КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2008, том 70, № 4, с. 497–503

УДК 54-141-16:661.185

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ КОНКУРЕНЦИИ ГЛОБУЛЯРНЫХ И МАЛЫХ СФЕРОЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ

© 2008 г. М. С. Кшевецкий, А. К. Щёкин, Ф. М. Куни

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

Поступила в редакцию 13.09.2007 г.

Построено кинетическое описание медленного установления полного равновесия в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) с концентрацией выше первой критической концентрации мицеллообразования в случае, когда одновременно сосуществуют мономеры ПАВ, предмицеллярные сферические агрегаты, глобулярные и малые сфероцилиндрические мицеллы, но отсутствуют сферические мицеллы. Предложенная модель предполагает наличие у работы образования агрегатов с числами агрегации выше предела сферической упаковки молекул ПАВ двух отдельных ветвей с минимумами. Одна из ветвей представляет глобулярные мицеллы, а другая – малые сфероцилиндрические мицеллы. Учтены переходы между агрегатами на каждой из ветвей при отсутствии прямых переходов между агрегатами на разных ветвях. Полученные соотношения отражают связи между текущими значениями концентрации мономеров ПАВ и полными концентрациями глобулярных и малых сфероцилиндрических мицелл и определяют характерное время медленной релаксации.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что в высококонцентрированных мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (**ПАВ**), когда числа агрегации превышают предел сферической упаковки мономеров, идет формирование глобулярных мицелл (которые можно рассматривать как прообраз бислоев) или малых сфероцилиндрических мицелл (прообраз длинных цилиндрических мицелл). Для неионных ПАВ в [3] было показано, что глобулярные и сфероцилиндрические мицеллы могут присутствовать в растворе одновременно, при этом зависимость работы образования агрегатов от числа мономеров в них расщепляется на две отдельные ветви. Расщепление начинается при числах агрегации выше предела сферической упаковки мономеров. Одна из ветвей представляет глобулярные мицеллы, а другая – сфероцилиндрические мицеллы. С ростом брутто-концентрации ПАВ глобулярные мицеллы и сфероцилиндрические агрегаты будут конкурировать в поглощении мономеров ПАВ в растворе.

Обычно отсутствие малых сфероцилиндрических мицелл при брутто-концентрациях ПАВ между первой (**$ККМ_1$**) и второй (**$ККМ_2$**) критическими концентрациями мицеллообразования объясняют существованием потенциального барьера для образования цилиндрических мицелл из сферических агрегатов [4, 5]. При этом подразумевается, что этот барьер становится достаточно малым лишь при превышении $ККМ_2$. Наличие двух ветвей работы агрегации и соответственно двух ветвей распределения агрегатов по числам агрегации, предполагает, что дополнительным фактором, обусловливающим отсутствие малых сфероцилиндрических мицелл ниже $ККМ_2$, будет их конкуренция с глобулярными мицеллами.

Численные расчеты показывают [3], что возможна ситуация, когда минимума у работы образования сферических агрегатов нет, поскольку предел сферической упаковки мономеров достигается на ее спадающем участке. В такой ситуации сферические мицеллы как устойчивые агрегаты вообще не наблюдаются. При этом минимумы работы агрегации могут существовать как на глобулярной, так и на сфероцилиндрической ветвях работы агрегации. Ветвь работы агрегации для глобулярных мицелл обладает более глубоким минимумом по сравнению с ветвью для сфероцилиндрических мицелл, в то же время образование больших глобулярных мицелл энергетически менее выгодно, чем образование больших цилиндрических мицелл. Как следствие, при брутто-концентрациях между $ККМ_1$ и $ККМ_2$ будут наблюдаться в основном глобулярные мицеллы, а при бóльших концентрациях станет заметной роль сфероцилиндрических агрегатов.

Данная работа посвящена кинетическому описанию медленного установления полного равновесия в растворах, где одновременно сосуществуют предмицеллярные сферические агрегаты, глобулярные и малые сфероцилиндрические мицеллы, но отсутствуют сферические мицеллы. Известны решения задачи о медленной релаксации в растворах ПАВ при наличии только сферических агрегатов [6–9] и в случае сосуществующих сферических и цилиндри-

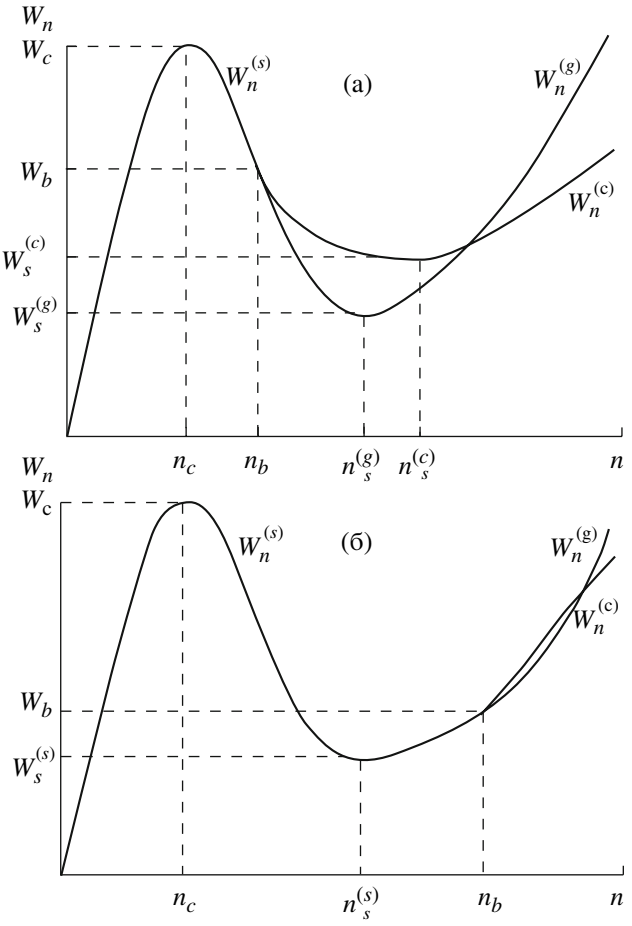


Рис. 1. Примерный вид зависимости работы агрегации молекулярного агрегата от его размера n при отсутствии (а) и наличии (б) устойчивых сферических мицелл. При $n \le n_b$ существуют молекулярные агрегаты только сферической формы (кривая $W_n^{(s)}$), а при $n > n_b$ одновременно существуют молекулярные агрегаты глобулярной (кривая $W_n^{(g)}$) и сфероцилиндрической (кривая $W_n^{(c)}$) форм.

ческих мицелл [10–13]. В этих работах рассматривалась динамика переходов агрегатов через активационные барьеры на одной ветви работы агрегации. Нами будут учтены переходы между агрегатами на двух ветвях при отсутствии прямых переходов между агрегатами на разных ветвях. Ранее такая задача не рассматривалась. Будут установлены связи между текущими значениями концентрации мономеров ПАВ и полных концентраций глобулярных и малых сфероцилиндрических мицелл и определено характерное время медленной релаксации.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Обозначим число агрегации (число молекул ПАВ в молекулярном агрегате) как n. Положение точки ветвления при $n = n_b$ на кривой зависимости работы образования молекулярного агрегата от числа агрегации определяется характерными размерами молекул ПАВ. Левее точки ветвления, при $n < n_b$ все молекулярные агрегаты имеют сферическую форму. Правее точки ветвления, при $n > n_b$ молекулярные агрегаты принимают форму либо глобул, либо сфероцилиндров. Переход агрегатов с одной ветви на другую возможен только через точку ветвления. Численные расчеты показывают [3], что сразу после точки ветвления при $n > n_b$ кривая работы агрегации для глобулярных мицелл лежит ниже кривой для сфероцилиндрических мицелл.

На рис. 1 изображены две характерные зависимости работы агрегации от числа агрегации: рис. 1а соответствует случаю, когда предел сферической упаковки лежит на спадающем участке работы образования, что соответствует невозможности образования устойчивых сферических мицелл, а рис. 1б – случаю, когда предел сферической упаковки достигается за точкой минимума работы агрегации сферических мицелл. На этих рисунках W_n – минимальная работа образования молекулярного агрегата с числом агрегации n, выраженная в тепловых единицах $k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура раствора; верхние индексы (s), (g), (c) помечают величины, относящиеся к сферическим, глобулярным и сфероцилиндрическим агрегатам соответственно; нижний индекс b указывает на точку ветвления, а нижние индексы c и s указывают на точки максимума и минимума соответственно.

Именно к случаю, изображенному на рис. 1б, относятся результаты кинетики медленной релаксации, полученные ранее в [6–13]. В этом случае глобулярная ветвь работы агрегации не имеет минимума и с ростом числа агрегации оказывается заметно выше сфероцилиндрической ветви, так что доля ПАВ в глобулярных мицеллах будет незначительна.

В соответствии со сказанным выше, будем рассматривать условия, отвечающие рис. 1а. В этом случае доля молекул ПАВ, формирующих предмицеллярные сферические агрегаты, будет ничтожна, и основное его количество распределено по мономерам, глобулярным и малым сфероцилиндрически мицеллам.

2. УРАВНЕНИЯ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ГЛОБУЛЯРНЫХ И СФЕРОЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ И МОНОМЕРОВ ПАВ

Опишем процесс установления полного равновесия в растворе с сосуществующими мономерами ПАВ, предмицеллярными сферическими агрегатами, глобулярными и сфероцилиндрическими мицеллами. Будем считать, что релаксация протекает достаточно медленно, чтобы при текущих значениях

концентрации мономеров и полных концентраций глобулярных и сфероцилиндрических мицелл успевали установиться отдельные квазиравновесия по числам агрегации между системами, находящимися по разные стороны от максимума работы агрегации (см. рис. 1а). Обозначим концентрацию агрегатов (число агрегатов в единице объема раствора) с числом агрегации n как c_n; при этом c_1 представляет концентрацию мономеров ПАВ.

Согласно принципу Больцмана, квазиравновесное распределение мономеров и малых сферических предмицеллярных агрегатов ПАВ по числам агрегации левее области потенциального горба работы агрегации дается выражением

$$c_n = c_1 e^{-W_n}. \qquad (2.1)$$

Из этих же соображений с учетом запрета прямых переходов между глобулярными и сфероцилиндрическими мицеллами квазиравновесное распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации при $n > n_b$ на глобулярной и сфероцилиндрической ветвях можно представить в виде

$$c_n^{(g)} = c_b e^{-(W_n^{(g)} - W_b)}, \quad c_n^{(c)} = c_b e^{-(W_n^{(c)} - W_b)}, \qquad (2.2)$$

где W_b и c_b – работа агрегации и концентрация сферических агрегатов в точке ветвления $n = n_b$ соответственно. Заметим, что одинаковые предэкспоненциальные множители в распределениях (2.2) указывают на то, что между ветвями глобулярных и сфероцилиндрических мицелл существует квазиравновесие. В свою очередь, отличие c_1 от $c_b e^{W_b}$ говорит об отсутствии полного равновесия в растворе, т.е. взаимного равновесия агрегатов с любыми числами агрегации.

В рассматриваемой системе уравнение материального баланса ПАВ (для единичного объема) с учетом распределения по ветвям (2.2) имеет вид (в пренебрежении вкладом от сферических предмицеллярных агрегатов)

$$c_1 + \int_{n_b}^{\infty} n c_n^{(g)} dn + \int_{n_b}^{\infty} n c_n^{(c)} dn = c, \qquad (2.3)$$

где c – брутто-концентрация ПАВ в растворе. Для удобства введем следующие обозначения

$$c_M^{(g)} = \int_{n_b}^{\infty} c_n^{(g)} dn, \quad n^{(g)} = \frac{1}{c_M^{(g)}} \int_{n_b}^{\infty} n c_n^{(g)} dn,$$

$$(\Delta n^{(g)})^2 = \frac{1}{c_M^{(g)}} \int_{n_b}^{\infty} (n - n^{(g)})^2 c_n^{(g)} dn,$$

$$c_M^{(c)} = \int_{n_b}^{\infty} c_n^{(c)} dn, \quad n^{(c)} = \frac{1}{c_M^{(c)}} \int_{n_b}^{\infty} n c_n^{(c)} dn, \qquad (2.4)$$

$$(\Delta n^{(c)})^2 = \frac{1}{c_M^{(c)}} \int_{n_b}^{\infty} (n - n^{(c)})^2 c_n^{(c)} dn,$$

где $c_M^{(g)}$ и $c_M^{(c)}$ – полные концентрации глобулярных и сфероцилиндрических мицелл, $n^{(g)}$, $n^{(c)}$ и $\Delta n^{(g)}$, $\Delta n^{(c)}$ – их средние числа агрегации и среднеквадратичные отклонения чисел агрегации. При использовании соотношений (2.4) уравнение материального баланса (2.3) может быть переписано в виде

$$c_1 + c_M^{(g)} n^{(g)} + c_M^{(c)} n^{(c)} = c. \qquad (2.5)$$

Кинетика медленной релаксации определяется устанавливающимися после быстрой релаксации прямыми и обратными переходами агрегатов через потенциальный горб работы агрегации в окрестности $n = n_c$ [14]. Изменение во времени t полного числа закритических агрегатов при $n > n_c$, которое приблизительно равно сумме $c_M^{(g)}$ и $c_M^{(c)}$, можно описать как в [14]:

$$\frac{d}{dt}(c_M^{(g)} + c_M^{(c)}) = J' - J'', \qquad (2.6)$$

где J' и J'' – прямой и обратный потоки агрегатов через потенциальный горб работы агрегации (скорости агрегации и дезагрегации) соответственно. Для квазиравновесных распределений (2.1) и (2.2) эти потоки квазистационарны и по аналогии с соотношениями (5.8) и (5.10) из [14] их можно представить в виде

$$J' = \frac{j_c^+}{\sqrt{\pi}\Delta n_c} c_1 e^{-W_c}, \quad J'' = \frac{j_c^+}{\sqrt{\pi}\Delta n_c} c_b e^{-(W_c - W_b)}, \qquad (2.7)$$

где W_c – значение работы агрегации в точке n_c, Δn_c – полуширина работы агрегации в окрестности точки n_c, j_c^+ – количество мономеров, поглощаемых агрегатом с числом агрегации n_c за единицу времени. Второе соотношение (2.7) сделано отличным от формулы (5.10) из [14] для удобства: квазиравновесное состояние агрегатов правее $n = n_c$ уста-

навливается уже при $n > n_c + \Delta n_c$ и заведомо справедливо при $n = n_b$.

Уравнения (2.5) и (2.6) при заданной брутто-концентрации с и известных зависимостях величин j_c^+, n_c, Δn_c, W_c и W_b от концентрации мономеров ПАВ дают с учетом соотношений (2.2), (2.4) и (2.7) замкнутую нелинейную систему уравнений относительно двух неизвестных концентраций c_1 и c_b. Величина n_b определяется характеристиками молекул ПАВ в термодинамической модели молекулярного агрегата и от концентрации мономеров ПАВ не зависит.

3. ТОЧНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ КВАЗИРАВНОВЕСИИ ГЛОБУЛЯРНЫХ И СФЕРОЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ И СИСТЕМА ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ УРАВНЕНИЙ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ

В состоянии полного равновесия мицеллярного раствора прямой J' и обратный J'' потоки агрегатов должны быть равны:

$$\tilde{J}' = \tilde{J}''. \tag{3.1}$$

Здесь и далее все величины в состоянии полного равновесия будем обозначать волнистой чертой сверху. Из (2.7) и (3.1) находим соотношение между равновесными значениями концентраций $\tilde{c}_1$ и $\tilde{c}_b$:

$$\tilde{c}_b = \tilde{c}_1 e^{-\tilde{W}_b}. \tag{3.2}$$

которое следует также в условиях полного равновесия из равенств (2.1) и (2.2). Используя условие баланса (2.3) применительно к финальному состоянию равновесия, учитывая равенства (2.2) и (3.2), получаем трансцендентное уравнение, определяющее при известных зависимостях $W_n^{(g)}$ и $W_n^{(c)}$ от n и c_1 равновесную концентрацию $\tilde{c}_1$ по заданному значению брутто-концентрации ПАВ c:

$$\tilde{c}_1\left[1 + \int_{n_b}^{\infty} n(e^{-\tilde{W}_n^{(g)}} + e^{-\tilde{W}_n^{(c)}})dn\right] = c. \tag{3.3}$$

Будем рассматривать малые отклонения нашей системы относительно положения равновесия. В этом случае мы можем представить концентрацию мономеров c_1, а также полные концентрации глобулярных мицелл $c_M^{(g)}$ и сфероцилиндрических мицелл $c_M^{(c)}$ в виде

$$\begin{gathered} c_1 = \tilde{c}_1 + \delta c_1, \quad c_M^{(g)} = \tilde{c}_M^{(g)} + \delta c_M^{(g)}, \\ c_M^{(c)} = \tilde{c}_M^{(c)} + \delta c_M^{(c)}, \end{gathered} \tag{3.4}$$

где символ δ здесь и далее обозначает отклонения соответствующей величины от ее значения в состоянии равновесия. Из общих термодинамических принципов в пренебрежении взаимодействием между мицеллами можно получить следующие равенства [9]

$$\delta W_n^{(g)} = -(n-1)\frac{\delta c_1}{c_1}, \quad \delta W_n^{(c)} = -(n-1)\frac{\delta c_1}{c_1}. \tag{3.5}$$

Через эти равенства и соотношения (2.2) и (2.4) отклонения $\delta c_M^{(g)}$ и $\delta c_M^{(c)}$ оказываются связанными. В дальнейшем мы получим явное уравнение связи этих величин.

Поскольку при материальной изолированности раствора отклонение δc брутто-концентрации c можно считать практически равным нулю, то первая вариация соотношения баланса (2.5) в произвольный момент времени приводит к уравнению

$$\begin{gathered} \delta c_1 + n^{(g)}\delta c_M^{(g)} + n^{(c)}\delta c_M^{(c)} + \\ + c_M^{(g)}\delta n^{(g)} + c_M^{(c)}\delta n^{(c)} = 0. \end{gathered} \tag{3.6}$$

С учетом определений (2.4) и равенств (2.2), (3.5) легко показать, что при произвольном виде кривых $W_n^{(g)}$ и $W_n^{(c)}$ имеют место точные соотношения:

$$\delta n^{(g)} = \frac{\delta c_1}{c_1}(\Delta n^{(g)})^2, \quad \delta n^{(c)} = \frac{\delta c_1}{c_1}(\Delta n^{(c)})^2. \tag{3.7}$$

Эти соотношения справедливы при наличии квазиравновесия глобулярных и сфероцилиндрических мицелл даже вдали от состояния равновесия раствора. Вблизи состояния равновесия при $\delta c_1/\tilde{c}_1 \ll 1$ соотношения (3.7) переходят в следующие

$$\delta n^{(g)} = \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}(\Delta \tilde{n}^{(g)})^2, \quad \delta n^{(c)} = \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}(\Delta \tilde{n}^{(c)})^2. \tag{3.8}$$

Подставляя (3.8) в (3.6), получаем

$$\begin{gathered} \delta c_1 + \tilde{n}^{(g)}\delta c_M^{(g)} + \tilde{n}^{(c)}\delta c_M^{(c)} + \\ + \frac{\delta c_1}{c_1}[\tilde{c}_M^{(g)}(\Delta \tilde{n}^{(g)})^2 + \tilde{c}_M^{(c)}(\Delta \tilde{n}^{(c)})^2] = 0. \end{gathered} \tag{3.9}$$

Рассмотрим теперь первую вариацию уравнения (2.6). Для этого сначала перепишем уравнение (2.6) с учетом выражений (2.7) в удобном для анализа виде

$$\frac{d}{dt}(c_M^{(g)} + c_M^{(c)}) = \frac{j_c^+ e^{-W_c}}{\sqrt{\pi}\Delta n_c}(c_1 - c_b e^{W_b}). \tag{3.10}$$

Согласно распределению (3.2) в состоянии равновесия правая часть равенства (3.10) обращается в ноль; поэтому вблизи состояния равновесия уравнение (3.10) можно линеаризовать:

$$\frac{d}{dt}(\delta c_M^{(g)} + \delta c_M^{(c)}) = \frac{\tilde{j}_c^+ e^{-\tilde{W}_c}}{\sqrt{\pi}\Delta \tilde{n}_c}[\delta c_1 - \delta(c_b e^{W_b})]. \tag{3.11}$$

Учтем вытекающие из определений (2.4) и соотношений (2.2) тождества

$$c_b e^{W_b} = \frac{\int\limits_{n_b}^{\infty} c_b e^{-(W_n^{(g)} - W_b)} dn}{\int\limits_{n_b}^{\infty} e^{-W_n^{(g)}} dn} = \frac{c_M^{(g)}}{\int\limits_{n_b}^{\infty} e^{-W_n^{(g)}} dn},$$
$$c_b e^{W_b} = \frac{\int\limits_{n_b}^{\infty} c_b e^{-(W_n^{(c)} - W_b)} dn}{\int\limits_{n_b}^{\infty} e^{-W_n^{(c)}} dn} = \frac{c_M^{(c)}}{\int\limits_{n_b}^{\infty} e^{-W_n^{(c)}} dn}, \quad (3.12)$$

справедливые в любой момент времени при медленной релаксации. Проварьируем тождества (3.12). Примем во внимание, что $\delta n_b = 0$, поскольку число n_b определяется только геометрическими параметрами молекул ПАВ. Используя формулы (3.5) и (2.4), находим следующие точные соотношения

$$\delta \ln(c_b e^{W_b}) = \delta \ln c_M^{(g)} - (n^{(g)} - 1)\delta \ln c_1,$$
$$\delta \ln(c_b e^{W_b}) = \delta \ln c_M^{(c)} - (n^{(c)} - 1)\delta \ln c_1. \quad (3.13)$$

Из (3.13) следует точное равенство

$$\delta \ln c_M^{(g)} - n^{(g)} \delta \ln c_1 = \delta \ln c_M^{(c)} - n^{(c)} \delta \ln c_1. \quad (3.14)$$

Это устанавливает в явном виде уже упоминавшуюся выше связь между вариациями $\delta c_M^{(g)}$ и $\delta c_M^{(c)}$.

Как следует из точных соотношений (3.13) вблизи состояния равновесия, уравнение (3.11) может быть переписано с учетом вида распределения (3.2) так

$$\frac{d}{dt}(\delta c_M^{(g)} + \delta c_M^{(c)}) = \frac{\tilde{j}_c^{+} \tilde{c}_1 e^{-\tilde{W}_c}}{\sqrt{\pi} \Delta \tilde{n}_c} \left(\tilde{n}^{(g)} \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1} - \frac{\delta c_M^{(g)}}{\tilde{c}_M^{(g)}} \right). \quad (3.15)$$

Кроме того, из уравнения (3.14) вблизи состояния равновесия раствора при $\delta c_M^{(g)}/\tilde{c}_M^{(g)} \ll 1$, $\delta c_M^{(c)}/\tilde{c}_M^{(c)} \ll 1$ и $\delta c_1/\tilde{c}_1 \ll 1$ находим:

$$\frac{\delta c_M^{(g)}}{\tilde{c}_M^{(g)}} - \tilde{n}^{(g)} \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1} = \frac{\delta c_M^{(c)}}{\tilde{c}_M^{(c)}} - \tilde{n}^{(c)} \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}. \quad (3.16)$$

Уравнения (3.9), (3.15) и (3.16) образуют замкнутую систему линейных дифференциальных уравнений 1-ого порядка для неизвестных отклонений δc_1, $\delta c_M^{(g)}$ и $\delta c_M^{(c)}$.

4. ХАРАКТЕРНОЕ ВРЕМЯ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ КОНКУРЕНЦИИ ГЛОБУЛЯРНЫХ И СФЕРОЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ

Найдем решение системы уравнений (3.9), (3.15) и (3.16). На первом шаге выразим линейные вариации $\delta c_M^{(g)}$ и $\delta c_M^{(c)}$ через δc_1. Разрешая уравнения (3.9) и (3.16) относительно $\delta c_M^{(g)}$ и $\delta c_M^{(c)}$, получим

$$\frac{\delta c_M^{(g)}}{\tilde{c}_M^{(g)}} = \left(\tilde{n}^{(g)} - \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_M^{(g)}[(\tilde{n}^{(g)})^2 + (\Delta \tilde{n}^{(g)})^2] + \tilde{c}_M^{(c)}[(\tilde{n}^{(c)})^2 + (\Delta \tilde{n}^{(c)})^2]}{\tilde{n}^{(g)} \tilde{c}_M^{(g)} + \tilde{n}^{(c)} \tilde{c}_M^{(c)}} \right) \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}, \quad (4.1)$$

$$\frac{\delta c_M^{(c)}}{\tilde{c}_M^{(c)}} = \left(\tilde{n}^{(c)} - \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_M^{(g)}[(\tilde{n}^{(g)})^2 + (\Delta \tilde{n}^{(g)})^2] + \tilde{c}_M^{(c)}[(\tilde{n}^{(c)})^2 + (\Delta \tilde{n}^{(c)})^2]}{\tilde{n}^{(g)} \tilde{c}_M^{(g)} + \tilde{n}^{(c)} \tilde{c}_M^{(c)}} \right) \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}. \quad (4.2)$$

Согласие формул (4.1) и (4.2) с уравнением (3.16) очевидно.

Решение уравнения (3.15) относительно δc_1 после подстановки в него выражений (4.1) и (4.2) находится легко:

$$\delta c_1 = \delta c_1(0) e^{-t/t_r}, \quad (4.3)$$

где $\delta c_1(0)$ – некоторое отклонение концентрации мономеров ПАВ на завершающей стадии медленной релаксации при $\delta c_M^{(g)}/\tilde{c}_M^{(g)} \ll 1$, $\delta c_M^{(c)}/\tilde{c}_M^{(c)} \ll 1$ и $\delta c_1/\tilde{c}_1 \ll 1$ в момент времени, принятый за нулевой. Характерное время медленной релаксации t_r определяется равенством

$$t_r = \frac{1}{\tilde{J}'} \frac{(\tilde{c}_M^{(g)} + \tilde{c}_M^{(c)})[\tilde{c}_1 + \tilde{c}_M^{(g)}(\Delta \tilde{n}^{(g)})^2 + \tilde{c}_M^{(c)}(\Delta \tilde{n}^{(c)})^2] + \tilde{c}_M^{(g)} \tilde{c}_M^{(c)} [\tilde{n}^{(g)} - \tilde{n}^{(c)}]^2}{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_M^{(g)}[(\tilde{n}^{(g)})^2 + (\Delta \tilde{n}^{(g)})^2] + \tilde{c}_M^{(c)}[(\tilde{n}^{(c)})^2 + (\Delta \tilde{n}^{(c)})^2]}. \quad (4.4)$$

Ввиду положительной определенности всех величин, входящих в правую часть (4.4), очевидно, что $t_r > 0$.

Решение (4.3) – одно из трех решений системы (3.9), (3.15) и (3.16). Остальные два решения для $\delta c_M^{(g)}$ и $\delta c_M^{(c)}$ легко находятся после подстановки решения (4.3) в равенства (4.1) и (4.2). Имеем

$$\delta c_M^{(g)} = \frac{\tilde{c}_M^{(g)}}{\tilde{c}_1}\left(\tilde{n}^{(g)} - \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_M^{(g)}[(\tilde{n}^{(g)})^2 + (\Delta\tilde{n}^{(g)})^2] + \tilde{c}_M^{(c)}[(\tilde{n}^{(c)})^2 + (\Delta\tilde{n}^{(c)})^2]}{\tilde{n}^{(g)}\tilde{c}_M^{(g)} + \tilde{n}^{(c)}\tilde{c}_M^{(c)}}\right)\delta c_1(0)e^{-t/t_r}, \quad (4.5)$$

$$\delta c_M^{(c)} = \frac{\tilde{c}_M^{(c)}}{\tilde{c}_1}\left(\tilde{n}^{(c)} - \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_M^{(g)}[(\tilde{n}^{(g)})^2 + (\Delta\tilde{n}^{(g)})^2] + \tilde{c}_M^{(c)}[(\tilde{n}^{(c)})^2 + (\Delta\tilde{n}^{(c)})^2]}{\tilde{n}^{(g)}\tilde{c}_M^{(g)} + \tilde{n}^{(c)}\tilde{c}_M^{(c)}}\right)\delta c_1(0)e^{-t/t_r}. \quad (4.6)$$

Предэкспоненциальные множители в (4.5) и (4.6) определяют отклонения полных концентраций глобулярных и сфероцилиндрических мицелл на завершающей стадии медленной релаксации в момент времени, принятый за нулевой.

Исследуем взаимное влияние сосуществующих глобулярных и сфероцилиндрических мицелл. Это влияние проявляется через время t_r и предэкспоненциальные множители в (4.5) и (4.6). Видно, что величины, относящиеся к глобулярным и сфероцилиндрическим мицеллам, входят в (4.4)–(4.6) симметрично. Взаимное влияние сосуществующих глобулярных и сфероцилиндрических мицелл определяется при этом не только соотношением между полными концентрациями мицелл в состоянии равновесия, но и соотношениями между их средними числами агрегации и среднеквадратичными отклонениями в этом состоянии.

Равенства (2.2), (2.4) и (3.2) предполагают, что равновесные полные концентрации $\tilde{c}_M^{(g)}$ и $\tilde{c}_M^{(c)}$ являются функционалами ветвей $\tilde{W}_n^{(g)}$ и $\tilde{W}_n^{(c)}$ работы агрегации. Рассмотрим далее случай, когда в окрестности минимумов $n = \tilde{n}_s^{(g)}$ и $n = \tilde{n}_s^{(c)}$ ветвей $\tilde{W}_n^{(g)}$ и $\tilde{W}_n^{(c)}$ работы агрегации (см. рис. 1а) могут быть использованы квадратичные аппроксимации:

$$\tilde{W}_n^{(g)} \simeq \tilde{W}_s^{(g)} + \frac{(n - \tilde{n}_s^{(g)})^2}{(\Delta\tilde{n}_s^{(g)})^2}, \quad (4.7)$$

$$\tilde{W}_n^{(c)} \simeq \tilde{W}_s^{(c)} + \frac{(n - \tilde{n}_s^{(c)})^2}{(\Delta\tilde{n}_s^{(c)})^2}, \quad (4.8)$$

где $\tilde{W}_s^{(g)}$ и $\tilde{W}_s^{(c)}$ – минимумы соответствующих ветвей (глубины потенциальных ям для глобулярных и малых сфероцилиндрических мицелл), $\Delta\tilde{n}_s^{(g)}$ и $\Delta\tilde{n}_s^{(c)}$ – полуширины работы агрегации в окрестностях точек $n = \tilde{n}_s^{(g)}$ и $n = \tilde{n}_s^{(c)}$ (полуширины потенциальных ям). Из равенств (2.2), (2.4), (3.2), (4.7) и (4.8) следуют соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{c}_M^{(g)} &= \tilde{c}_1\sqrt{\pi}\Delta\tilde{n}_s^{(g)}e^{-\tilde{W}_s^{(g)}}, \quad \tilde{n}^{(g)} = \tilde{n}_s^{(g)}, \\ \Delta\tilde{n}^{(g)} &= \Delta\tilde{n}_s^{(g)}/\sqrt{2}, \\ \tilde{c}_M^{(c)} &= \tilde{c}_1\sqrt{\pi}\Delta\tilde{n}_s^{(c)}e^{-\tilde{W}_s^{(c)}}, \quad \tilde{n}^{(c)} = \tilde{n}_s^{(c)}, \\ \Delta\tilde{n}^{(c)} &= \Delta\tilde{n}_s^{(c)}/\sqrt{2}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Эти соотношения совместно с формулами (4.4)–(4.6) позволяют по экспериментальным данным о медленной релаксации оценить величины $\tilde{W}_s^{(g)}$ и $\tilde{W}_s^{(c)}$. Из (4.9) следует, что для того чтобы при брутто-концентрациях между KKM_1 и KKM_2 преобладали глобулярные мицеллы, должно быть выполнено сильное неравенство

$$e^{\tilde{W}_s^{(c)} - \tilde{W}_s^{(g)}} \gg \frac{\Delta\tilde{n}^{(c)}}{\Delta\tilde{n}^{(g)}}. \quad (4.10)$$

Так как обычно имеет место неравенство $\Delta\tilde{n}^{(c)} \gg \Delta\tilde{n}^{(g)}$ (что качественно отражено на рис.1а), то разность $\tilde{W}_s^{(c)} - \tilde{W}_s^{(g)}$ должна быть достаточно велика, чтобы обеспечить сильное неравенство (4.10).

Если в формулах (4.1)–(4.6) положить $\tilde{c}_M^{(g)} = 0$, то эти формулы переходят в соотношения, относящиеся к случаю, когда работа агрегации имеет только одну сфероцилиндрическую ветвь. Соответствующие формулы в случае растворов с одними сферическими мицеллами (при брутто-концентрации ПАВ выше KKM_1) приведены, например, в [9] и с учетом (4.9) практически совпадают с вытекающими из равенств (4.1)–(4.6).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (грант РНП.2.1.1.1712) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00245а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1525.
2. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures / Ed. by Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.Y. et al. IUPAC, 2000. P. 589.
3. *Кшевецкий М.С., Щёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 363.
4. *Porte G., Poggi Y., Appell J., Maret G.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5713.
5. *May S., Ben-Shaul A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 630.
6. *Aniansson E.A.G., Wall S.N.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 1024.
7. *Wall S.N., Aniansson E.A.G.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 727.
8. *Kahlweit M., Teubner M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 13. P. 1.
9. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Щёкин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 967.
10. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 38.
11. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 47.
12. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 173.
13. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Grinin A.P.* // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1534.
14. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 204.