, в котором берутся производные по независимым переменным c_1 и n. Заключаем, что вторая производная $\partial^2 W_n/\partial n^2$ не зависит от c_1. Но тогда зависимость $(\partial^2 W_n/\partial n^2)_{n=n_c}$ от c_1 будет целиком определяться зависимостью n_c от c_1, и мы имеем

$$\frac{\partial}{\partial c_1}\left(\frac{\partial^2 W_n}{\partial n^2}\right)_{n=n_c} = \left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_c}\frac{\partial n_c}{\partial c_1}. \quad (1.10)$$

Подставляя (1.10) в (1.9), находим

$$\frac{\partial \Delta n_c}{\partial c_1} = \frac{\Delta n_c^3}{4}\frac{\partial n_c}{\partial c_1}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_c}. \quad (1.11)$$

Подставляя равенство (1.7) в (1.11), получим строго

$$\frac{\partial \ln \Delta n_c}{\partial \ln c_1} = -\frac{\Delta n_c^4}{8}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_c}, \qquad (1.12)$$

где мы выразили результат через логарифмическую производную.

Повторяя по аналогии рассуждения применительно к полуширине Δn_s, используя второе из определений (1.1), находим

$$\frac{\partial \Delta n_s}{\partial c_1} = -\frac{\Delta n_s^3}{4}\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_s}. \qquad (1.13)$$

Подставляя равенство (1.8) в (1.13), получим строго

$$\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial \ln c_1} = -\frac{\Delta n_s^4}{8}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_s}. \qquad (1.14)$$

Соотношения (1.12) и (1.14) ранее не были известны.

Очевидно, что равенства (1.7), (1.8), (1.12) и (1.14) не связаны с материальной изолированностью раствора и с тем, является ли раствор равновесным. Эти равенства применимы для агрегатов как неионных, так и ионных ПАВ, причем даже и выше $ККМ_2$, когда в растворе наряду со сферическими мицеллами существуют цилиндрические мицеллы и мицеллы другой формы (при условии, что их взаимодействием можно пренебречь).

Из (1.7) и (1.12) следует формула

$$\frac{\partial \ln(\Delta n_c/n_c)}{\partial \ln c_1} = \frac{\Delta n_c^2}{2n_c} - \frac{\Delta n_c^4}{8}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_c}. \qquad (1.15)$$

Аналогично из (1.8) и (1.14) получаем

$$\frac{\partial \ln(\Delta n_s/n_s)}{\partial \ln c_1} = -\frac{\Delta n_s^2}{2n_s} - \frac{\Delta n_s^4}{8}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=n_s}. \qquad (1.16)$$

Формулы (1.15) и (1.16) позволят в следующем разделе выяснить, как ведут себя относительные полуширины $\Delta n_c/n_c$ и $\Delta n_s/n_s$ окрестностей максимума и минимума работы агрегации с ростом концентрации мономеров ПАВ.

2. РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ КАПЕЛЬНОЙ И КВАЗИКАПЕЛЬНОЙ МОДЕЛЕЙ АГРЕГАТОВ ПАВ

В капельной модели сферических молекулярных агрегатов неионного ПАВ зависимость работы агрегации от числа агрегации n в области $n \gg 1$, но левее области, в которой существуют цилиндрические мицеллы, имеет вид [5, 6]:

$$W_n^{(d)} = b_1 n^{4/3} - \left[\ln(c_1/c_{10}^{(d)}) + \frac{4}{3}(2b_1b_3)^{1/2}\right]n + b_3 n^{2/3}. \qquad (2.1)$$

Аналогично, в квазикапельной модели сферических молекулярных агрегатов неионного ПАВ в области $n \gg 1$, но левее области, в которой существуют цилиндрические мицеллы, имеем [5, 7]:

$$W_n^{(q)} = a_1 n^2 - a_3 n^{3/2} - \left[\ln\left((c_1/c_{10}^{(q)}) - \frac{9a_3^2}{32a_1}\right)\right]n. \qquad (2.2)$$

Здесь и в дальнейшем верхние индексы (d) и (q) будут указывать на капельную и квазикапельную модель, соответственно. Параметры b_1, b_3, $c_{10}^{(d)}$, a_1, a_3 и $c_{10}^{(q)}$ моделей положительны и не зависят от n и c_1. Выявленный в [5–7] физический смысл данных параметров позволяет находить их лишь весьма приближенно по имеющимся в литературе количественным сведениям о мицеллообразовании. Заметим, что параметр c_{10} в обеих моделях представляет собой концентрации мономеров, соответствующие возникновению горба и ямы у работы W_n. Значения b_1, b_3, a_1, a_3, выбранные ниже при проведении численных расчетов, находятся в диапазонах возможных по [5–7] значений этих параметров.

С помощью модельных формул (2.1) и (2.2) рассчитываем n_c и n_s как корни уравнений $(\partial W_n/\partial n)_{n=n_c} = 0$ и $(\partial W_n/\partial n)_{n=n_s} = 0$, а затем по определениям (1.1) рассчитываем Δn_c и Δn_s, а также $(\partial^3 W_n/\partial n^3)_{n=n_c}$ и $(\partial^3 W_n/\partial n^3)_{n=n_s}$. На рис. 1 и 2 приведены полученные с помощью модельных формул (2.1) и (2.2) графики зависимостей логарифмических производных $\partial \ln n_c/\partial \ln c_1$, $\partial \ln n_s/\partial \ln c_1$, $\partial \ln \Delta n_c/\partial \ln c_1$ и $\partial \ln \Delta n_s/\partial \ln c_1$ от концентрации c_1 мономеров ПАВ, выраженной в единицах c_{10}. Точками на графиках показаны значения, полученные по строгим формулам (1.7), (1.8) и (1.12), (1.14). Были взяты следующие значения параметров моделей: $b_1 = 1.625$, $b_3 = 29.25$, $a_1 = 0.0457$, $a_3 = 0.797$. При этих значениях параметров и концентрации мономеров ПАВ, отвечающей $ККМ_1$, имеем следующие значения характеристик экстремумов:

$$\text{(d)} \quad n_c \simeq 10.4, \quad \Delta n_c \simeq 3.9, \quad W_c \simeq 34.2, \quad n_s \simeq 70, \quad \Delta n_s \simeq 10, \quad W_s \simeq 9.3, \qquad (2.3)$$

$$\text{(q)} \quad n_c \simeq 22.1, \quad \Delta n_c \simeq 7.5, \quad W_c \simeq 19.1, \quad n_s \simeq 70, \quad \Delta n_s \simeq 10, \quad W_s \simeq 9.3, \qquad (2.4)$$

где (d) и (q) указывают, что характеристики относятся к капельной и, соответственно, к квазикапельной моделям. Концентрации мономеров ПАВ взяты в интервале от значения, при котором разность $n_s - n_c$ равна сумме полуширин $\Delta n_c + \Delta n_s$, до

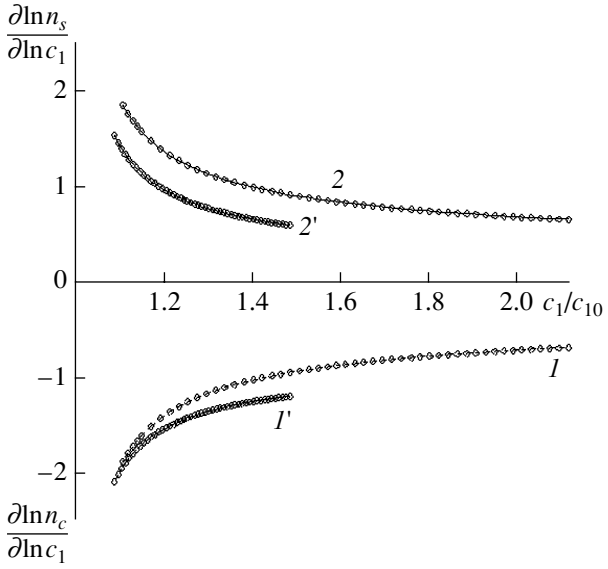


Рис. 1. Зависимости логарифмических производных $\partial \ln n_c/\partial \ln c_1$ (*1*, *1'*) и $\partial \ln n_s/\partial \ln c_1$ (*2*, *2'*) от концентрации c_1 мономеров ПАВ, выраженной в единицах c_{10}, для капельной (*1*, *2*) и квазикапельной (*1'*, *2'*) моделей сферических агрегатов ПАВ.

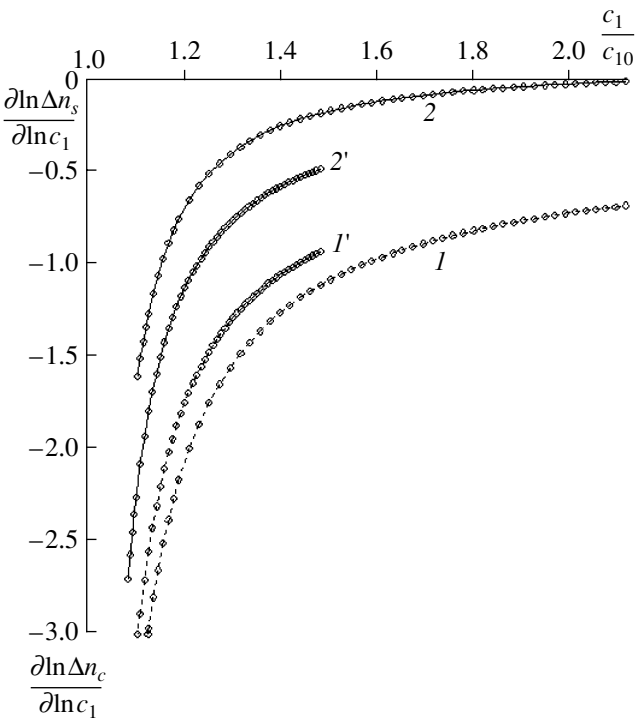


Рис. 2. Зависимости логарифмических производных $\partial \ln \Delta n_c/\partial \ln c_1$ (*1*, *1'*) и $\partial \ln n_s/\partial \ln c_1$ (*2*, *2'*) от концентрации c_1 мономеров ПАВ, выраженной в единицах c_{10}, для капельной (*1*, *2*) и квазикапельной (*1'*, *2'*) моделей сферических агрегатов ПАВ.

значения, при котором минимум работы агрегации W_s уменьшается до 3. Хотя значение концентрации мономеров c_1 при $n_s - n_c = \Delta n_s + \Delta n_c$ лежит ниже $ККМ_1$ (когда относительная доля вещества в мицеллах при равновесии раствора составляет 0.1, и минимум работы агрегации равен приближенно 10), это значение определяет нижнюю границу значений c_1, при которых максимум и минимум работы агрегации уже достаточно разнесены на оси чисел агрегации, и полуширины их окрестностей не перекрываются. При значениях концентрации мономеров, больших, чем значение при $W_s = 3$, в равновесном растворе обычно происходит переход к мицеллам другой формы. Заметим, что для применимости капельной и квазикапельной моделей к сферическим агрегатам величина $n_s + \Delta n_s$ как функция c_1 должна удовлетворять условиям сферической упаковки во всем интервале по концентрации мономеров [5–7]. При взятых нами значениях параметров это действительно имеет место.

В итоге, для капельной и квазикапельной моделей интервалы концентрации мономеров ПАВ оказываются довольно широкими, равными соответственно $c_1/c_{10}^{(d)} = 1.104–2.114$ и $c_1/c_{10}^{(q)} = 1.084–1.483$. К этим интервалам и относятся графики на рис. 1 и 2. При этом заметим, что при равновесии раствора соответствующие интервалы брутто-концентрации c весьма велики: $c/c_{10}^{(d)} = 1.104–140.7$ и $c/c_{10}^{(q)} = 1.084–93.95$.

Видно, что графики на рис. 1 и 2 идентичны результатам, полученным по строгим формулам (1.7), (1.8) и (1.12), (1.14). Это говорит о взаимной согласованности модельных формул (2.1) и (2.2).

Чтобы оценить правые части формул (1.12) и (1.14), нужно в этих формулах знать третьи производные $(\partial^3 W_n/\partial n^3)_{n = n_c}$ и $(\partial^3 W_n/\partial n^3)_{n = n_s}$. Из общих соображений о дифференцировании по n степенной от n функции (какой согласно (2.1) и (2.2) является $\partial^2 W_n/\partial n^2$) имеем

$$\left|\partial^3 W_n/\partial n^3\right|_{n = n_c} \sim \frac{1}{n_c}\left|\partial^2 W_n/\partial n^2\right|_{n = n_c} \qquad (2.5)$$

и

$$\left|\partial^3 W_n/\partial n^3\right|_{n = n_s} \sim \frac{1}{n_s}(\partial^2 W_n/\partial n^2)_{n = n_s}. \qquad (2.6)$$

Расчеты по модельной формуле (2.2) показывают, что всегда $\partial^3 W_n^{(q)}/\partial n^3 > 0$. Расчеты же по модельной формуле (2.1) при указанных выше значениях параметров $b_1 = 1.625$, $b_3 = 29.25$ показывают, что $\partial^3 W_n^{(d)}/\partial n^3 > 0$ при $n < 75$ и $W_n^{(d)}/\partial n^3 < 0$ при $n > 75$. Число n_s приближается к значению $n_s = 75$ лишь при достижении концентрацией мономеров ПАВ пра-

вой границы интервала $c_1/c_{10}^{(d)} = 1.104–2.114$. С учетом оценки (2.5), первого из определений (1.1), соотношения (1.7) и графиков на рис. 1 и 2 в обеих моделях вместо строгого соотношения (1.12) можно использовать оценку

$$\frac{\partial \ln \Delta n_c}{\partial \ln c_1} \sim -\frac{\Delta n_c^2}{n_c}. \qquad (2.7)$$

Вместо же строгого соотношения (1.14) можно в квазикапельной модели с учетом оценки (2.6), второго из определений (1.1), соотношения (1.8) и графиков на рис. 1 и 2 использовать оценку

$$\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial \ln c_1} \sim -\frac{\Delta n_s^2}{n_s} \quad (q), \qquad (2.8)$$

а в капельной модели – оценку

$$\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial \ln c_1} \sim -\frac{\Delta n_s^2}{2n_s} \quad (d). \qquad (2.9)$$

Из строгих формул (1.15) и (1.16) с учетом (2.7)–(2.9) вытекают следующие оценки. В обеих моделях имеем

$$\frac{\partial \ln (\Delta n_c/n_c)}{\partial \ln c_1} \sim -\frac{\Delta n_c^2}{2n_c}, \qquad (2.10)$$

в квазикапельной модели имеем

$$\frac{\partial \ln (\Delta n_s/n_s)}{\partial \ln c_1} \sim -\frac{3\Delta n_s^2}{2n_s} \quad (q), \qquad (2.11)$$

в капельной модели имеем

$$\frac{\partial \ln (\Delta n_s/n_s)}{\partial \ln c_1} \sim -\frac{\Delta n_s^2}{n_s} \quad (d). \qquad (2.12)$$

Формулы (2.10)–(2.12) показывают при учете (2.3), (2.4), что в обеих моделях $\Delta n_c/n_c$ убывает с ростом концентрации мономеров ПАВ слабее, чем $\Delta n_s/n_s$, так что относительная полуширина окрестности минимума работы агрегации сужается быстрее, чем относительная полуширина окрестности максимума.

Объединим сделанные выводы с выводом в [10] о том, что при $ККМ_1$ и в капельной и в квазикапельной моделях справедливо неравенство $\Delta n_c/n_c > \Delta n_s/n_s$, хотя в этом неравенстве и имеет место $\Delta n_c < \Delta n_s$. Видим тогда, что и в капельной и в квазикапельной моделях справедливо, начиная с $ККМ_1$, неравенство $\Delta n_c/n_c > \Delta n_s/n_s$, которое усиливается с ростом концентрации ПАВ в растворе.

3. ПРИЛОЖЕНИЯ К РЕЛАКСАЦИОННОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ПАВ

Будем помечать величины в конечном состоянии равновесия раствора волнистой чертой сверху. Символом δ перед величинами будем обозначать их отклонения от значений в конечном состоянии равновесия раствора (знак отклонений может быть любой).

При брутто-концентрации ПАВ c выше $ККМ_1$ и до тех пор, пока в растворе присутствуют только сферические мицеллы, справедливо уравнение материального баланса ПАВ

$$c_1 + n_s c_M = c, \qquad (3.1)$$

где c_M – концентрация мицелл (полное число мицелл в единице объема раствора). В материально изолированном растворе брутто-концентрация c практически не изменяется. Найдем условия линеаризации уравнения материального баланса (3.1) в окрестности конечного состояния равновесия материально изолированного раствора. Для произведения $n_s c_M$ как функции независимых переменных c_1 и c_M имеем с точностью до слагаемых порядка $(\delta c_1)^2$ и $\delta c_1 \delta c_M$ включительно:

$$\delta(n_s c_M) = \left(\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1 = \tilde{c}_1} \tilde{c}_M \delta c_1 + \tilde{n}_s \delta c_M + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 n_s}{\partial c_1^2}\right)_{c_1 = \tilde{c}_1} \tilde{c}_M (\delta c_1)^2 + \left(\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1 = \tilde{c}_1} \delta c_1 \delta c_M, \qquad (3.2)$$

где материальная изолированность раствора не требуется. Для линеаризации в (3.2) будет достаточно, если в его правой части третье и четвертое слагаемые будут по абсолютной величине много меньше первого и второго слагаемых соответственно. Условиями этого служат

$$\left|\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 n_s}{\partial c_1^2}\right)_{c_1 = \tilde{c}_1} \delta c_1\right| \ll \left|\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right|_{c_1 = \tilde{c}_1}, \qquad (3.3)$$

$$\left|\left(\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1 = \tilde{c}_1} \delta c_1\right| \ll \tilde{n}_s. \qquad (3.4)$$

С учетом (1.8), (2.8) и (2.9), условия (3.3) и (3.4) можно переписать в виде

$$\frac{|\delta c_1|}{\tilde{c}_1} \ll \frac{2}{2\Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s + 1}, \qquad (3.5)$$

$$\frac{|\delta c_1|}{\tilde{c}_1} \ll \frac{2\tilde{n}_s}{\Delta\tilde{n}_s^2}. \qquad (3.6)$$

Используя (2.3), (2.4), получаем, что правые части неравенств (3.5) и (3.6) равны соответственно 0.5 и 1.4. Видим, что оба условия (3.5) и (3.6) являются довольно слабыми, и линеаризация уравнения (3.1) относительно конечного состояния равновесия раствора возможна почти везде в допустимых интервалах $c_1/c_{10}^{(d)} = 1.104–2.114$ и $c_1/c_{10}^{(q)} = 1.084–1.483$.

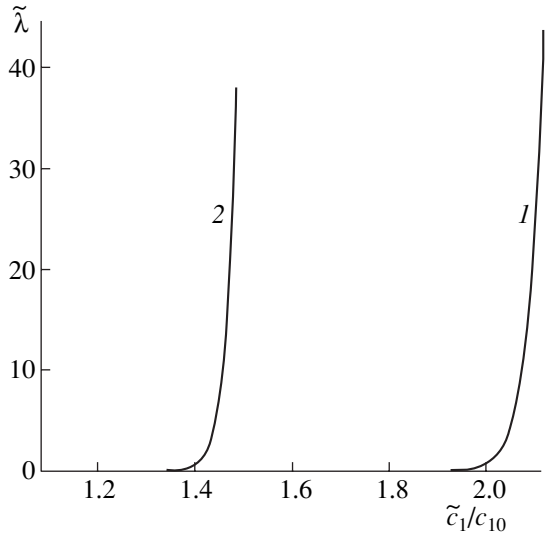


Рис. 3. Зависимости параметра $\tilde{\lambda}$ от концентрации $\tilde{c}_1$ мономеров ПАВ, выраженной в единицах c_{10}, для капельной (*1*) и квазикапельной (*2*) моделей сферических агрегатов ПАВ.

После линеаризации уравнения (3.1) для материально изолированного раствора с учетом (3.2) получим [3]:

$$\delta c_M = -\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{n}_s}\delta c_1, \tag{3.7}$$

где параметр $\tilde{\lambda}$ определяется как

$$\tilde{\lambda} \equiv \tilde{c}_M(\partial n_s/\partial c_1)_{c_1=\tilde{c}_1}. \tag{3.8}$$

В конечном состоянии равновесия материально изолированного мицеллярного раствора концентрация мицелл $\tilde{c}_M$ удовлетворяет соотношению [3–5]

$$\tilde{c}_M = \pi^{1/2}\tilde{c}_1\Delta\tilde{n}_s\exp(-\tilde{W}_s). \tag{3.9}$$

Из (3.8), (3.9) и (1.8) вытекает следующее равенство для параметра $\tilde{\lambda}$:

$$\tilde{\lambda} = \frac{\pi^{1/2}\Delta\tilde{n}_s^3\exp(-\tilde{W}_s)}{2}. \tag{3.10}$$

Третье из соотношений (1.4) и оценки (2.8), (2.9) показывают, что с ростом концентрации мономеров ПАВ величина $\tilde{\lambda}$ растет (благодаря влиянию $\exp(-\tilde{W}_s)$ в (3.10)) и при $\Delta n_s > 10$ и $W_s < 10$ может быть $\tilde{\lambda} > 1$. На рис. 3 приведены зависимости $\tilde{\lambda}$ от концентрации мономеров ПАВ для капельной и квазикапельной моделей при тех же значениях параметров, что и на рис. 1 и 2. Видим, что $\tilde{\lambda}$ с ростом концентрации мономеров в допустимых интервалах $c_1/c_{10}^{(d)} = 1.104–2.114$ и $c_1/c_{10}^{(q)} = 1.0.84–1.483$ может быть даже очень большой величиной. Точки на оси $\tilde{c}_1/c_{10}$, в которых начинается быстрый рост величины $\tilde{\lambda}$, лежат чуть выше концентрации мономеров ПАВ при $ККМ_1$ для соответствующей модели.

Сформулируем также условия линеаризации по δc_1 величин W_s и W_c. С учетом (1.4), (1.7) и (1.8) имеем строго с точностью до слагаемых порядка $(\delta c_1)^2$ включительно

$$\delta W_s = -\frac{\tilde{n}_s-1}{\tilde{c}_1}\delta c_1 + \frac{1}{2\tilde{c}_1^2}\left(\tilde{n}_s - 1 - \frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2}\right)(\delta c_1)^2, \tag{3.11}$$

$$\delta W_c = -\frac{\tilde{n}_c-1}{\tilde{c}_1}\delta c_1 + \frac{1}{2\tilde{c}_1^2}\left(\tilde{n}_c - 1 + \frac{\Delta\tilde{n}_c^2}{2}\right)(\delta c_1)^2. \tag{3.12}$$

Из (3.11) и (3.12) следует, что условия линеаризации δW_s и δW_c имеют соответственно вид

$$\frac{|\delta c_1|}{\tilde{c}_1} \ll \frac{2}{\left|1-\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s}\right|}, \tag{3.13}$$

$$\frac{|\delta c_1|}{\tilde{c}_1} \ll \frac{2}{1+\frac{\Delta\tilde{n}_c^2}{2\tilde{n}_c}}. \tag{3.14}$$

Используя (2.3), (2.4), получаем, что правые части неравенств (3.13) и (3.14) соответственно равны 6.7 и 0.9. Видим, условие (3.13) значительно слабее, чем (3.5) и (3.6), условие же (3.14) немного слабее, чем (3.5), так что линеаризация по δc_1 величин W_s и W_c возможна в еще более широких, чем линеаризация уравнения баланса (3.1), частях допустимых интервалов $c_1/c_{10}^{(d)} = 1.104–2.114$ и $c_1/c_{10}^{(q)} = 1.084–1.483$. Линеаризуя (3.11), (3.12) по δc_1 и учитывая смысл символа δ, имеем

$$W_s - \tilde{W}_s = -(\tilde{n}_s - 1)\delta c_1/\tilde{c}_1, \tag{3.15}$$

$$W_c - \tilde{W}_c = -(\tilde{n}_c - 1)\delta c_1/\tilde{c}_1. \tag{3.16}$$

Как отмечалось в [3], для применимости понятий о прямом и обратном потоках молекулярных агрегатов через потенциальный горб работы W_n требуется соблюдение неравенств $\exp(W_c - W_s) \gg 1$ и $\exp(\tilde{W}_c - \tilde{W}_s) \gg 1$. Выясним ограничение на δc_1, при котором соблюдение неравенства $\exp(\tilde{W}_c - \tilde{W}_s) \gg 1$ обеспечивает соблюдение неравенства $\exp(W_c - W_s) \gg 1$. Заменим эти неравенства, ввиду их острой чувствительности к концентрации c_1, на неравенства $\tilde{W}_c - \tilde{W}_s > 2$ и $W_c - W_s > 2$, которые, в со-

гласии с (1.2) и (1.3), соответствуют тому, что полуширины окрестностей максимума и минимума работы агрегации уже разнесены между собой. Из (3.15) и (3.16) получаем

$$W_c - W_s = \tilde{W}_c - \tilde{W}_s + (\tilde{n}_s - \tilde{n}_c)\delta c_1/\tilde{c}_1. \qquad (3.17)$$

Согласно (3.17), для соблюдения неравенства $W_c - W_s > 2$ требуется

$$\delta c_1/\tilde{c}_1 > (2 - \tilde{W}_c + \tilde{W}_s)/(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c), \qquad (3.18)$$

что при соблюдении неравенства $\tilde{W}_c - \tilde{W}_s > 2$ и дает искомое ограничение на $\delta c_1/\tilde{c}_1$. Используя соотношения (2.3), (2.4) применительно к конечному состоянию равновесия раствора, имеем в капельной модели $\tilde{W}_c - \tilde{W}_s \simeq 24.9$, $\tilde{n}_s - \tilde{n}_c \approx 59.6$ и в квазикапельной модели $\tilde{W}_c - \tilde{W}_s \simeq 9.8$, $\tilde{n}_s - \tilde{n}_c \approx$ ≈ 47.9, так что неравенство $\tilde{W}_c - \tilde{W}_s > 2$ соблюдается с весьма большим запасом, особенно в случае капельной модели. Учитывая приведенные данные, представим ограничение (3.18) в виде

$$\delta c_1/\tilde{c}_1 > -0.16. \qquad (3.19)$$

В (3.19) принят во внимание случай квазикапельной модели, в котором ограничение (3.18) несколько жестче, чем в случае капельной модели. Это поясним так. Чем слабее соблюдается неравенство $\tilde{W}_c -$ $- \tilde{W}_s > 2$, тем будет жестче ограничение (3.18). Ограничение (3.19) заведомо соблюдается при $\delta c_1 > 0$. Если же $\delta c_1 < 0$, то тогда $\delta c_1 = -|\delta c_1|$, и ограничение (3.19) может быть записано как $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 < 0.16$. Это примерно равносильно ограничению, налагаемому условием (3.14) применимости линеаризованного выражения (3.16), и заметно сильнее ограничения, налагаемого условием (3.13) применимости линеаризованного выражения (3.15). Полученное ограничение $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 < 0.16$ лежит, таким образом, в пределах справедливости выражений (3.16) и (3.15).

В теории экспоненциальной релаксации мицеллярных растворов, причем не только со сферическими мицеллами, важную роль играет линеаризация по δc_1 в окрестности конечного состояния равновесия раствора величины $\exp(W_s)$, весьма чувствительной к концентрации c_1. Рассмотрим эту линеаризацию, а также выясним и обсудим условия ее применимости.

Используя третье из соотношений (1.4), учитывая $n_s \gg 1$, имеем с высокой точностью

$$\frac{\partial}{\partial c_1} e^{W_s} = -e^{W_s}\frac{n_s}{c_1}, \qquad (3.20)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial c_1^2} e^{W_s} = e^{W_s}\left[\left(\frac{n_s}{c_1}\right)^2 - \frac{1}{c_1}\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right], \qquad (3.21)$$

причем материальная изолированность раствора не требуется. Привлекая разложение в ряд Тейлора, используя (3.20) и (3.21), получим

$$\delta e^{W_s} = -e^{\tilde{W}_s}\left[\frac{\tilde{n}_s}{\tilde{c}_1}\delta c_1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\tilde{n}_s}{\tilde{c}_1}\right)^2(\delta c_1)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2\tilde{c}_1}\left(\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1=\tilde{c}_1}(\delta c_1)^2\right], \qquad (3.22)$$

где мы отбросили члены третьего и более высокого порядка по δc_1.

Линеаризация в (3.22) по δc_1 будет применима, если второе и третье слагаемые в квадратных скобках в (3.22) будут по абсолютной величине много меньше первого слагаемого в скобках. Условиями этого соответственно служат

$$|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 2/\tilde{n}_s, \qquad (3.23)$$

$$\frac{1}{\tilde{n}_s}\left|\left(\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1=\tilde{c}_1}\delta c_1\right| \ll 2. \qquad (3.24)$$

Условие (3.23), сформулированное ранее в [11], налагает ввиду $\tilde{n}_s \gg 1$ весьма жесткое ограничение на $|\delta c_1|/\tilde{c}_1$. Покажем, что при соблюдении условия (3.23) уже будет соблюдаться условие (3.24). Привлекая равенство (1.8) и условие (3.23), имеем неравенство

$$\frac{1}{\tilde{n}_s}\left|\left(\frac{\partial n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1=\tilde{c}_1}\delta c_1\right| \ll \frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s^2}, \qquad (3.25)$$

которое совместно с очевидным неравенством $\Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s^2 \ll 1$ и показывает, что условие (3.24) действительно соблюдается, причем даже и с большим запасом, при соблюдении условия (3.23). Учитывая смысл символа δ, можем переписать неравенство (3.25) в виде неравенства

$$|\delta n_s|/\tilde{n}_s \ll \Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s^2, \qquad (3.26)$$

налагающего допускаемое условием (3.23) ограничение на $|\delta n_s|/\tilde{n}_s$. То, что условие (3.23), весьма жесткое при $\tilde{n}_s \gg 1$, позволяет пренебречь зависимостью n_s от c_1 при линеаризации по δc_1 величины $\exp(W_s)$, отмечалось в [11]. Однако, строго обосновать это удалось лишь с помощью соотношения (1.8).

В теории экспоненциальной релаксации мицеллярных растворов, причем не только со сферическими мицеллами, при линеаризации по δc_1 суммарного потока молекулярных агрегатов через потенциальный горб работы агрегации W_n предполагается [11], помимо условий (3.23) и (3.24), еще и условие

$$|\delta(\Delta n_s)|/\Delta\tilde{n}_s \ll 1. \qquad (3.27)$$

Покажем, что оно соблюдается при выполнении условия (3.23). Привлечем оценку (2.8) и условие (3.23). Учитывая, что оценка (2.8) может быть даже и завышена, имеем

$$\frac{|\delta(\Delta n_s)|}{\Delta\tilde{n}_s} = \left|\left(\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial c_1}\right)_{c_1=\tilde{c}_1}\delta c_1\right| \ll 2\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s^2}. \qquad (3.28)$$

Это, совместно с очевидным неравенством $\Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s^2 \ll 1$, показывает, что условие (3.27) действительно соблюдается, причем даже и с весьма большим запасом, при выполнении условия (3.23). Неравенство (3.28) налагает допускаемое условием (3.23) ограничение на $|\delta(\Delta n_s)|/\Delta\tilde{n}_s$. То, что условие (3.23), весьма жесткое при $\tilde{n}_s \gg 1$, позволяет пренебречь зависимостью $\Delta\tilde{n}_s$ от c_1 при линеаризации по δc_1 суммарного потока молекулярных агрегатов, отмечалось в [11]. Однако, строго обосновать это удалось лишь с помощью оценки (2.8).

Хотя все сказанное об условиях (3.23), (3.24), (3.27) и справедливо, как уже отмечалось, не только для растворов со сферическими мицеллами, однако, лишь в случае растворов со сферическими мицеллами условие (3.23) является основным, определяющим доступную теории стадии экспоненциальной релаксации степень близости состояния раствора к состоянию его равновесия. При существовании в растворе одновременно и сферических и цилиндрических мицелл помимо условия (3.23) имеется [11] еще более жесткое условие на малость относительной величины отклонения δc_1.

Наконец, в теории экспоненциальной релаксации мицеллярных растворов, причем не только со сферическими мицеллами, при линеаризации по δc_1 суммарного потока молекулярных агрегатов через потенциальный горб работы W_n предполагается [3] неравенство

$$\frac{1}{\tilde{n}_s}\left|\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial \ln c_1}\right|_{c_1=\tilde{c}_1} \ll 1. \qquad (3.29)$$

В обозначениях статьи [3] оно равносильно неравенству $|\eta|/\tilde{n}_s \ll 1$, позволившему в теории экспоненциальной релаксации [3] вообще пренебречь параметром η. Привлекая оценку (2.8), учитывая, что она может быть даже и завышена, имеем неравенство

$$\frac{1}{\tilde{n}_s}\left|\frac{\partial \ln \Delta n_s}{\partial \ln c_1}\right|_{c_1=\tilde{c}_1} \leqslant \frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s^2}, \qquad (3.30)$$

которое совместно с очевидным неравенством $\Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s^2 \ll 1$ обеспечивает с большим запасом соблюдение неравенства (3.29). В [3] это соблюдение мотивировалось качественно. Заметим, что условие (3.23) не использовалось в неравенствах (3.29) и (3.30).

Подчеркнем, что материальная изолированность раствора требовалась лишь в соотношении (3.7). Все остальное содержание этого раздела не связано непосредственно с материальной изолированностью раствора. Лишь в соотношении (3.7) (и уравнении (3.1)) было существенно, что в растворе присутствуют только сферические мицеллы.

Приложения соотношений (1.7), (1.8), (1.12), (1.14) и оценок (2.7), (2.8) к релаксационной теории мицеллярных растворов в действительности гораздо шире, чем выбранные выше. Так, например, при рассмотрении стадии степенной релаксации, предшествующей заключительной стадии экспоненциальной релаксации [3–5], наряду с зависимостью от концентрации мономеров положения и полуширины окрестности минимума работы агрегации, важна и аналогичная зависимость положения и полуширины окрестности максимума работы. Более подробное обсуждение закономерностей стадии степенной релаксации и приложений к ней полученных в данной работе строгих соотношений будет проведено в отдельном сообщении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32134).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aniansson E.A.G., Wall S.N.* // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. № 10. P. 1024.
2. *Wall S.N., Aniansson E.A.G.* // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 7. P. 727.
3. *Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 220.
4. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Щёкин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 967.
5. *Shchekin A.K., Kuni F.M., Grinin A.P., Rusanov A.I.* // Nucleation Theory and Applications. Ed. by Schmelzer J.W.P. Berlin–Weinheim: Wiley-VCH, 2005. P. 397.
6. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 5. С. 670.
7. *Гринин А.П., Русанов А.И., Куни Ф.М., Щёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 2. С. 168.
8. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 932.
9. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
10. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 500.
11. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 1. С. 38.