ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 1, с. 112–119

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ

© 2008 г. А. К. Щёкин, Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. И. Русанов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
E-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 03.10.2006 г.

Построено кинетическое описание быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. На основе решения линеаризованного кинетического уравнения агрегации совместно с уравнением материального баланса при концентрациях поверхностно-активного вещества (ПАВ) выше второй критической концентрации мицеллообразования в аналитическом виде найден полный спектр характерных времен относительно быстрого установления отдельных квазиравновесий мономеров ПАВ, сферических и цилиндрических мицелл. Проведено сравнение с ранее полученными результатами исследования кинетики быстрой релаксации в растворах ПАВ, в которых отсутствуют цилиндрические или сферические мицеллы.

На стадии быстрой релаксации мицеллярного раствора происходит установление отдельных квазиравновесий мономеров поверхностно-активного вещества (ПАВ) и мицелл. Переход от отдельных квазиравновесий к единому конечному агрегативному равновесию мицеллярного раствора происходит далее на стадии медленной релаксации. Характерные времена быстрой релаксации при концентрациях ПАВ выше первой критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_1$), но ниже второй критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_2$), когда основная доля ПАВ находится в сферических мицеллах, были ранее теоретически описаны в [1–3]. Эти времена могут быть и экспериментально измерены по спектру поглощения ультразвука в мицеллярных растворах [4, 5]. При концентрациях ПАВ выше $ККМ_2$ основное количество ПАВ собирается в сферических и цилиндрических мицеллах, причем доля ПАВ в цилиндрических мицеллах быстро растет с ростом брутто-концентрации. Соответственно выше $ККМ_2$ уже необходимо учитывать взаимное влияние агрегатов разного размера и формы на релаксацию в материально изолированном растворе. Это влияние описывается кинетическим уравнением агрегации совместно с уравнением баланса ПАВ. Кинетика медленного установления конечного равновесного распределения одновременно сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл по размерам была исследована в [6–9].

Цель данной работы – построение кинетического описания быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. На основе решения линеаризованного кинетического уравнения агрегации совместно с уравнением материального баланса при концентрациях ПАВ выше $ККМ_2$ будет найден полный спектр характерных времен относительно быстрого установления отдельных квазиравновесий мономеров ПАВ, сферических и цилиндрических мицелл. Будет проведено сравнение с результатами [1–3] и с характеристиками кинетики быстрой релаксации в растворах ПАВ, в которых отсутствуют сферические мицеллы [10].

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПАВ ВЫШЕ $ККМ_2$

За основу возьмем подход, развитый в [2] для сферических мицелл и в [10] для цилиндрических мицелл. Рассмотрим раствор неионного ПАВ в полярном растворителе, в котором присутствуют мономеры и молекулярные агрегаты ПАВ с разными числами агрегации, в том числе сферические и цилиндрические мицеллы. Обозначим число агрегации через n, а концентрацию молекулярных агрегатов с числом агрегации n – через c_n. Соответственно c_1 дает концентрацию мономеров. Брутто-концентрацию ПАВ будем обозначать через c, а полные концентрации сферических и цилиндрических мицелл – через $c_м$ и g. Предполагаем, что значение c хотя бы в 2 раза (но не более, чем на два порядка) выше $ККМ_2$. Обозначим через W_n выраженную в тепловых единицах kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура) минимальную работу образования молекулярного агрегата с числом аг-

регации n, которую для краткости будем называть работой агрегации. Введем величины $W_c^{(1)} \equiv W_n\big|_{n=n_c^{(1)}}$, $W_s^{(1)} \equiv W_n\big|_{n=n_s^{(1)}}$, $W_c^{(2)} \equiv W_n\big|_{n=n_c^{(2)}}$, $W^0 \equiv W_n\big|_{n=n_0}$.

Значение $W_c^{(1)}$ работы агрегации в точке $n = n_c^{(1)}$ ее первого максимума на оси чисел агрегации задает высоту активационного барьера для образования сферических мицелл. Значение $W_s^{(1)}$ работы агрегации в точке $n = n_s^{(1)}$ ее первого минимума характеризует глубину потенциальной ямы, в которой накапливаются сферические мицеллы. Как показано в [2, 3], фактически это накопление происходит внутри области $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ на оси чисел агрегации, где $n_s^{(1)}$ – полуширина на оси переменной n первой потенциальной ямы работы агрегации. В этой области для работы агрегации при выполнении сильного неравенства $\Delta n_s^{(1)}/n_s^{(1)} \ll 1$ справедлива квадратичная аппроксимация

$$W_n = W_s^{(1)} + [(n - n_s^{(1)})/\Delta n_s^{(1)}]^2 \quad (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}). \tag{1}$$

Разность $W_c^{(2)} - W_s^{(1)}$ значения $W_c^{(2)}$ работы агрегации в точке $n = n_c^{(2)}$ ее второго максимума и значения $W_s^{(1)}$ определяет высоту активационного барьера для образования цилиндрических мицелл. Значение W^0 работы агрегации берется на левой границе области $n \geq n_0$ чисел агрегации, где ядро мицеллы представляет собой вытянутое цилиндрическое тело с одинаковыми окончаниями в виде полусфер или почти полусфер. Поскольку этим полусферическим окончаниям соответствует предельная упаковка гидрофобных частей мономеров ПАВ в сферический молекулярный агрегат, то добавление мономеров в такую мицеллу не приводит к перестройке ее концов, а только увеличивает длину ее цилиндрической части. Как следствие, площадь поверхности, объем и работа агрегации цилиндрической мицеллы линейно связаны с числом агрегации n при $n \geq n_0$. Запишем поэтому

$$W_n = W^0 + (n - n_0)/(n_* - n_0) \quad (n \geq n_0), \tag{2}$$

где n_* – среднее число агрегации цилиндрических мицелл [11]. Очевидно, $n_c^{(1)} < n_s^{(1)}$ и $n_s^{(1)} < n_c^{(2)} < n_0 < n_*$. Примем оценки $n_s^{(1)} \sim 10^2$, $n_0 \sim 3 \times 10^2$, $\Delta n_s^{(1)} \sim 10$ [11]. Предполагая брутто-концентрацию ПАВ хотя бы в 2 раза (но не более, чем на два порядка) выше KKM_2, имеем $n_* \sim 10^3$–10^4 [11], так что $n_* \gg n_0$.

При квазиравновесии сферических мицелл в области чисел агрегации $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и при квазиравновесии цилиндрических мицелл в области чисел агрегации $n > n_0$ для концентраций сферических и цилиндрических мицелл будет по принципу Больцмана по отдельности справедливо: $c_n = c_s^{(1)} \exp[-(W_n - W_s^{(1)})]$ и $c_n = c^0 \exp[-(W_n - W^0)]$, где $c_s^{(1)} \equiv c_n\big|_{n=n_s^{(1)}}$ и $c_0 \equiv c_n\big|_{n=n_0}$.

Согласно (1) и (2), эти квазиравновесные распределения могут быть представлены в виде:

$$c_n = \begin{cases} c_s^{(1)} \exp\{-[(n - n_s^{(1)})/\Delta n_s^{(1)}]^2\}, \\ (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}), \\ c^0 \exp[-(n - n_0)/(n_* - n_0)] \quad (n > n_0). \end{cases} \tag{3}$$

Очевидно, величина $n_* - n_0$ определяет ширину распределения c_n по числам агрегации при $n > n_0$. При $n_* \gg n_0$ эта ширина практически совпадает со средним числом агрегации n_* цилиндрических мицелл.

Изменения концентраций сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл на временах установления квазиравновесных распределений (3) описываются общим кинетическим уравнением агрегации [2, 10]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}\left[\hat{j}_n^+ \hat{c}_n \left(\frac{j_n^+}{\hat{j}_n^+}\frac{c_n}{\hat{c}_n} - \frac{c_{n+1}}{\hat{c}_{n+1}}\right)\right]. \tag{4}$$

Символом $\cap$ помечаем сверху величины в состояниях квазиравновесия, которые, как покажем ниже, устанавливаются в областях $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и $n > n_0$ по окончании быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. Коэффициент j_n^+ определяется как число мономеров ПАВ, поглощаемых из раствора за единицу времени агрегатом из n молекул. Величина под знаком производной $\partial/\partial n$ в (4) представляет поток молекулярных агрегатов в пространстве чисел агрегации. Из уравнения (4) видно, что распределение $\hat{c}_n$ обращает этот поток в нуль и поэтому является не зависящим от времени решением уравнения (4), удовлетворяющим соотношениям детального баланса переходов агрегатов в областях $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} +$

$+\Delta n_s^{(1)}$ и $n > n_0$. Величина j_n^+ пропорциональна концентрации мономеров ПАВ c_1 и площади поверхности мицеллы. При $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и при $\Delta n_s^{(1)}/n_s^{(1)} \ll 1$ зависимостью j_n^+ от n для сферических мицелл вообще можно пренебречь и с высокой точностью положить $j_n^+ = j_s^+$, где $j_s^+ \equiv j_n^+\big|_{n = n_s^{(1)}}$. При $n > n_0$ площадь поверхности цилиндрической мицеллы, согласно изложенному выше, пропорциональна числу агрегации n. Имеем в итоге

$$j_n^+ = \begin{cases} \hat{j}_s^+ \dfrac{c_1}{\hat{c}_1} & (\bar{n}_s^{(1)} - \Delta\bar{n}_s^{(1)} \lesssim n \lesssim \bar{n}_s^{(1)} + \Delta\bar{n}_s^{(1)}), \\ \hat{j}_{\bar{n}_*}^+ \dfrac{c_1}{\hat{c}_1}\dfrac{n}{\bar{n}_*} & (n > n_0). \end{cases} \tag{5}$$

Обозначим через

$$\xi_n = (c_n - \hat{c}_n)/\hat{c}_n \tag{6}$$

относительное отклонение текущей концентрации c_n от квазиравновесной концентрации $\hat{c}_n$. Предполагая, что исследуемая быстрая релаксация осуществляется посредством испускания и поглощения мономеров в основном сферическими мицеллами в области $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и цилиндрическими мицеллами в области $n > n_0$, будем в (6) иметь в виду только эти мицеллы и мономеры при $n = 1$. Наряду с числом агрегации n будем использовать для описания сферических мицелл в занимаемой ими области $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ переменную

$$r \equiv (n - \bar{n}_s^{(1)})/\Delta\bar{n}_s^{(1)}, \tag{7}$$

а для описания цилиндрических мицелл в занимаемой ими области $n > n_0$ – переменную

$$s \equiv (n - n_0)/(\bar{n}_* - n_0). \tag{8}$$

Переменная r изменяется в интервале $-1 \lesssim r \lesssim 1$, а переменная s – в интервале $0 < s < \infty$. Помечая величины c_n, $c_s^{(1)}$, $n_s^{(1)}$, $\Delta n_s^{(1)}$, c^0, n_* в квазиравновесных распределениях (3) символом $\cap$ сверху, учитывая (7), (8) и $\Delta\bar{n}_s^{(1)}/\bar{n}_s^{(1)} \ll 1$, получим с высокой точностью интегрированием по r и s для полных квазиравновесных концентраций $\hat{c}_\text{м}$ и $\hat{g}$ сферических и цилиндрических мицелл:

$$\hat{c}_\text{м} = \pi^{1/2}\Delta\bar{n}_s^{(1)}\hat{c}_s^{(1)}, \quad \hat{g} = \hat{c}^0(\bar{n}_* - \bar{n}_0). \tag{9}$$

Квазиравновесные распределения (3) запишем при этом как

$$\hat{c}_n = \begin{cases} \dfrac{\hat{c}_\text{м}}{\pi^{1/2}\Delta\bar{n}_s^{(1)}} e^{-r^2} & (-1 \lesssim r \lesssim 1), \\ \dfrac{\hat{g}}{\bar{n}_* - n_0} e^{-s} & (0 < s < \infty). \end{cases} \tag{10}$$

Используя (6), представим текущие значения концентраций c_1 и c_n как

$$c_1(t) = \hat{c}_1[1 + \xi_1(t)], \quad c_n(t) = \hat{c}_n[1 + \xi_n(t)]. \tag{11}$$

При приближении к квазиравновесию, устанавливающемуся по окончании быстрой релаксации мицелл, имеем $|\xi_1| \ll 1$, $|\xi_n| \ll 1$. Как раз в области малых отклонений $|\xi_1| \ll 1$, $|\xi_n| \ll 1$ процесс релаксации становится наиболее медленным, и характерные времена экспоненциального затухания практически совпадают с полными временами продолжительности быстрой релаксации. Поэтому будем пренебрегать произведением $\xi_1\xi_n$ по сравнению с ξ_1 и ξ_n. Тогда, ввиду (11) и (5), кинетическое уравнение (4) на стадии быстрой релаксации может быть сведено к линейным кинетическим уравнениям для $\xi_n(t)$:

$$\begin{gathered} \hat{c}_n \frac{\partial\xi_n(t)}{\partial t} = \hat{j}_s^+ \frac{\partial}{\partial n}\left(\hat{c}_n \frac{\partial\xi_n(t)}{\partial n}\right) - \xi_1(t)\hat{j}_s^+ \frac{\partial\hat{c}_n}{\partial n} \\ (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}), \\ \hat{c}_n \frac{\partial\xi_n(t)}{\partial t} = \frac{\hat{j}_{\bar{n}_*}^+}{\bar{n}_*}\frac{\partial}{\partial n}\left(n\hat{c}_n \frac{\partial\xi_n(t)}{\partial n}\right) - \xi_1(t)\frac{\hat{j}_{\bar{n}_*}^+}{\bar{n}_*}\frac{\partial}{\partial n}(n\hat{c}_n) \\ (n > n_0). \end{gathered} \tag{12}$$

Для определения текущей концентрации мономеров необходимо воспользоваться уравнением баланса ПАВ

$$c_1 = c - \sum_{n=2}^{\infty} n c_n,$$

в единице объема раствора. Подставляя соотношения (11) в это уравнение и учитывая, что в процессе быстрой релаксации брутто-концентрация c в материально изолированном растворе практически не меняется, находим

$$\hat{c}_1\xi_1(t) = -\sum_{n=2}^{\infty} n\hat{c}_n\xi_n(t) \quad (n \geq n_0), \tag{13}$$

где второе из соотношений (11) распространено на все $n \geq 2$.

РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Поскольку при $|r| > 1$ экспонента e^{-r^2} становится весьма малой, можем распространить область переменной r в (10) формально на интервал $-\infty < r < \infty$. Это позволяет искать решение уравнений (12) в виде разложений

$$\xi_n(t) = \begin{cases} \sum_{i=0}^{\infty} m_i(t) H_i(r) \\ (\bar{n}_s^{(1)} - \Delta\bar{n}_s^{(1)} \lesssim n \lesssim \bar{n}_s^{(1)} + \Delta\bar{n}_s^{(1)}), \\ \sum_{i=0}^{\infty} q_i(t) L_i(s) \quad (n > n_0) \end{cases} \qquad (14)$$

по полной системе полиномов Эрмита $H_i(r)$ и Лагерра $L_i(s)$, где $m_i(t)$ и $q_i(t)$ – не зависящие от r и s моды разложений, являющиеся искомыми функциями времени t. Моды $m_i(t)$ относятся к сферическим мицеллам, а моды $q_i(t)$ – к цилиндрическим мицеллам. Для полиномов Эрмита и Лагерра имеют место следующие соотношения:

$$\frac{d^2H_i(r)}{dr^2} - 2r\frac{dH_i(r)}{dr} + 2iH_i(r) = 0 \quad (-\infty < r < \infty),$$

$$H_0 = 1, \quad H_1(r) = 2r, \qquad (15)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-r^2} H_i(r) H_k(r) dr = \begin{cases} 0 & (k \neq i), \\ 2^i i! \pi^{1/2} & (k = i), \end{cases}$$

$$s\frac{d^2L_i(s)}{ds^2} + (1-s)\frac{dL_i(s)}{ds} + iL_i(s) = 0 \quad (0 < s < \infty),$$

$$L_0 = 1, \quad L_1(s) = 1 - s, \qquad (16)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-s} L_i(s) L_k(s) ds = \begin{cases} 0 & (k \neq i), \\ (i!)^2 & (k = i). \end{cases}$$

Интегралы по r и s в (15) и (16) представляют собой скалярные произведения полиномов Эрмита и соответственно полиномов Лагерра, а сами значения интегралов отражают известный факт ортогональности этих полиномов.

Положим $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ в (14). Физическое объяснение этого будет дано в следующем разделе. Подставим (14) при $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ в (13) и предположим, что основной вклад в сумму в правой части (13) вносят сферические мицеллы при $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и цилиндрические мицеллы при $n > n_0$. Переходя в правой части (13) от суммирования по n к интегрированию по r и s с учетом (7), (8) и изложенного в начале этого раздела, получаем ввиду (10), второго, третьего и четвертого соотношений в (15) и (16):

$$\xi_1(t) = \frac{\bar{g}}{\bar{c}_1}(\bar{n}_* - n_0) q_1(t) - \frac{\bar{c}_м}{\bar{c}_1}\Delta\bar{n}_s^{(1)} m_1(t). \qquad (17)$$

Подставим теперь (10), (14) и (17) в кинетические уравнения (12) и учтем (7), (8) и $m_0 = 0$, $q_0 = 0$. Получаем два уравнения

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{dm_m(t)}{dt} H_m(r) = \frac{\bar{j}_s^+}{(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2} \sum_{k=1}^{\infty} m_k(t) \times$$

$$\times \left[\frac{d^2H_k(r)}{dr^2} - 2r\frac{dH_k(r)}{dr}\right] + \qquad (18)$$

$$+ \frac{\bar{j}_s^+}{\Delta\bar{n}_s^{(1)}}\left[\frac{g}{\bar{c}_1}(\bar{n}_* - n_0) q_1(t) - \frac{\bar{c}_м}{\bar{c}_1}\Delta\bar{n}_s^{(1)} m_1(t)\right] 2r,$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{dq_m(t)}{dt} L_m(s) = \frac{\bar{j}_n^+}{\bar{n}_*(\bar{n}_* - n_0)^2} \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \times$$

$$\times \left[\left(s + \frac{n_0}{\bar{n}_* - n_0}\right)\frac{d^2L_k(s)}{ds^2} + \left(1 - s - \frac{n_0}{\bar{n}_* - n_0}\right)\frac{dL_k(s)}{ds}\right] - \qquad (19)$$

$$- \frac{\bar{j}_{n_*}^+}{\bar{n}_*}\left[\frac{\bar{g}}{\bar{c}_1}(\bar{n}_* - n_0) q_1(t) - \frac{\bar{c}_м}{\bar{c}_1}\Delta\bar{n}_s^{(1)} m_1(t)\right] \times$$

$$\times \left(1 - s - \frac{n_0}{\bar{n}_* - n_0}\right).$$

Умножая скалярно обе части уравнения (18) на H_i ($i = 1, 2, \ldots$) с учетом изложенного в начале этого раздела, а уравнения (19) – на L_i ($i = 1, 2, \ldots$), используя (15) и (16), находим

$$\frac{dm_1(t)}{dt} = -\frac{2\bar{j}_s^+}{(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}\left[1 + \frac{\bar{c}_м(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{2\bar{c}_1}\right] m_1(t) + \qquad (20)$$

$$+ \frac{\bar{j}_s^+}{\Delta n_s^{(1)}} \frac{g\bar{n}_*}{\bar{c}_1} q_1(t),$$

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -\frac{2i\bar{j}_s^+}{(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2} m_i(t) \quad (i = 2, 3, \ldots), \qquad (21)$$

$$\frac{dq_1(t)}{dt} = \frac{\bar{j}_{n_*}^+}{\bar{n}_*}\frac{\bar{c}_м\Delta\bar{n}_s^{(1)}}{\bar{c}_1} m_1(t) - \qquad (22)$$

$$- \frac{\bar{j}_{n_*}^+}{\bar{n}_*^2}\left(\frac{1 + \bar{g}\bar{n}_*^2}{\bar{c}_1}\right) q_1(t),$$

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = -\frac{i\hat{j}^{+}_{\hat{n}_*}}{\hat{n}^2_*}q_i(t) \quad (i = 2, 3, \ldots). \tag{23}$$

Чтобы расцепить уравнения (22) и (23) для q_i с разными индексами i, мы пренебрегли, как видно из (19), вкладами в скалярные произведения, имеющими относительный порядок $n_0/\hat{n}_*$. Это отвечает тому, что мы рассматриваем растворы ПАВ с концентрациями, при которых $n_0/\hat{n}_* \ll 1$. Соответственно и в последнем слагаемом в правой части уравнения (20) множитель $\hat{n}_* - n_0$ заменен на $\hat{n}_*$.

Интегрируя (21) и (23), получаем

$$m_i(t) = m_i(0)e^{-t/\tau_{si}}, \quad q_i(t) = q_i(0)e^{-t/\tau_i} \quad (i = 2, 3, \ldots), \tag{24}$$

где $m_i(0)$ и $q_i(0)$ – значения мод $m_i(t)$ и $q_i(t)$ ($i = 2, 3, \ldots$) в начальный для быстрой релаксации момент времени $t = 0$. Характерные времена τ_{si} и τ_i даются равенствами

$$\tau_{si} = \frac{(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2}{2\hat{j}_s^{+}}\frac{1}{i} \quad (i = 2, 3, \ldots), \tag{25}$$

$$\tau_i = \frac{\hat{n}^2_*}{\hat{j}^{+}_{\hat{n}_*}}\frac{1}{i} \quad (i = 2, 3, \ldots). \tag{26}$$

Перейдем теперь к решению уравнений (20) и (22), которые образуют замкнутую систему. Общее решение этой системы имеет вид:

$$m_1(t) = A_1e^{-t/\tau_{s1}} + A_2e^{-t/\tau_1}, \quad q_1(t) = B_1e^{-t/\tau_{s1}} + B_2e^{-t/\tau_1}. \tag{27}$$

Здесь A_1 и A_2 – постоянные интегрирования, определяемые начальными отклонениями $m_1(0)$ и $q_1(0)$. Постоянные B_1 и B_2 связаны с A_1 и A_2 соотношениями

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{1}{\beta_{12}}\left(\frac{1}{\tau_{s1}} - \beta_{11}\right), \quad \frac{B_2}{A_2} = \frac{1}{\beta_{12}}\left(\frac{1}{\tau_1} - \beta_{11}\right), \tag{28}$$

а величины τ_{s1} и τ_1 даются равенствами

$$\frac{1}{\tau_{s1}} = \frac{\beta_{11} + \beta_{22}}{2} + \left[\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2}\right)^2 + \beta_{12}\beta_{21}\right]^{1/2}, \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{\beta_{11} + \beta_{22}}{2} - \left[\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2}\right)^2 + \beta_{12}\beta_{21}\right]^{1/2}, \tag{29}$$

где β_{11}, β_{12} и β_{21}, β_{22} – взятые со знаком минус коэффициенты при $m_1(t)$ и $q_1(t)$ в правых частях уравнения (20) и соответственно уравнения (22). Раскрывая эти коэффициенты с помощью (20) и (22), учитывая равенства (25) и (26) при $i = 2$ для времен τ_{s2} и τ_2, имеем

$$\beta_{11} \equiv \frac{\hat{c}_м(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2}{4\tau_{s2}\hat{c}_1}\left[1 + \frac{2\hat{c}_1}{\hat{c}_м(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2}\right], \quad \beta_{12} \equiv -\frac{\hat{g}\hat{n}_*\Delta\hat{n}_s^{(1)}}{4\tau_{s2}\hat{c}_1}, \quad \beta_{21} \equiv -\frac{\hat{c}_м\hat{n}_*\Delta\hat{n}_s^{(1)}}{2\tau_2\hat{c}_1}, \quad \beta_{22} \equiv \frac{\hat{g}\hat{n}^2_*}{2\tau_2\hat{c}_1}\left(1 + \frac{c_1}{\hat{g}n^2_*}\right). \tag{30}$$

Поскольку по (30) произведение $\beta_{12}\beta_{21}$ – положительно (хотя $\beta_{12} < 0$ и $\beta_{21} < 0$), то из (29) видно, что величины τ_{s1} и τ_1 – вещественны, причем $\tau_{s1} > 0$. Убедимся, что справедливо также и $\tau_1 > 0$. Из (29) имеем

$$1/\tau_{s1}\tau_1 = \beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}\beta_{21}. \tag{31}$$

Используя (30) в (31), получим

$$\frac{1}{\tau_{s1}\tau_1} = \frac{\hat{c}_м\hat{g}\hat{n}^2_*(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2}{8\tau_{s2}\tau_2\hat{c}_1^2} \times \left\{\left[1 + \frac{2\hat{c}_1}{\hat{c}_м(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2}\right]\left(1 + \frac{\hat{c}_1}{\hat{g}\hat{n}^2_*}\right) - 1\right\}. \tag{32}$$

Согласно (32), справедливо $\tau_{s1}\tau_1 > 0$. Поскольку $\tau_{s1} > 0$ (что было показано выше), то $\tau_1 > 0$. Неравенства $\tau_{s1} > 0$ и $\tau_1 > 0$ позволяют истолковывать величины τ_{s1} и τ_1 в (27) как времена релаксации.

В итоге соотношения (24) и (27) определяют все моды $m_i(t)$ и $q_i(t)$ ($i = 1, 2, \ldots$) в разложениях (14) при $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$, а соотношения (25), (26) и (29), (30) дают полный спектр времен релаксации различных мод в распределениях сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл при установлении квазиравновесных состояний. Согласно (11), (17) и (27) времена τ_{s1} и τ_1 определяют также и релаксацию концентрации мономеров ПАВ к ее квазиравновесному значению.

ИЕРАРХИЯ ВРЕМЕН БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Сравним полученные в предыдущем разделе времена релаксации различных мод распределений сферических и цилиндрических мицелл при установлении отдельных квазиравновесных состояний в областях $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и $n > n_0$. Наибольшие из этих времен, очевидно, характеризуют продолжительность выхода к соответствующим квазиравновесиям. Из (25) и (26) следует, что имеют место неравенства

$$\tau_{s2} > \tau_{si}, \quad \tau_2 > \tau_i \quad (i = 3, 4, \ldots). \tag{33}$$

При этом для отношения времен τ_{s2} и τ_2 имеем

$$\frac{\tau_{s2}}{\tau_2} = \frac{1}{2}\frac{\hat{j}^{+}_{\hat{n}_*}}{\hat{j}_s^{+}}\frac{(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2}{\hat{n}^2_*}. \tag{34}$$

Пусть L – длина цилиндрической мицеллы, v_C и l_C – объем и длина в развернутом состоянии углеводородной цепи молекулы ПАВ. Обозначим через $A^{(s)}$ площадь поверхности сферической мицеллы, а через $A^{(c)}$ – площадь поверхности цилиндрической мицеллы. Имеем $A^{(s)} \simeq 4\pi l_C^2$. При $n_s^{(1)} < n_0 \ll \bar{n}_*$ имеем также $A^{(c)} \simeq 2\pi l_C L$. С учетом изложенного в первом разделе о величинах $\hat{j}^+_{\bar{n}_*}$ и $\hat{j}^+_s$ приравняем отношение $\hat{j}^+_{\bar{n}_*}/\hat{j}^+_s$ отношению $A^{(c)}/A^{(s)}$. Получим

$$\hat{j}^+_{\bar{n}_*}/\hat{j}^+_s \simeq L/2l_C. \quad (35)$$

Далее имеем

$$\bar{n}_s^{(1)} v_C \simeq 4\pi l_C^3/3, \quad \bar{n}_* v_C \simeq \pi l_C^2 L, \quad (36)$$

где величины в правых частях аппроксимируют объем сферической мицеллы и (при $n_s^{(1)} < n_0 \ll \bar{n}_*$) объем цилиндрической мицеллы. Из (35) и (36) следует

$$\hat{j}^+_{\bar{n}_*}/\hat{j}^+_s \simeq 2\bar{n}_*/3\bar{n}_s^{(1)}. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (34) и учитывая обычное для сферических мицелл приближенное равенство $(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2 \simeq \bar{n}_s^{(1)}$, получим

$$\tau_{s2}/\tau_2 \simeq 1/3\bar{n}_*. \quad (38)$$

Обратимся к рассмотрению первого из соотношений (29). При концентрациях ПАВ хотя бы в 2 раза (но не более, чем на два порядка) выше $ККМ_2$ имеем согласно [11] оценки

$$\bar{n}_* \sim 10^3 - 10^4, \quad \frac{\hat{c}_1}{\hat{c}_м} \sim \frac{\hat{c}_1}{\bar{g}} \sim 10, \quad (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2 \sim 10^2. \quad (39)$$

С помощью (39) получим оценки

$$\frac{\hat{c}_1}{\hat{c}_м(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2} \sim 10^{-1}, \quad \frac{\hat{c}_1}{\bar{g}\bar{n}_*^2} \sim 10^{-5} - 10^{-7}, \quad (40)$$

позволяющие приближенно заменить на 1 множители в квадратных и круглых скобках в первом и четвертом из выражений (30). Используя затем эти выражения, учитывая (38), напишем

$$\frac{\beta_{22} \pm \beta_{11}}{2} \simeq \frac{\bar{g}\bar{n}_*^2}{4\tau_2\hat{c}_1}\left[1 \pm \frac{3}{2}\frac{\hat{c}_м(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{\bar{g}\bar{n}_*}\right]. \quad (41)$$

Из (39) имеем оценку

$$\hat{c}_м(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2/\bar{g}\bar{n}_* \sim 10^{-1} - 10^{-2}, \quad (42)$$

позволяющую приближенно свести (41) к

$$\frac{\beta_{22} \pm \beta_{11}}{2} \simeq \frac{\bar{g}\bar{n}_*^2}{4\tau_2\hat{c}_1}. \quad (43)$$

Снова используя (30) и (38), напишем

$$\beta_{12}\beta_{21} \simeq \frac{3}{8}\frac{\bar{g}\bar{n}_*^3\hat{c}_м(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{\tau_2^2\hat{c}_1^2} \quad (44)$$

(оценки (40) при этом не требуются). Согласно (43) и (44), имеем

$$\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2}\right)^2 + \beta_{12}\beta_{21} \simeq \frac{\bar{g}^2\bar{n}_*^4}{16\tau_2^2\hat{c}_1^2}\left[1 + 6\frac{\hat{c}_м(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{\bar{g}\bar{n}_*}\right]. \quad (45)$$

Из (45) с учетом оценки (42) получим приближенно

$$\left[\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2}\right)^2 + \beta_{12}\beta_{21}\right]^{1/2} \simeq \frac{\bar{g}\bar{n}_*^2}{4\tau_2\hat{c}}. \quad (46)$$

Используя (43) и (46) в первом из соотношений (29), находим

$$\tau_{s1} \simeq \frac{2\hat{c}_1}{\bar{g}\bar{n}_*^2}\tau_2. \quad (47)$$

Вторая из оцениваемых в (40) величин ничтожно мала по сравнению с первой величиной, и поэтому ею можно пренебречь в (32). Из (32) при этом следует

$$\frac{1}{\tau_{s1}\tau_1} \simeq \frac{\bar{g}\bar{n}_*^2}{4\tau_{s2}\tau_2\hat{c}_1}. \quad (48)$$

Учитывая (47) в (48), получим

$$\tau_1 \simeq 2\tau_{s2}. \quad (49)$$

В (29) второе соотношение отличается от первого соотношения тем, что в нем, благодаря знаку минус перед его вторым слагаемым, происходит сокращение главных вкладов. Указанное сокращение делает необходимым явный учет все более сложных поправочных вкладов при нахождении величины $1/\tau_1$ непосредственно по второму из соотношений (29). Это подчеркивает рациональность примененного выше приема, в котором вместо второго из соотношений (29) было использовано соотношение (32).

Перейдем к установлению дополняющей неравенства (33) иерархии временных масштабов. Из (38) и (47) получаем $\tau_{s2}/\tau_{s1} \simeq \bar{g}\bar{n}_*/6\hat{c}_1$. Замечая, что согласно первой и второй оценкам в (39) справедливо

$$\bar{g}\bar{n}_*/\hat{c}_1 \sim 10^2 - 10^3, \quad (50)$$

приходим к сильному неравенству

$$\tau_{s2} \gg \tau_{s1}. \quad (51)$$

Далее из (38) и (49) получаем $\tau_2/\tau_1 = 3\hat{n}_*/2$, что, ввиду первой оценки в (39) приводит к сильному неравенству

$$\tau_2 \gg \tau_1. \quad (52)$$

Наконец, непосредственно из (49) получаем неравенство

$$\tau_1 > \tau_{s2}. \quad (53)$$

Условия (51)–(53) образуют в своей совокупности цепочку неравенств:

$$\tau_2 \gg \tau_1 > \tau_{s2} \gg \tau_{s1}, \quad (54)$$

которая совместно с (33) выражает иерархию временных масштабов при релаксации к отдельным квазиравновесным распределениям сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. Учтем, что моды $m_i(t)$ и $q_i(t)$ ($i = 1, 2, \ldots$) относятся соответственно к сферическим и цилиндрическим мицеллам. Из (24), (27), (33) и (54) тогда следует, что наибольшим из времен релаксации для распределения сферических мицелл является время τ_1, а для распределения цилиндрических мицелл – время τ_2.

Ввиду (25), (26) и (49), перепишем времена τ_1 и τ_2 как

$$\tau_1 = (\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2/2\hat{j}_s^+, \quad \tau_2 = \hat{n}_*^2/2\hat{j}_{\hat{n}*}^+. \quad (55)$$

Из (11), (14), (24), (27) ввиду (33) и (54) при соблюдении $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ следуют равенства

$$c_n(t)\big|_{t \gg \tau_1} = \hat{c}_n, \quad (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}),$$
$$c_n(t)\big|_{t \gg \tau_2} = \hat{c}_n \quad (n > n_0). \quad (56)$$

Таким образом, не зависящее от времени t квазиравновесное распределение сферических мицелл действительно устанавливается за время τ_1, а не зависящее от времени t квазиравновесное распределение цилиндрических мицелл – за существенно большее время τ_2. Следовательно, времена τ_1 и τ_2 представляют собой характерные времена быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл к их агрегативным квазиравновесиям. При этом ввиду (11), (17), (27) и (54), справедливо

$$c_1(t)\big|_{t \gg \tau_1} = \hat{c}_1, \quad (57)$$

т.е. концентрация c_1 мономеров ПАВ приближается к квазиравновесному значению $\hat{c}_1$ за время τ_1.

Учитывая выражения

$$c_м = \int_{n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)}}^{n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}} c_n dn, \quad g = \int_{n_0}^{\infty} c_n dn$$

для полных концентраций $c_м$ и g сферических и цилиндрических мицелл в занимаемых ими областях чисел агрегации, используя (11), (7)–(10), (14) и соотношения для полиномов Эрмита и Лагерра (15) и (16), имеем соотношения $c_м(t) = \hat{c}_м(1 + m_0)$ и $g(t) = \hat{g}(1 + g_0)$. Из равенств $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ тогда следуют равенства $c_м(t) = \hat{c}_м$ и $g(t) = \hat{g}$. Следовательно, использованные нами в предыдущем разделе предположения о соблюдении $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ обеспечивают не только равенства (56) и (57), но и то, что полные концентрации сферических и цилиндрических мицелл при установлении их квазиравновесий остаются неизменными. Равенства $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$, игравшие роль граничных условий при решении кинетических уравнений быстрой релаксации, можно тогда объяснить физически следующим. За времена быстрой релаксации еще не успевают проявиться прямые и обратные потоки молекулярных агрегатов через потенциальные горбы работы агрегации. Эти потоки только и способны изменить полные концентрации сферических и цилиндрических мицелл и проявляются за бóльшие времена медленной релаксации мицеллярного раствора, вызывая постепенное установление единого конечного агрегативного равновесия [8].

То, что задаваемые в начальный момент времени $t = 0$ значения полных концентраций сферических и цилиндрических мицелл и, при материальной изолированности раствора, значение бруттоконцентрации ПАВ остаются неизменными по достижении квазиравновесий сферических и цилиндрических мицелл, позволяет по этим значениям однозначно найти величины $\hat{c}_1$, $\hat{n}_s^{(1)}$, $\Delta\hat{n}_s^{(1)}$, $\hat{c}_м$, $\hat{n}_*$ и $\hat{g}$, а с ними и сами квазиравновесные распределения (3) (или (10)).

Система уравнений (20)–(23) для мод быстрой релаксации и ее решения (24)–(30) могут быть применены и в случае отсутствия цилиндрических или сферических мицелл. В частности, если в (20) положить $\hat{g} = 0$, то уравнения (20) и (21) перейдут в уравнения для мод быстрой релаксации растворов со сферическими мицеллами [1–3] (уравнения (22) и (23) теряют при этом физический смысл). Если же в (22) положить $\hat{c}_м = 0$, то уравнения (22) и (23) перейдут в уравнения для мод быстрой релаксации растворов с цилиндрическими мицеллами [10] (уравнения (20) и (21) теряют при этом физический смысл). Это служит важным аргументом в пользу правильности предложенной кинетической теории.

Сравнивая формулы (55)–(57) с результатами работ [1–3] и [10], можем сделать следующие выводы. В отсутствие цилиндрических мицелл (но при сохранении оценки $\hat{c}_1/\hat{c}_м \sim 10$ в (39)) время быст-

рой релаксации сферических мицелл будет практически прежним, а время быстрой релаксации мономеров ПАВ будет меньше примерно в $\hat{c}_м(\Delta\hat{n}_s^{(1)})^2/2\hat{c}_1 \sim 10$ раз. В отсутствие же сферических мицелл время быстрой релаксации цилиндрических мицелл будет практически прежним, а время быстрой релаксации мономеров ПАВ будет меньше примерно в $\hat{g}\,\hat{n}_*/3\hat{c}_1 \sim 10^2$–$10^3$ раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134) и Программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)" (проект РНП 2.1.1.1712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aniansson E.A.G., Wall S.N.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 10. P. 1024.
2. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Гринин А.П., Щекин А.К.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 967.
3. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Гринин А.П., Щекин А.К.* // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 6. С. 792.
4. *Telgmann T., Kaatze U.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7758.
5. *Chertkov E.V., Saidov A.A., Khabibullaev P.K.* // Colloids and Surfaces A. 2000. V. 168. P. 185.
6. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 204.
7. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Там же. 2005. Т. 67. № 1. С. 38.
8. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Там же. 2005. Т. 67. № 1. С. 47.
9. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Там же. 2005. Т. 67. № 2. С. 173.
10. *Щекин А.К., Куни Ф.М., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Там же. 2006. Т. 68. № 2. С. 277.
11. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Grinin A.P.* // Langmuir. 2006. V. 22. № 4. P. 1534.