КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2008, том 70, № 2, с. 270–283

УДК 541.18

СТЕПЕННАЯ СТАДИЯ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАСТВОРЕ СО СФЕРИЧЕСКИМИ МИЦЕЛЛАМИ

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

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

Поступила в редакцию 28.05.2007 г.

Получены общие (не зависящие от выбора модели молекулярных агрегатов ПАВ) аналитические формулы, описывающие начальную стадию медленной релаксации мицеллярных растворов со сферическими мицеллами, предшествующую заключительной стадии релаксации с экспоненциальным законом спадания возмущений во времени. Эти формулы применимы во всем интервале концентраций мицеллярного раствора от первой до второй критической концентрации мицеллообразования. Показано, что начальная стадия характеризуется степенным законом изменения концентраций мономеров и мицелл во времени, причем этот закон различен при релаксации сверху или снизу к равновесным значениям параметров мицеллярного раствора. Получены соотношения для продолжительности этой стадии, и исследовано влияние начальных условий. Найдены характерные времена степенной стадии, которые сопоставлены с характерным временем заключительной экспоненциальной стадии релаксации. Исследовано поведение этих времен при концентрациях раствора ПАВ вблизи и заметно выше первой критической концентрации мицеллообразования. На основе капельной и квазикапельной термодинамических моделей молекулярных агрегатов ПАВ построены численные решения нелинеаризованных уравнений медленной релаксации для зависимости концентраций мономеров ПАВ от времени на всех стадиях медленной релаксации. Численные результаты для моделей соотнесены с результатами общего аналитического исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие о “медленных” релаксационных процессах в мицеллярных растворах, как процессах, связанных с установлением полного равновесия через образование и распад мицелл, сопровождающихся прямыми и обратными потоками молекулярных агрегатов через потенциальный барьер мицеллообразования, было впервые обосновано в работах Анианссона и Валля [1, 2], и на сегодняшний день является общепринятым. Обычно, когда говорят о времени медленной релаксации, имеют в виду характерное время для экспоненциально затухающего возмущения концентрации мономеров или полной концентрации мицелл [3]. Однако режим экспоненциального затухания достигается лишь на заключительной стадии процесса релаксации, когда отклонения концентраций мономеров ПАВ и мицелл от их равновесных значений становятся очень малы [4–6]. Заключительную стадию медленной релаксации с экспоненциальным законом спадания возмущений концентрации во времени будем в дальнейшем для краткости называть экспоненциальной релаксацией. В полном релаксационном процессе заметную роль играет также стадия степенного изменения во времени концентраций, предшествующая экспоненциальной релаксации. Соответственно, эту начальную стадию медленной релаксации мы будем называть степенной. Именно на степенной стадии и происходят основные нелинейные изменения релаксирующих параметров раствора. Важной особенностью степенной стадии, в отличие от экспоненциальной, является зависимость характерных времен и самой протяженности степенной стадии от того, сверху или снизу приближаются к равновесным значениям релаксирующие характеристики мицеллярного раствора. В [4–6] были сделаны общие оценки отношения времен медленной релаксации при экспоненциальной и степенной релаксации в ситуации, когда после начального возмущения концентрация мономеров ПАВ убывает, а концентрация мицелл растет. Экспериментальный и теоретический интерес представляет и противоположная ситуация, в которой концентрация мономеров ПАВ растет, а концентрация мицелл убывает. Эта ситуация будет исследована в данной статье.

В данной статье на основании строгих формул для зависимости положений и полуширин окрестностей экстремумов работы от концентрации мономеров ПАВ в разбавленных мицеллярных растворах [7] будут получены аналитические соотношения для зависимости концентрации мономеров ПАВ от времени на степенной стадии медленной релаксации растворов при произвольных начальных условиях. Как будет показано, эти соотношения имеют общий, не зависящий от выбора модели молекулярных агрегатов ПАВ вид и применимы во всем интервале концентраций мицеллярного

раствора от первой критической концентрации мицеллообразования (**ККМ$_1$**) до второй критической концентрации мицеллообразования (**ККМ$_2$**). Будет исследовано влияние начальных условий. Будут найдены характерные времена степенной стадии и сопоставлены с характерным временем заключительной экспоненциальной стадии релаксации. В статье будет проанализировано поведение этих времен при концентрациях раствора ПАВ вблизи и заметно выше ККМ$_1$. Полученные общие соотношения будут проверены с помощью капельной [8, 6] и квазикапельной [9, 6] термодинамических моделей молекулярных агрегатов ПАВ. На основе этих моделей будут построены численные решения нелинеаризованных уравнений медленной релаксации для зависимости концентраций мономеров ПАВ и мицелл от времени на всех стадиях медленной релаксации и рассчитаны характерные времена в их зависимости от брутто-концентрации раствора.

1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИНЕТИКЕ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАСТВОРАХ НЕИОННЫХ ПАВ СО СФЕРИЧЕСКИМИ МИЦЕЛЛАМИ

Введем обозначения и сформулируем нужные для дальнейшего общие представления о медленной релаксации в растворах со сферическими мицеллами неионных ПАВ. Число агрегации молекулярного агрегата в мицеллярном растворе обозначим через n. Минимальную работу образования молекулярного агрегата ПАВ (в дальнейшем для краткости будем называть ее 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 в растворе обозначим через 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 сами максимум и минимум W_n, т.е. высоту потенциального горба и глубину потенциальной ямы работы агрегации. Определим полуширины потенциального горба и потенциальной ямы работы W_n на оси переменной n как

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

Введем квазистационарные прямой J' и обратный J'' потоки молекулярных агрегатов через потенциальный горб работы агрегации за единицу времени в единице объема раствора соотношениями [4–6]:

$$J' = c_1 j_c^+ \exp(-W_c)/\pi^{1/2}\Delta n_c, \tag{1.2}$$

$$J'' = -c_M j_c^+ \exp[-(W_c - W_s)]/\pi\Delta n_c \Delta n_s, \tag{1.3}$$

где j_c^+ – число мономеров ПАВ, поглощаемых за единицу времени молекулярным агрегатом при $n = n_c$, c_M – полная концентрация мицелл (полное число в единице объема раствора агрегатов с числами агрегации $n > n_c + \Delta n_c$).

На стадии медленной релаксации уравнение баланса прямых и обратных переходов молекулярных агрегатов записывается как [4–6]

$$\partial c_M/\partial t = J' + J''. \tag{1.4}$$

В дополнение к (1.4) при значении брутто-концентрации ПАВ c между ККМ$_1$ и ККМ$_2$ (т.е., до тех пор, пока в растворе присутствуют только мономеры и сферические мицеллы) имеем уравнение материального баланса ПАВ для единицы объема

$$c_1 + n_s c_M = c. \tag{1.5}$$

При материальной изолированности раствора (т.е. при практически фиксированной брутто-концентрации ПАВ) уравнение (1.4) сводится с помощью (1.5) и явных выражений (1.2), (1.3) для потоков J' и J'' к нелинейному дифференциальному уравнению первого порядка по времени для зависящей от времени концентрации $c_1(t)$ мономеров ПАВ. Интегрируя это уравнение, для любого момента времени на стадии медленной релаксации находим

$$t = -\int_{c_1(0)}^{c_1(t)} dc_1 \frac{\pi^{1/2}\Delta n_c (c_M \partial n_s/\partial c_1 + 1)\exp(W_c)}{j_c^+ n_s c_1 [1 - (c_M/c_1)\exp(W_s)/\pi^{1/2}\Delta n_s]}, \tag{1.6}$$

где $c_1(0)$ – начальное для медленной релаксации значение концентрации мономеров ПАВ в момент времени $t = 0$. Уравнения (1.5) и (1.6) при задании W_c, W_s, n_c, n_s, Δn_c, Δn_s и j_c^+ как функций от c_1 определяют поведение концентрации мономеров и полной концентрации мицелл во времени при медленной релаксации.

Будем помечать величины в финальном состоянии равновесия мицеллярного раствора волнистой чертой сверху. Из равенства нулю правой части (1.4) при финальном равновесии имеем с учетом (1.2), (1.3) и (1.5) [3–5]:

$$\tilde{c}_M = \pi^{1/2}\tilde{c}_1 \Delta\tilde{n}_s \exp(-\tilde{W}_s), \tag{1.7}$$

$$\tilde{c}_1 + \pi^{1/2}\tilde{c}_1 \tilde{n}_s \Delta\tilde{n}_s \exp(-\tilde{W}_s) = c. \tag{1.8}$$

Соотношения (1.7) и (1.8) позволяют при заданной брутто-концентрации c и известных зависимостях n_s, Δn_s и W_s от концентрации c_1 найти равновесные значения $\tilde{c}_M$ и $\tilde{c}_1$.

Будем символом δ перед величинами обозначать отклонения этих величин от их значений в финальном состоянии равновесия. Как показано в [4–6], на временах, на которых концентрации c_1 и c_M уже близки к их значениям $\tilde{c}_1$ и $\tilde{c}_M$ в финальном состоянии равновесия раствора, справедливы формулы

$$\delta c_1(t) = \delta c_1(t_0)\mathrm{e}^{-(t-t_0)/t_r},$$
$$\delta c_M(t) = \delta c_M(t_0)\mathrm{e}^{-(t-t_0)/t_r} \quad (t \geq t_0). \tag{1.9}$$

Здесь $\delta c_1(t_0)$ и $\delta c_M(t_0)$ – отклонения концентрации мономеров ПАВ и концентрации мицелл в момент времени $t = t_0$ начала заключительной экспоненциальной стадии медленной релаксации. Характерное время экспоненциальной релаксации t_r находится как [4–6]

$$t_r = \frac{(1-\tilde{\lambda})\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s\tilde{J}'}\left(1 + \tilde{\gamma} + \tilde{\eta}_s + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)^{-1}, \tag{1.10}$$

где безразмерные параметры $\tilde{\gamma}$, $\tilde{\eta}_s$ и $\tilde{\lambda}$ равны

$$\tilde{\gamma} \equiv -\tilde{c}_1(\partial W_s/\partial c_1)\big|_{c_1=\tilde{c}_1},$$
$$\tilde{\eta}_s \equiv \tilde{c}_1(\partial \ln \Delta n_s/\partial c_1)\big|_{c_1=\tilde{c}_1}, \tag{1.11}$$
$$\tilde{\lambda} \equiv \tilde{c}_M(\partial n_s/\partial c_1)\big|_{c_1=\tilde{c}_1}$$

и введена безразмерная величина

$$\tilde{\alpha} \equiv \frac{\tilde{n}_s\tilde{c}_M}{\tilde{c}_1} \tag{1.12}$$

(значение $\tilde{\alpha}$ при KKM_1 мало отличается от степени мицеллизации $\tilde{n}_s\tilde{c}_M/c$ и обычно полагается равным 0.1). С учетом точных соотношений (1.4), (1.14) и (3.10) из [7] и (1.7), (1.12) формулы для параметров $\tilde{\gamma}$, $\tilde{\eta}_s$, $\tilde{\lambda}$ и $\tilde{\alpha}$ сводятся к

$$\tilde{\gamma} = \tilde{n}_s - 1, \tag{1.13}$$

$$\tilde{\eta}_s = -\frac{\Delta\tilde{n}_s^4}{8}\left(\frac{\partial^3 W_n}{\partial n^3}\right)_{n=\tilde{n}_s}, \tag{1.14}$$

$$\tilde{\lambda} = \frac{\tilde{\alpha}}{2}\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s} = \frac{\pi^{1/2}\Delta\tilde{n}_s^3\exp(-\tilde{W}_s)}{2}, \tag{1.15}$$

$$\tilde{\alpha} = \pi^{1/2}\tilde{n}_s\Delta\tilde{n}_s\exp(-\tilde{W}_s). \tag{1.16}$$

С учетом соотношений (1.13) и (1.15) формула (1.10) для времени t_r может быть переписана в виде

$$t_r = \frac{\left(1 + \frac{\tilde{\alpha}}{2}\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s}\right)\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s^2\tilde{J}'}\left(1 + \frac{\tilde{\eta}_s}{\tilde{n}_s} + \frac{1}{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s} + \frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s^2}\right)^{-1}. \tag{1.17}$$

Заметим, что время t_r иногда в литературе неоправданно рассматривают как характерное время всей медленной релаксации раствора со сферическими мицеллами.

2. ИНТЕРВАЛЫ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ МОНОМЕРОВ ПАВ И МИЦЕЛЛ ПРИ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ РАСТВОРА

Рассмотрим возмущенный внешним воздействием (природу которого здесь не обсуждаем) мицеллярный раствор. Раствор после возмущения считаем материально изолированным при брутто-концентрации c между KKM_1 и KKM_2 и обладающим постоянными температурой и давлением. Поскольку на стадии быстрой релаксации концентрация мицелл практически не изменяется, то значение $c_M(0)$ полной концентрации мицелл в начальный для медленной релаксации момент времени совпадает со значением полной концентрации мицелл в начале быстрой релаксации сразу после возмущения раствора. В дальнейшем будем считать это значение известным. Соответственно, ввиду (1.8) и (1.7) считаем известным (при заданных c и $c_M(0)$) и отклонение $\delta c_M(0)$).

После окончания быстрой релаксации состояние раствора описывается уже только концентрациями $c_M(t)$ и $c_1(t)$, одна из которых с течением времени убывает, а другая – растет до финального равновесного значения. Как показано в [7], для концентраций мономеров c_1, лежащих в интервале от значения, при котором c даже чуть ниже KKM_1, а разность $n_s - n_c$ равна сумме полуширин $\Delta n_c + \Delta n_s$, до значения, при котором минимум работы агрегации W_s уменьшается до 3 (или достигается KKM_2), применима линеаризация уравнения материального баланса (1.5) в виде

$$\delta c_M = -\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{n}_s}\delta c_1. \tag{2.1}$$

Для справедливости (2.1) в указанном выше интервале достаточно [7] соблюдения сильного неравенства $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$.

Хотя сильное неравенство $|\delta c_M|/\tilde{c}_M \ll 1$ не требуется в (2.1), однако, ограничение сверху на величину $|\delta c_M|/\tilde{c}_M$ потребуется впоследствии. Заметим предварительно следующее. Так как с ростом брутто-концентрации мицеллярного раствора финальная концентрация $\tilde{c}_M$ сферических мицелл быстро растет, то нарушение сильного неравенства $|\delta c_M|/\tilde{c}_M \ll 1$, т.е., ввиду (2.1) и (1.12) неравенства $(1 + \tilde{\lambda})|\delta c_1|/\tilde{\alpha}\tilde{c}_1 \ll 1$, может происходить (несмотря на $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$) лишь при достаточно малых

$\tilde{c}_M$ вблизи ККМ$_1$. Чтобы исключить ситуацию, когда текущая концентрация мицелл c_M может обращаться в нуль, будем при $\delta c_1 > 0$ налагать дополнительное условие $(1 + \tilde{\lambda})\delta c_1/\tilde{\alpha}\tilde{c}_1 < 1$. При $\delta c_1 < 0$ такой ситуации быть не может.

Поскольку зависимости от времени концентрации мономеров при релаксации с убыванием или возрастанием, вообще говоря, разные, то будем их различать с помощью верхних индексов u и b. Представим начальные значения $\delta c_1^{(u)}(0)$ и $\delta c_1^{(b)}(0)$ отклонений $\delta c_1^{(u)}(t)$ и $\delta c_1^{(b)}(t)$ концентрации мономеров ПАВ как

$$\delta c_1^{(u)}(0) = \frac{\beta_u}{\tilde{n}_s}\tilde{c}_1, \quad \delta c_1^{(b)}(0) = -\frac{\beta_b}{\tilde{n}_s}\tilde{c}_1, \tag{2.2}$$

где β_u и β_b – некоторые положительные числовые параметры. Тогда согласно (2.1) и (2.2) начальные значения $\delta c_M^{(u)}(0)$ и $\delta c_M^{(b)}(0)$ отклонений $\delta c_M^{(u)}(t)$ и $\delta c_M^{(b)}(t)$ концентрации мицелл равны

$$\begin{aligned} \delta c_M^{(u)}(0) &= -\frac{\beta_u}{\tilde{n}_s^2}\tilde{c}_1(1 + \tilde{\lambda}), \\ \delta c_M^{(b)}(0) &= \frac{\beta_b}{\tilde{n}_s^2}\tilde{c}_1(1 + \tilde{\lambda}). \end{aligned} \tag{2.3}$$

Из соотношений (2.3) и (2.2) следует, что задание начальных отклонений $\delta c_M^{(u)}(0)$ и $\delta c_M^{(b)}(0)$ определяет положительные числа β_u и β_b и начальные отклонения $\delta c_1^{(u)}(0)$ и $\delta c_1^{(b)}(0)$. Можно сказать и наоборот, что задание чисел β_u и β_b параметризует начальные возмущения мицеллярного раствора. Чем больше β_u и β_b, тем сильнее начальное возмущение раствора.

Ввиду (2.2), интервал изменения концентрации мономеров ПАВ при ее убывании в мицеллярном растворе должен удовлетворять неравенству

$$0 \le \delta c_1^{(u)}(t) \le \frac{\beta_u}{\tilde{n}_s}\tilde{c}_1, \tag{2.4}$$

а при возрастании – неравенству

$$-\frac{\beta_b}{\tilde{n}_s}\tilde{c}_1 \le \delta c_1^{(b)}(t) \le 0. \tag{2.5}$$

Как показано в [7], для применимости формул (1.9), описывающих экспоненциальную стадию релаксации, требуется, чтобы было выполнено сильное неравенство

$$\frac{|\delta c_1(t_0)|}{\tilde{c}_1} \ll \frac{2}{\tilde{n}_s}. \tag{2.6}$$

Поскольку экспоненциальный закон релаксации достигается асимптотически, то существует некоторый произвол в определении момента выхода на экспоненциальную стадию. Зададим моменты $t_0^{(u)}$ и $t_0^{(b)}$ выхода на экспоненциальную стадию релаксации соответственно при убывании и возрастании концентрации мономеров согласующимися с (2.6) условиями

$$\frac{\delta c_1^{(u)}(t_0^{(u)})}{\tilde{c}_1} = \frac{1}{2\tilde{n}_s}, \quad \frac{|\delta c_1^{(b)}(t_0^{(b)})|}{\tilde{c}_1} = \frac{1}{2\tilde{n}_s}. \tag{2.7}$$

Тогда на временах $0 \le t \le t_0^{(u)}$ и $0 \le t \le t_0^{(b)}$, предшествующих выходу на экспоненциальную стадию релаксации, отклонения концентрации мономеров ПАВ меняются, с учетом (2.2), (2.4)–(2.7), в интервалах

$$\delta c_1^{(u)}(t_0^{(u)}) = \frac{1}{2\tilde{n}_s}\tilde{c}_1 < \delta c_1^{(u)}(t) \le \frac{\beta_u}{\tilde{n}_s}\tilde{c}_1 = \delta c_1^{(u)}(0), \tag{2.8}$$

$$\begin{aligned} \delta c_1^{(b)}(0) &= -\frac{\beta_b}{\tilde{n}_s}\tilde{c}_1 \le \delta c_1^{(b)}(t) < \\ &< -\frac{1}{2\tilde{n}_s}\tilde{c}_1 = \delta c_1^{(b)}(t_0^{(b)}). \end{aligned} \tag{2.9}$$

Соответственно, отклонения $\delta c_M^{(u)}(t)$ и $\delta c_M^{(b)}(t)$ концентрации мицелл при убывании и возрастании концентрации мономеров с учетом (2.1) и (2.3) будут изменяться в интервалах

$$\begin{aligned} \delta c_M^{(u)}(0) &= -\frac{\beta_u(1 + \tilde{\lambda})}{\tilde{n}_s^2}\tilde{c}_1 \le \delta c_M^{(u)}(t) < \\ &< -\frac{1 + \tilde{\lambda}}{2\tilde{n}_s^2}\tilde{c}_1 = \delta c_M^{(u)}(t_0^{(u)}), \end{aligned} \tag{2.10}$$

$$\begin{aligned} \delta c_M^{(b)}(t_0^{(b)}) &= \frac{1 + \tilde{\lambda}}{2\tilde{n}_s^2}\tilde{c}_1 < \delta c_M^{(b)}(t) \le \\ &\le \frac{\beta_b(1 + \tilde{\lambda})}{\tilde{n}_s^2}\tilde{c}_1 = \delta c_M^{(b)}(0). \end{aligned} \tag{2.11}$$

3. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Обратимся к интегралу в правой части (1.6) на временах, предшествующих экспоненциальной стадии релаксации. Основной вклад в зависимость подынтегральной функции в (1.6) от концентрации c_1 мономеров ПАВ вносят экспоненты $\exp(W_c)$ и $\exp(W_s)$. Как показано в [7] неравенствами (3.13) и (3.14), линеаризация величин W_c и W_s по отклонению δc_1 возможна при выполнении неравенства $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$, при котором была возможна и линеаризация в (2.1). В дальнейшем предположим, что это неравенство выполнено в интервалах (2.8) и (2.9). Какие при этом накладываются условия на числа β_u и β_b, выясним позже. Используя формулы (3.15) и (3.16) из [7], запишем

$$W_c = \tilde{W}_c - (\tilde{n}_c - 1)\delta c_1/\tilde{c}_1,$$
$$W_s = \tilde{W}_s - (\tilde{n}_s - 1)\delta c_1/\tilde{c}_1 \quad (|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1). \tag{3.1}$$

В предположении о выполнении неравенств

$$|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1, \quad |\delta c_M|/\tilde{c}_M < 1/2, \quad |\eta_c \delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1,$$
$$|\eta_c \delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1, \quad \frac{\Delta n_c^2}{2n_c}\frac{|\delta c_1|}{\tilde{c}_1} \ll 1, \quad \frac{\Delta n_s^2}{2n_s}\frac{|\delta c_1|}{\tilde{c}_1} \ll 1 \tag{3.1a}$$

имеют место, как легко убедиться, приближенные равенства

$$c_1 \simeq \tilde{c}_1 \exp\left(\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right),$$
$$c_M \equiv \tilde{c}_M \exp\left[\ln\left(1 + \frac{\delta c_M}{\tilde{c}_M}\right)\right] \simeq \tilde{c}_M \exp\left(-\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right), \tag{3.2}$$

$$\Delta n_c \simeq \Delta\tilde{n}_c \exp\left(\left.\frac{\partial \ln(\Delta n_c)}{\partial c_1}\right|_{c_1=\tilde{c}_1} \delta c_1\right) \simeq \Delta\tilde{n}_c \exp\left(\tilde{\eta}_c \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right),$$
$$\Delta n_s \simeq \Delta\tilde{n}_s \exp\left(\tilde{\eta}_s \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right), \tag{3.3}$$

$$n_c \simeq \tilde{n}_c \exp\left(\left.\frac{\partial \ln(n_c)}{\partial c_1}\right|_{c_1=\tilde{c}_1} \delta c_1\right) \simeq \tilde{n}_c \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{n}_c^2}{2\tilde{n}_c}\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right),$$
$$n_s \simeq \tilde{n}_s \exp\left(\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s}\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right), \tag{3.4}$$

где приняты во внимание (2.1) и (1.12), по аналогии со вторым из определений (1.11) введен параметр $\tilde{\eta}_c \equiv \tilde{c}_1 (\partial \ln \Delta n_c/\partial c_1)|_{c_1=\tilde{c}_1}$, учтены равенства $\frac{\partial \ln n_c}{\partial \ln c_1} = -\frac{\Delta n_c^2}{2n_c}$, $\frac{\partial \ln n_s}{\partial \ln c_1} = \frac{\Delta n_s^2}{2n_s}$ (равенства (1.7) и (1.8) из [7]).

С учетом (3.1)–(3.3) и (1.7) получим с применением формулы геометрической прогрессии следующие разложения в интервалах (2.8) и (2.9) для множителя $[1 - (c_M/c_1)\exp(W_s)/\pi^{1/2}\Delta n_s]^{-1}$ в подынтегральном выражении в (1.6):

$$\frac{1}{1 - (c_M/c_1)\exp(W_s)/\pi^{1/2}\Delta n_s} =$$
$$= \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-m\left(\tilde{n}_s + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}} + \tilde{\eta}_s\right)\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right] \tag{3.5}$$
$$\left(\frac{1}{2\tilde{n}_s} \le \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1} \le \frac{\beta_u}{\tilde{n}_s}\right),$$

$$\frac{1}{1 - (c_M/c_1)\exp(W_s)/\pi^{1/2}\Delta n_s} =$$
$$= -\sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[(m+1)\left(\tilde{n}_s + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}} + \tilde{\eta}_s\right)\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right] \tag{3.6}$$
$$\left(-\frac{\beta_b}{\tilde{n}_s} \le \frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1} \le \frac{1}{2\tilde{n}_s}\right).$$

То, что $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ge 1/2\tilde{n}_s$, делает ряды в (3.5) и (3.6) быстро сходящимися. При этом в рядах будет достаточно учитывать лишь первые два члена.

Аналогично, с учетом (3.1)–(3.4), (1.2) и (1.11) имеем следующее равенство для второго множителя в подынтегральном выражении в (1.6):

$$\frac{\pi^{1/2}\Delta n_c}{j_c^+ n_s c_1}\left(c_M \frac{\partial n_s}{\partial c_1} + 1\right)e^{W_c} = \frac{1 + \tilde{\lambda} e^{-\left(1 + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}} - 2\tilde{\eta}_s\right)\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}}}{\tilde{n}_s \tilde{J}'} \times$$
$$\times \exp\left[-\left(\tilde{n}_c - \tilde{\eta}_c + 1 + \frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s} - \frac{\Delta\tilde{n}_c^2}{3\tilde{n}_c}\right)\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right]. \tag{3.7}$$

Равенство (3.7) справедливо как в интервале (2.8), так и в интервале (2.9). В (3.7) учтено, что величина j_c^+ пропорциональна концентрации c_1 мономеров ПАВ и площади поверхности мицеллы $\propto n_c^{2/3}$.

В [7] были обоснованы оценки $\Delta\tilde{n}_c^2/2\tilde{n}_c \sim 1$, $\Delta\tilde{n}_s^2/2\tilde{n}_s \sim 1$, отрицательность величин $\tilde{\eta}_c$, $\tilde{\eta}_s$ и оценки $|\tilde{\eta}_c| \approx 0.1$–$1$, $|\tilde{\eta}_s| \approx 1$–$2$. Приведенные оценки показывают, что последние четыре неравенства в (3.1a) хорошо соблюдаются при $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$. Ввиду

(1.15) величина $\tilde{\lambda}$ растет с ростом концентрации мономеров от значения $\tilde{\lambda} \sim 0.1$ при $ККМ_1$ (при значении $\tilde{\alpha} = 0.1$) до больших значений $\tilde{\lambda} \gg 1$ (при $\tilde{\alpha} \gg 1$), так что отношение $(1 + \tilde{\lambda})/\tilde{\alpha}$ при брутто-концентрациях вблизи $ККМ_1$ оказывается порядка 10, а при концентрациях заметно больших $ККМ_1$ – порядка $\Delta\tilde{n}_s^2/2\tilde{n}_s \sim 1$. Поскольку для мицелл неравенство $\tilde{n}_s \gg 1$ всегда выполнено с большим запасом, то в показателях экспонент в правых частях выражений (3.5) и (3.6) роль слагаемого $\tilde{\eta}_s$ по сравнению с $\tilde{n}_s$ мала, и в дальнейшем будем пренебрегать этим слагаемым по сравнению с $\tilde{n}_s$ в показателях экспонент в (3.5) и (3.6). Слагаемое $(1 + \tilde{\lambda})/\tilde{\alpha}$ в этих показателях следует сохранять при брутто-концентрациях вблизи $ККМ_1$. С учетом сказанного о поведении величин $\tilde{\lambda}$ и $(1 + \tilde{\lambda})/\tilde{\alpha}$ множитель $1 + \tilde{\lambda}\ \exp\left[-\left(1 + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}} - 2\tilde{\eta}_s\right)\frac{\delta c_1}{\tilde{c}_1}\right]$ в (3.7) может быть заменен на $1 + \tilde{\lambda}$. Действительно, хотя вблизи $ККМ_1$ абсолютная величина показателя экспоненты в этом множителе может быть, несмотря на $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$, заметной по сравнению с 1, однако, тогда сам множитель $\tilde{\lambda}$ перед экспонентой будет много меньше 1. По мере же возрастания брутто-концентрации над $ККМ_1$, когда $\tilde{\lambda}$ начинает быстро расти, абсолютная величина показателя экспоненты будет при $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$ делаться малой по сравнению с 1, а сама экспонента будет приближаться к 1. В итоге указанная замена справедлива как вблизи $ККМ_1$, так и выше $ККМ_1$. При $\tilde{n}_c \gg 1$ (пусть даже и с небольшим запасом) в показателе экспоненты, стоящей вторым множителем в (3.7), роль разности $\Delta\tilde{n}_s^2/2\tilde{n}_s - \Delta\tilde{n}_c^2/3\tilde{n}_c$ по сравнению с $\tilde{n}_c$ мала, и эта разностью можно пренебречь. Однако, поскольку $\tilde{n}_c$ может быть порядка 10, то роль слагаемого $|\tilde{\eta}_c| + 1$ в (3.7) может быть заметной. Поэтому в дальнейшем мы будем сохранять $|\tilde{\eta}_c| + 1$ в слагаемых с главными членами порядка $\tilde{n}_c$.

Подставляя (3.5)–(3.7) с учетом сказанного выше в подынтегральную функцию в (1.6), удерживая лишь первые два члена быстро сходящихся рядов в (3.5) и (3.6), после интегрирования получаем

$$t = \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{n}_s(\tilde{n}_c + 1 + |\tilde{\eta}_c|)\tilde{J}'}\tilde{c}_1 e^{-(\tilde{n}_c+1+|\tilde{\eta}_c|)\frac{\delta c_1^{(u)}(t)}{\tilde{c}_1}} \times$$
$$\times\left[1 - e^{-(\tilde{n}_c+1+|\tilde{\eta}_c|)\frac{\delta c_1^{(u)}(0)-\delta c_1^{(u)}(t)}{\tilde{c}_1}} + \right.$$
$$+\frac{(\tilde{n}_c+1+|\tilde{\eta}_c|)}{\tilde{n}_s+\tilde{n}_c+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}}e^{-\left(\tilde{n}_s+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(u)}(t)}{\tilde{c}_1}} \times \tag{3.8}$$
$$\left.\times\left(1 - e^{-\left(\tilde{n}_c+\tilde{n}_s+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(u)}(0)-\delta c_1^{(u)}(t)}{\tilde{c}_1}}\right)\right] \quad (0 \le t \le t_0^{(u)}),$$

$$t = \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{n}_s\left(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\tilde{J}'}\tilde{c}_1 e^{\left(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(b)}(t)}{\tilde{c}_1}} \times$$
$$\times\left[1 - e^{\left(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(b)}(0)-\delta c_1^{(b)}(t)}{\tilde{c}_1}} + \right.$$
$$+\frac{\tilde{n}_s-\tilde{n}_c+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}}{\left(2\tilde{n}_s-\tilde{n}_c+2\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)}e^{\left(\tilde{n}_s+\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(b)}(t)}{\tilde{c}_1}} \times \tag{3.9}$$
$$\left.\times\left(1 - e^{\left(2\tilde{n}_s-\tilde{n}_c+2\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(b)}(0)-\delta c_1^{(b)}(t)}{\tilde{c}_1}}\right)\right] \quad (0 \le t \le t_0^{(b)}),$$

где мы пренебрегли $1 + \tilde{\eta}_c$ по сравнению с $\tilde{n}_s$. Указанному в (3.8) и (3.9) ограничению сверху на изменение времени t как раз и обязана быстрая сходимость рядов в (3.5) и (3.6).

Из формулы (3.8) видно, что влияние начального значения $\delta c_1^{(u)}(0)$ на релаксацию при $\delta c_1^{(u)}(t) > 0$ будет мало тогда, когда выполнено условие

$$e^{-(\tilde{n}_c+1+|\tilde{\eta}_c|)\frac{\delta c_1^{(u)}(0)-\delta c_1^{(u)}(t)}{\tilde{c}_1}} \ll 1. \tag{3.10}$$

При $t \approx t_0^{(u)}$ условие (3.10) с учетом (2.8) с запасом сводится к неравенству $\exp\left(-\tilde{n}_c\frac{\beta_u - 1/2}{\tilde{n}_s}\right) \ll 1$, которое выполнено при

$$\beta_u > 2\frac{\tilde{n}_s}{\tilde{n}_c} + \frac{1}{2}. \qquad (3.11)$$

Аналогично, из формулы (3.9) видно, что влияние начального значения $\delta c_1^{(b)}(0)$ на релаксацию при $\delta c_1^{(b)}(t) < 0$ будет мало тогда, когда выполнено условие

$$e^{\left(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\delta c_1^{(b)}(0) - \delta c_1^{(b)}(t)}{\tilde{c}_1}} \ll 1. \qquad (3.12)$$

При $t \approx t_0^{(b)}$ условие (3.12) с учетом (2.9) сводится к неравенству $\exp\left[-\left(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\frac{\beta_b - 1/2}{\tilde{n}_s}\right] \ll 1$, которое выполнено при

$$\beta_b > 2\frac{\tilde{n}_s}{\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + (1+\tilde{\lambda})/\tilde{\alpha}} + \frac{1}{2}. \qquad (3.13)$$

При $t < t_0^{(u)}$ и $t < t_0^{(b)}$ неравенства (3.11) и (3.13) были бы естественно еще сильнее.

При разумной оценке $\tilde{n}_s/\tilde{n}_c \approx 3$ неравенство (3.11) соблюдается уже при $\beta_u \simeq 6.5$, а неравенство (3.13) при брутто-концентрациях заметно выше KKM_1 выполнено уже при $\beta_b \simeq 3.5$, а при брутто-концентрациях вблизи KKM_1 – уже при $\beta_b \simeq 2.5$. Как видно из (2.8), (2.9) и $\tilde{n}_s \simeq 10^2$, при таких β_u и β_b неравенство $|\delta c_1|/\tilde{c}_1 \ll 1$, требовавшееся для аналитического нахождения интеграла в (1.6), будет с запасом выполнено во всей области интегрирования. Так как согласно (2.10), (2.11) и (1.12) справедливо $|\delta c_M^{(u)}|/\tilde{c}_M < \beta_u(1+\tilde{\lambda})/\tilde{\alpha}\tilde{n}_s$ и $|\delta c_M^{(b)}|/\tilde{c}_M < \beta_b(1+\tilde{\lambda})/\tilde{\alpha}\tilde{n}_s$, и поскольку даже и вблизи KKM_1 имеет место $(1+\tilde{\lambda})/\tilde{\alpha} < 10$, то при указанных выше оценках $\beta_u \simeq 6.5$, $\beta_b \simeq 2.5$ и $\tilde{n}_s \simeq 10^2$ будет выполнено также и неравенство $|\delta c_M|/\tilde{c}_M < 1/2$ в (3.1а) (при $\beta_u \simeq 6.5$ оно выполнено на пределе). В итоге будут выполнены все неравенства в (3.1а).

Роль третьих вкладов в квадратных скобках в (3.8) и (3.9), обязанных второму члену рядов в (3.5) и (3.6), наиболее велика, как видно из (2.8) и (2.9), при $t \approx t_0^{(u)}$ и $t \approx t_0^{(b)}$. Однако, даже и тогда с учетом (2.7) при оценке $\tilde{n}_s/\tilde{n}_c \approx 3$ находим, что поправка от третьего вклада в (3.8) относительно главного вклада с достаточной точностью оценивается как

$$\frac{\tilde{n}_c}{\tilde{n}_s + \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}} e^{-\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s}\right)} < 0.15, \qquad (3.14)$$

а в (3.9) оценивается как

$$\frac{\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}}{2\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + 2\frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}} e^{-\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s}\right)} < 0.25. \qquad (3.15)$$

Таким образом, роль этих вкладов не велика. При $t < t_0^{(u)}$ и $t < t_0^{(b)}$ роль этих вкладов становится ещё меньше.

4. ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Разрешая (3.8) и (3.9) относительно $c_1^{(u)}(t)$ и $c_1^{(b)}(t)$ при $0 \le t < t_0^{(u)}$ и $0 \le t < t_0^{(b)}$, когда третьими вкладами в квадратных скобках (3.8) и (3.9) можно пренебречь, с учетом первого из равенств (3.2) с достаточной точностью находим следующие степенные аппроксимации концентрации мономеров в главном приближении:

$$c_1^{(u)}(t) = \tilde{c}_1[t/t_r^{(u)} + (\tilde{c}_1/c_1^{(u)}(0))^{\tilde{n}_c + 1 + |\tilde{\eta}_c|}]^{-\frac{1}{\tilde{n}_c + 1 + |\tilde{\eta}_c|}} \qquad (4.1)$$

$$(0 \le t < t_0^{(u)}),$$

$$c_1^{(b)}(t) = \tilde{c}_1\left[t/t_r^{(b)} + (c_1^{(b)}(0)/\tilde{c}_1)^{\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}}\right]^{-\frac{1}{\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}}} \qquad (4.2)$$

$$(0 \le t < t_0^{(b)}),$$

где величины $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ определяются как

$$t_r^{(u)} \equiv \frac{(1+\tilde{\lambda})\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s(\tilde{n}_c + 1 + |\tilde{\eta}_c|)\tilde{J}'}, \qquad (4.3)$$

$$t_r^{(b)} \equiv \frac{(1+\tilde{\lambda})\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s\left(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c + \frac{1+\tilde{\lambda}}{\tilde{\alpha}}\right)\tilde{J}'}. \qquad (4.4)$$

Имея в отличие от (1.9) степенной (а не экспоненциальный) вид зависимости от времени, формулы (4.1) и (4.2) оправдывают название стадии, на которой они применимы, как степенной стадии медленной релаксации. При этом величины $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$

имеют смысл характерных времен степенной стадии релаксации. Заметим, что на этой стадии как раз и происходит существенное изменение количества ПАВ в мицеллах, обусловленное в первую очередь изменением их концентрации c_M (на заключительной экспоненциальной стадии мицеллообразования это изменение уже ничтожно мало).

Сравним характерные времена $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ степенной релаксации с характерным временем t_r экспоненциальной релаксации. С учетом (1.17) при $\tilde{n}_s \gg |\eta_s|$ и (1.15) из (4.3) и (4.4) находим

$$t_r^{(u)} = \frac{\tilde{n}_s\left(1+\frac{1}{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s}+\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s^2}\right)}{\tilde{n}_c\left(1+\frac{1+|\tilde{\eta}_c|}{\tilde{n}_c}\right)}t_r, \qquad (4.5)$$

$$t_r^{(b)} = \frac{\tilde{n}_s\left(1+\frac{1}{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s}+\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s^2}\right)}{(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c)\left(1+\frac{1}{\tilde{\alpha}(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c)}+\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c)}\right)}t_r. \qquad (4.6)$$

Формулы (4.5) и (4.6) показывают, что характерные времена степенной стадии всегда больше характерного времени экспоненциальной стадии. Особенно это заметно для времени $t_r^{(u)}$. Определив времена t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ из эксперимента, мы получаем возможность независимого нахождения чисел агрегации $\tilde{n}_c$, $\tilde{n}_s$ и экстремумов работы агрегации $\tilde{W}_c$ и $\tilde{W}_s$.

Исследуем зависимость характерных времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ медленной релаксации от финальной концентрации $\tilde{c}_1$ мономеров ПАВ в растворе. Заметим, что соотношения (1.17), (4.3) и (4.4) для времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$, в согласии с уже отмечавшимся в начале раздела 2, будут справедливы не только выше, но даже и чуть ниже KKM_1, до тех пор, пока потенциальная яма и потенциальный горб работы агрегации разнесены на оси чисел агрегации, и представления о прямом и обратном потоках молекулярных агрегатов справедливы. Во всем диапазоне брутто-концентраций раствора от концентраций чуть ниже KKM_1 до KKM_2 обычно справедливы неравенства $|\tilde{\eta}_s|/\tilde{n}_s \ll 1$, $\Delta\tilde{n}_s^2/2\tilde{n}_s^2 \ll 1$, $(1 + |\tilde{\eta}_c|)/\tilde{n}_c \ll 1$. Тогда из (1.17), (4.5) и (4.6) имеем чуть ниже KKM_1 и до KKM_2 следующие упрощенные выражения

$$t_r \simeq \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s\tilde{J}'}\frac{1+\frac{\tilde{\alpha}}{2}\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s}}{\tilde{n}_s+\tilde{\alpha}^{-1}}, \qquad (4.7)$$

$$t_r^{(u)} \simeq \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s\tilde{n}_c\tilde{J}'}\left(1+\frac{\tilde{\alpha}}{2}\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s}\right), \qquad (4.8)$$

$$t_r^{(b)} \simeq \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{n}_s\tilde{J}'}\frac{\left(1+\frac{\tilde{\alpha}}{2}\frac{\Delta\tilde{n}_s^2}{\tilde{n}_s}\right)}{(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c+\tilde{\alpha}^{-1})}. \qquad (4.9)$$

Согласно (1.16) и (1.2) зависимость величин $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{J}'$ от $\tilde{c}_1$ проявляется наиболее остро посредством экспоненты $\exp(-\tilde{W}_s)$ и $\exp(-\tilde{W}_c)$ соответственно. Получив из (3.1) формулы $\partial\tilde{W}_s/\partial\tilde{c}_1 = -(\tilde{n}_s-1)/\tilde{c}_1$, $\partial\tilde{W}_c/\partial\tilde{c}_1 = -(\tilde{n}_c-1)/\tilde{c}_1$, имеем тогда из (1.16) и (1.2) соотношения

$$\partial\tilde{\alpha}/\partial\ln\tilde{c}_1 \simeq \tilde{\alpha}\tilde{n}_s, \quad \partial\ln\tilde{J}'/\partial\ln\tilde{c}_1 \simeq \tilde{n}_c. \qquad (4.10)$$

Логарифмируя (4.7)–(4.9) и дифференцируя по $\ln\tilde{c}_1$, учитывая зависимость от $\tilde{c}_1$ лишь у наиболее чувствительных к $\tilde{c}_1$ величин $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{J}'$ и используя (4.10), получим

$$\frac{d\ln t_r}{d\ln\tilde{c}_1} \simeq -\tilde{n}_c + \frac{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s+\tilde{\alpha}\Delta\tilde{n}_s^2} + \frac{\tilde{n}_s}{1+\tilde{\alpha}\tilde{n}_s}, \qquad (4.11)$$

$$\frac{d\ln t_r^{(u)}}{d\ln\tilde{c}_1} \simeq -\tilde{n}_c + \frac{\tilde{\alpha}\tilde{n}_s\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s+\tilde{\alpha}\Delta\tilde{n}_s^2}, \qquad (4.12)$$

$$\frac{d\ln t_r^{(b)}}{d\ln\tilde{c}_1} \simeq -\tilde{n}_c + \frac{\tilde{\alpha}n_s\Delta\tilde{n}_s^2}{2\tilde{n}_s+\tilde{\alpha}\Delta\tilde{n}_s^2} + \frac{\tilde{n}_s}{1+\tilde{\alpha}(\tilde{n}_s-\tilde{n}_c)}. \qquad (4.13)$$

Формулы (4.11)–(4.13) справедливы как чуть ниже, так и выше KKM_1, но до KKM_2. При брутто концентрациях заметно выше KKM_1, когда $\tilde{\alpha}\Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s \gg 1$ и, как следствие, $\tilde{\alpha} \gg 1$, в правых частях (4.11)–(4.13) сумма первого и второго слагаемых стремится к разности $\tilde{n}_s - \tilde{n}_c$, тогда как последними слагаемыми можно пренебречь. Таким образом, заметно выше KKM_1 из (4.11)–(4.13) вытекает одинаковый простой степенной закон зависимости времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ от финальной равновесной концентрации $\tilde{c}_1$ мономеров ПАВ:

$$t_r \propto t_r^{(u)} \propto t_r^b \propto \tilde{c}_1^{\tilde{n}_s-\tilde{n}_c} \quad (\tilde{\alpha}\Delta\tilde{n}_s^2/\tilde{n}_s \gg 1). \qquad (4.14)$$

Этот закон справедлив вплоть до $ККМ_2$.

Так как всегда $\tilde{n}_s > \tilde{n}_c$ (минимум работы образования достигается при бóльших числах агрегации, чем максимум), то из формулы (4.14) следует, что с уменьшением финальной концентрации мономеров ПАВ в области брутто-концентраций заметно выше $ККМ_1$ времена t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ монотонно убывают. Как видно из (4.11)–(4.13), это убывание может нарушаться вблизи и ниже $ККМ_1$.

Приравнивая правые части (4.11)–(4.13) нулю, найдем уравнения для экстремумов зависимости времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ от брутто-концентрации ПАВ. Учитывая сильные неравенства $\Delta\tilde{n}_s^2 \ll \tilde{n}_s\tilde{n}_c$ и $\Delta\tilde{n}_s^2 \ll \tilde{n}_c(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c)$ (последнее неравенство выполнено на нижней границе доступных теории значений брутто-концентрации ПАВ возможно на пределе), имеем

$$\alpha_r^2\Delta\tilde{n}_s^2(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c) - 2\alpha_r\tilde{n}_s\tilde{n}_c + 2(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c) = 0, \quad (4.15)$$

$$\alpha_{ru}\Delta\tilde{n}_s^2(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c) - 2\tilde{n}_s\tilde{n}_c = 0, \quad (4.16)$$

$$\alpha_{rb}^2\Delta\tilde{n}_s^2(\tilde{n}_s - \tilde{n}_c) - 2\alpha_{rb}\tilde{n}_s\tilde{n}_c + 2\tilde{n}_s = 0, \quad (4.17)$$

где введены обозначения α_r, α_{ru} и α_{rb} для значений величины $\tilde{\alpha}$, при которых достигаются экстремумы t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ соответственно. В малой окрестности значений брутто-концентрации ПАВ вблизи $ККМ_1$ с достаточной точностью можно считать финальную концентрацию мономеров ПАВ $\tilde{c}_1$ в растворе совпадающей со своим значением c_{1m} при $ККМ_1$. Тогда в уравнениях (4.15)–(4.17) можно положить величины $\tilde{n}_s$, $\tilde{n}_c$ и $\Delta\tilde{n}_s$ равными их значениям n_{sm}, n_{cm} и Δn_{sm} при $ККМ_1$. Это позволяет легко решить эти уравнения относительно α_r, α_{ru} и α_{rb}. Видим из (4.15)–(4.17), что вблизи $ККМ_1$ уравнения (4.15) и (4.17) могут иметь по два вещественных корня $\alpha_r^{\max}$, $\alpha_r^{\min}$ и $\alpha_{rb}^{\max}$, $\alpha_{rb}^{\min}$, а уравнение (4.16) – один корень $\alpha_{ru}^{\min}$ (верхние индексы показывают тип экстремума соответствующего характерного времени, который достигается при указанных значениях величины $\tilde{\alpha}$). Из (4.15) и (4.17) следует, что вещественные корни $\alpha_r^{\max}$ и $\alpha_r^{\min}$ существуют при выполнении условия $n_{sm}^2 n_{cm}^2 \geq 2\Delta n_{sm}^2(n_{sm} - n_{cm})^2$, а корни $\alpha_{rb}^{\max}$ и $\alpha_{rb}^{\min}$ – при выполнении более сильного условия $n_{sm}n_{cm}^2 \geq 2\Delta n_{sm}^2(n_{sm} - n_{cm})$. Как следует из (4.16), минимум времени $t_r^{(u)}$ при

$$\alpha_{ru}^{\min} = \frac{2}{\Delta n_{sm}^2(1/n_{cm} - 1/n_{sm})} \quad (4.18)$$

существует вблизи $ККМ_1$ без каких-либо условий. При выполнении сильного неравенства

$$\frac{2\Delta n_{sm}^2(n_{sm} - n_{cm})}{n_{sm}n_{cm}^2} \ll 1 \quad (4.19)$$

из (4.15) и (4.17) приближенно находим следующие простые выражения для $\alpha_r^{\max}$, $\alpha_r^{\min}$ и $\alpha_{rb}^{\max}$, $\alpha_{rb}^{\min}$:

$$\alpha_r^{\max} \simeq \frac{1}{n_{cm}} - \frac{1}{n_{sm}},$$
$$\alpha_r^{\min} \simeq \frac{2}{\Delta n_{sm}^2(1/n_{cm} - 1/n_{sm})}, \quad \alpha_r^{\max} < \alpha_r^{\min}, \quad (4.20)$$

$$\alpha_{rb}^{\max} \simeq \frac{1}{n_{cm}}, \quad \alpha_{rb}^{\min} \simeq \frac{2}{\Delta n_{sm}^2(1/n_{cm} - 1/n_{sm})}, \quad (4.21)$$
$$\alpha_{rb}^{\max} < \alpha_{rb}^{\min}.$$

Видим из (4.18), (4.20) и (4.21), что минимумы характерных времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ приближенно совпадают при выполнении (4.19). При разумных оценках $n_{sm} = 10^2$, $n_{sm}/n_{cm} = 3$ и $\Delta n_{sm}/\Delta n_{sm} = 0.1$ [10] сильное неравенство (4.19) выполнено, и из (4.18), (4.20) и (4.21) получаем $\alpha_r^{\max} = 0.02$, $\alpha_{rb}^{\max} = 0.03$, $\alpha_r^{\min} \simeq \alpha_{rb}^{\min} \simeq \alpha_{ru}^{\min} = 1$. Так как $ККМ_1$ соответствует значение $\tilde{\alpha}_m = 0.1$, то найденные значения $\alpha_r^{\max} = 0.02$, $\alpha_{rb}^{\max} = 0.03$ лежат чуть ниже $ККМ_1$, в области, где рассмотренная выше аналитическая теория может быть еще применена, хотя, возможно, и на пределе.

Отметим, что наличие максимума и минимума у характерного времени t_r в зависимости от брутто-концентрации ПАВ в растворе в окрестности $ККМ_1$ было предсказано уже довольно давно из несколько других соображений в [3] (поскольку в [3] обсуждалось обратное время экспоненциальной релаксации, то там речь шла о минимуме и максимуме у t_r^{-1}). Однако ни формулы для положений максимумов и минимумов характерных времен медленной релаксации, ни сами выражения для максимальных и минимальных значений этих времен ранее не рассматривались.

Простые формулы (4.18), (4.20) и (4.21) позволяют по экспериментальным данным о характерных временах медленной релаксации надежно определять такие важные параметры теории, как

n_{cm}, n_{sm} и Δn_{sm}. В совокупности с (4.14) они позволяют также проверять самосогласованность экспериментальных данных и термодинамических моделей мицелл.

5. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ КАПЕЛЬНОЙ И КВАЗИКАПЕЛЬНОЙ МОДЕЛЕЙ

Проиллюстрируем общие формулы, полученные в предыдущих разделах безотносительно к термодинамической модели мицеллы, прямыми численными расчетами медленной релаксации по уравнениям (1.5) и (1.6) при задании величин W_c, W_s, n_c, n_s, Δn_c, Δn_s и j_c^+ как функций от c_1 с помощью капельной [6, 8] и квазикапельной [6, 9] моделей работы образования сферического агрегата ПАВ. В капельной модели молекулярных агрегатов ПАВ зависимость работы агрегации от числа агрегации n при $n \gg 1$ имеет вид [6, 8]:

$$W_n^{(d)} = \\ = b_1 n^{4/3} - \left[\ln(c_1/c_{10}^{(d)}) + \frac{4}{3}(2b_1b_3)^{1/2}\right]n + b_3 n^{2/3}. \quad (5.1)$$

Аналогично, в квазикапельной модели молекулярных агрегатов ПАВ имеем при $n \gg 1$ [6, 9]:

$$W_n^{(q)} = a_1 n^2 - a_3 n^{3/2} - \left[\ln(c_1/c_{10}^{(q)}) - \frac{9a_3^2}{32a_1}\right]n. \quad (5.2)$$

Здесь и в дальнейшем верхние индексы (d) и (q) будут указывать на капельную и квазикапельную модель соответственно. Параметры моделей b_1, b_3, $c_{10}^{(d)}$, a_1, a_3 и $c_{10}^{(q)}$ положительны и не зависят от n и c_1. Выявленный же в [6, 8, 9] физический смысл этих параметров, позволяющий найти их лишь весьма приближенно по имеющимся пока в литературе грубым количественным сведениям о мицеллообразовании, не будет важен ниже. Заметим, что параметр c_{10} в обеих моделях представляет собой концентрации мономеров, соответствующие возникновению горба и ямы у работы W_n.

Как показано в [10], параметры b_1, b_3, $c_{10}^{(d)}$, a_1, a_3 и $c_{10}^{(q)}$ могут быть выражены через определенные при KKM_1 положение и полуширину потенциальной ямы работы агрегации, а также минимум работы агрегации. Были взяты следующие значения этих величин, доступных для экспериментального определения, одинаковые для обеих моделей:

$$n_{sm}^{(d)} = n_{sm}^{(q)} = 70, \quad \Delta n_{sm}^{(d)} = \Delta n_{sm}^{(q)} = 10, \\ W_{sm}^{(d)} = W_{sm}^{(q)} = 9.4 \quad (5.3)$$

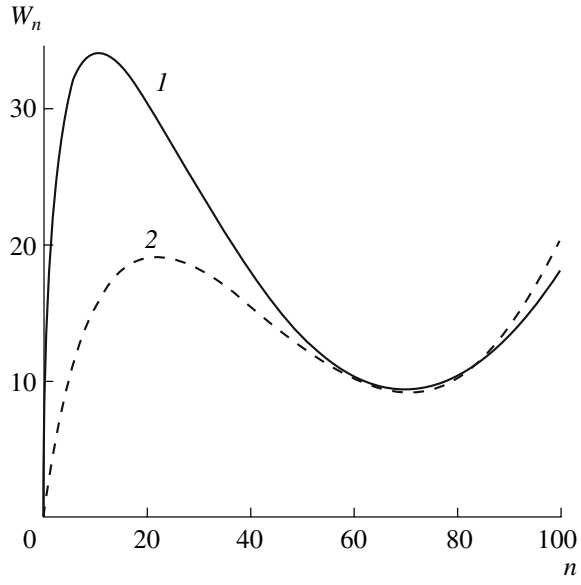


Рис. 1. Зависимость работы агрегации W_n от числа агрегации n для капельной (*1*) и квазикапельной (*2*) моделей при KKM_1.

(дополнительный нижний индекс m как и ранее указывает, что значения определены при KKM_1). При таких значениях величин $n_{sm}^{(d)}$, $n_{sm}^{(q)}$, $\Delta n_{sm}^{(d)}$, $\Delta n_{sm}^{(q)}$, $W_{sm}^{(d)}$, $W_{sm}^{(q)}$ параметры самих моделей оказываются следующими:

$$b_1 = 1.6255,\ b_3 = 29.256,\ c_{10}^{(d)} = 4.2483 \times 10^{14}\ \text{см}^{-3}, \quad (5.4)$$

$$a_1 = 0.0457,\ a_3 = 0.79656,\ c_{10}^{(q)} = 3.7956 \times 10^{21}\ \text{см}^{-3}, \quad (5.5)$$

а максимумы работы агрегации $W_n^{(d)}$ и $W_n^{(q)}$ при значении концентрации мономеров ПАВ, отвечающем KKM_1, равны $W_{cm}^{(d)} = 34.2$ ($n_{cm}^{(d)} = 10.4$), $W_{cm}^{(q)} = 19.1$ ($n_{cm}^{(q)} = 22.1$). Зависимость работы агрегации W_n от числа агрегации n для капельной и квазикапельной моделей при указанных выше значениях (5.4) и (5.5) параметров и при $c_1/c_{10} = c_{1m}/c_{10}$ изображена на рис. 1.

Из [8] известно, что поглощательная интенсивность $j_c^{+(d)}$ критического молекулярного агрегата в капельной модели линейно зависит от концентрации мономеров c_1 и от площади агрегата при $n = n_c$: $j_c^{+(d)} = \tilde{j}_c^{+(d)} \dfrac{c_1}{\tilde{c}_1} \dfrac{n_c^{2/3}}{\tilde{n}_c^{2/3}}$. В квазикапельной модели зависимости $j_c^{+(q)}$ от площади агрегата нет [9]: $j_c^{+(q)} = \tilde{j}_c^{+(q)} \dfrac{c_1}{\tilde{c}_1}$. Естественно брать время t при расчетах по формуле (1.6) в капельной и квазикапель-

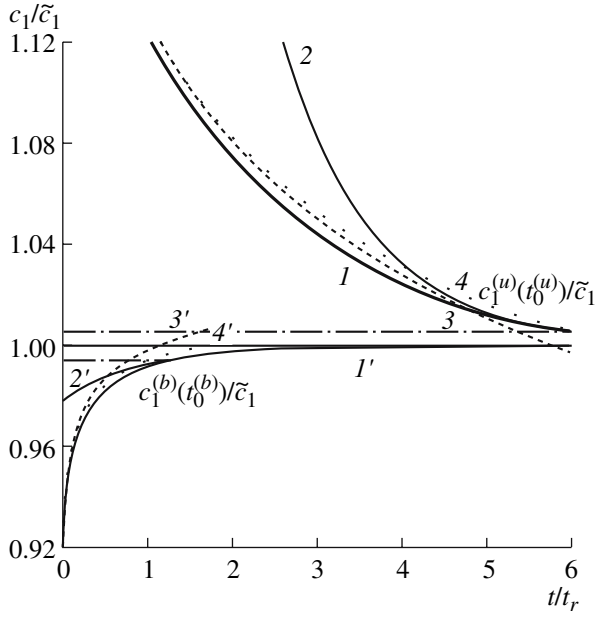


Рис. 2. Зависимости концентрации мономеров $c_1/\tilde{c}_1$ от времени t/t_r для капельной модели. Пояснения в тексте.

ной моделях в единицах $1/\tilde{j}_c^{+(d)}$ и $1/\tilde{j}_c^{+(q)}$ соответственно. Сами величины $\tilde{j}_c^{+(d)}$ и $\tilde{j}_c^{+(q)}$ теоретически рассчитать трудно, но, как видно из формул (1.10) и (1.2), обратные величины $1/\tilde{j}_c^{+(d)}$ и $1/\tilde{j}_c^{+(q)}$ входят

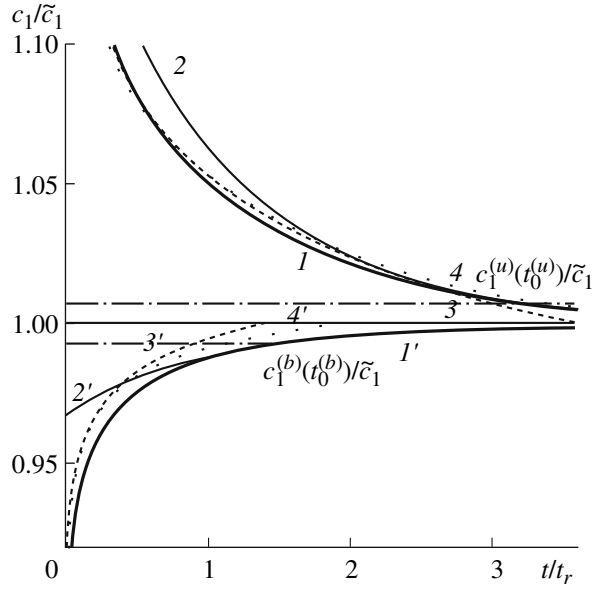


Рис. 3. Зависимости концентрации мономеров $c_1/\tilde{c}_1$ от времени t/t_r для квазикапельной модели. Пояснения в тексте.

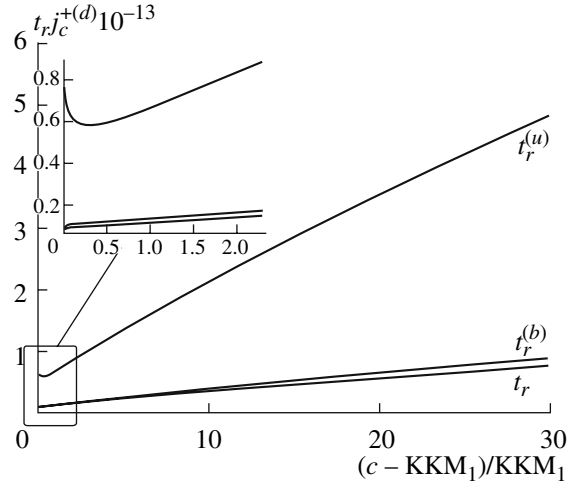


Рис. 4. Зависимости характерных времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ от брутто-концентрации $(c - \mathrm{KKM}_1)/\mathrm{KKM}_1$ для капельной модели.

как множители в выражение для характерного времени t_r. Поэтому для наглядности удобно в дальнейшем выражать различные моменты времени в процессе релаксации в единицах t_r.

На рис. 2 и 3 изображены зависимости от времени концентрации мономеров ПАВ в мицеллярном растворе для капельной и квазикапельной моделей при значениях (5.4) и (5.5) параметров моделей, начальных условиях, задаваемых как $\beta_u = 17.9$ ($\left|\delta c_1^{(u)}(0)\right|/\tilde{c}_1 = 0.25$), $\beta_b = 7.16$ ($\left|\delta c_1^{(b)}(0)\right|/\tilde{c}_1 = 0.1$), и брутто-концентрации $c = 2\mathrm{KKM}_1$. Начальные условия выбраны так, чтобы уменьшить их влияние в согласии с неравенствами (3.11) и (3.13). Подробнее влияние начальных условий будет рассмотрено при обсуждении рис. 7.

Сплошными жирными линиями *1* и *1'* на рис. 2 и 3 изображены зависимости $c_1^{(u)}(t/t_r)/\tilde{c}_1$ и $c_1^{(b)}(t/t_r)/\tilde{c}_1$, вычисленные с помощью уравнений (1.5), (1.6) и соотношений (1.10) и (1.2). Тонкими сплошными линиями *2* и *2'* показаны экспоненциальные аппроксимации (1.9) концентрации мономеров при $\delta c_1^{(u)}(0) > 0$ и $\delta c_1^{(b)}(0) < 0$ соответственно, в которых предэкспоненциальные множители и характерное время экспоненциального затухания t_r найдены по финальным частям кривых *1* и *1'* при $c_1^{(u)}(t/t_r)/\tilde{c}_1 \longrightarrow 1$ и $c_1^{(b)}(t/t_r)/\tilde{c}_1 \longrightarrow 1$. Пунктирные линии *3* и *3'* показывают степенные аппроксимации концентрации мономеров в главном приближении, рассчитанные по формулам (4.1) и (4.2); точечными линиями *4* и *4'* изображены кривые, построенные по более точным формулам (3.8) и (3.9). Тонкой сплошной горизонтальной линией изображено фи-

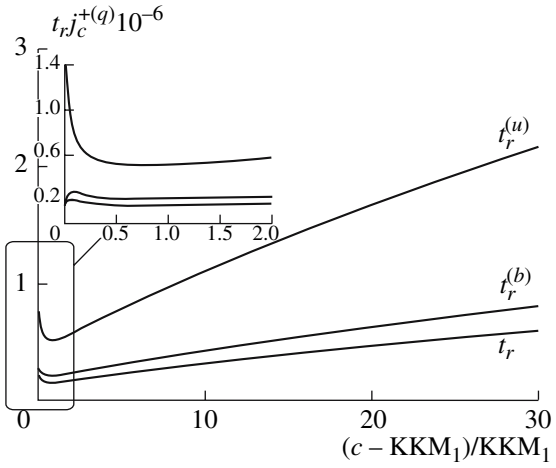


Рис. 5. Зависимости характерных времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ от брутто-концентрации $(c - \mathrm{KKM}_1)/\mathrm{KKM}_1$ для квазикапельной модели.

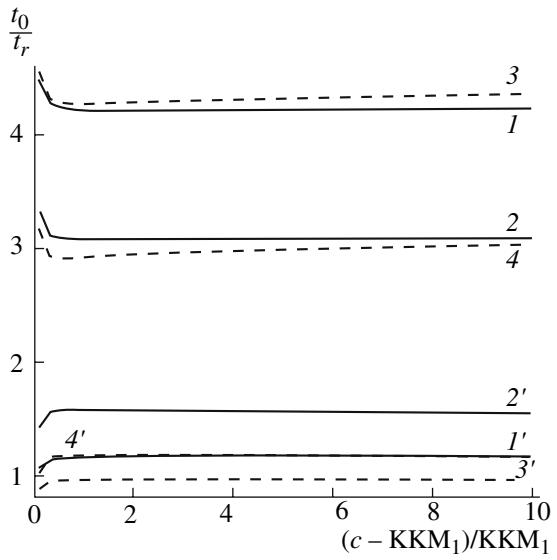


Рис. 6. Зависимости отношений $t_0^{(u)}/t_r$ и $t_0^{(b)}/t_r$ на степенной стадии релаксации от брутто-концентрации $(c - \mathrm{KKM}_1)/\mathrm{KKM}_1$ для капельной и квазикапельной моделей. Пояснения в тексте.

нальное значение концентрации мономеров. Двумя тонкими штрих-пунктирными линиями изображены значения $c_1^{(u)}(t_0^{(u)})/\tilde{c}_1$ и $c_1^{(b)}(t_0^{(b)})/\tilde{c}_1$, достигаемые согласно условиям (2.7) при выходе на экспоненциальную стадию релаксации.

Как видно, из рис. 2 и 3, даже формулы (4.1) и (4.2) главного приближения хорошо аппроксимируют расчетные кривые *1* и *1′* для капельной и квазикапельной моделей. Сравнение кривых *4* и *4*' с кривыми *1* и *1′*, показывает, что времена $t_0^{(u)}$ и $t_0^{(b)}$, определенные по этим кривым, немного сдвинуты, причем сдвиг больше для $t_0^{(b)}$. Это объясняется тем, что при выводе формул (3.8) и (3.9) мы использовали точные начальные значения $\delta c_1^{(u)}(0)$ и $\delta c_1^{(b)}(0)$. Но при $\delta c_1 = \delta c_1^{(u)}(0)$ и $\delta c_1 = \delta c_1^{(b)}(0)$ погрешность соотношений (3.5)–(3.7) как раз наибольшая. Заметим, что при релаксации сверху в капельной модели каждое следующее приближение лучше описывает кривизну кривой *1*, но и отклонение от этой кривой увеличивается. Это связано с недостаточно хорошим приближением в капельной модели в первой из формул (3.1) и, соответственно, в (3.7) и (3.8), так как величина $\tilde{n}_c$ при взятых значениях параметров равна 10.

Теперь обратимся к изображенным на рис. 4 и 5 зависимостям характерных времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ от относительной брутто-концентрации $(c - \mathrm{KKM}_1)/\mathrm{KKM}_1$ раствора для капельной и квазикапельной моделей. Эти зависимости, построенные по формулам (1.17), (4.3) и (4.4) с учетом (1.2), (1.14)–(1.16), могут быть найдены экспериментально по разным участкам релаксационных кривых для мицеллярного раствора, снятых при постепенном изменении концентрации раствора. Благодаря этому можно с высокой точностью определить важные параметры теории $\tilde{W}_c$, $\Delta\tilde{n}_c$ и $\tilde{j}_c^+$, причем как функции брутто-концентрации раствора. На кривых

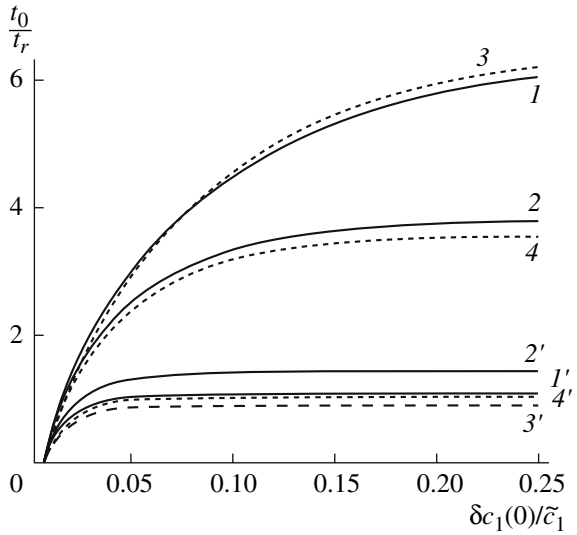


Рис. 7. Зависимости отношений $t_0^{(u)}/t_r$ и $t_0^{(b)}/t_r$ на степенной стадии релаксации от начального значения $|\delta c_1(0)|/\tilde{c}_1$ концентрации мономеров для капельной и квазикапельной моделей. Пояснения в тесте.

на рис. 4 и 5 присутствуют как максимумы, так и минимумы (более выраженные на рис. 5), предсказываемые общим анализом выражений для времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ в конце раздела 4. Так как имеет место приближенное равенство $\tilde{\alpha} \approx (c - \mathrm{KKM}_1)/\mathrm{KKM}_1$, то положения максимумов и минимумов на оси относительной брутто-концентрации можно непосредственно сопоставить со значениями $\alpha_{ru}^{\min}$, $\alpha_r^{\max}$, $\alpha_r^{\min}$, $\alpha_{rb}^{\max}$ и $\alpha_{rb}^{\min}$ по формулам (4.18), (4.20) и (4.21). Видим согласие и для капельной, и для квазикапельной моделей мицелл в отношении $\alpha_{ru}^{\min}$, что и следовало ожидать, поскольку формула (4.18) не требовала дополнительных ограничений на параметры модели. Отсутствие максимумов и минимумов на кривых для t_r и $t_r^{(b)}$ в случае капельной модели и присутствие и максимумов и минимумов на кривых для t_r и $t_r^{(b)}$ в случае квазикапельной модели отражает тот факт, что для квазикапельной модели значение n_{cm} оказывается примерно в 2 больше, чем для капельной модели. Поэтому для капельной модели при выбранных параметрах нарушены условия вещественности $\alpha_r^{\max}$, $\alpha_r^{\min}$ и $\alpha_{rb}^{\max}$, $\alpha_{rb}^{\min}$, и мы видим вместо экстремумов на кривых для t_r и $t_r^{(b)}$ точку перегиба. Для квазикапельной же модели выполнено неравенство (4.19), поэтому максимумы и минимумы на кривых для t_r и $t_r^{(b)}$ хорошо выражены. Изображенное на рис. 4 и 5 поведение времен t_r, $t_r^{(u)}$ и $t_r^{(b)}$ примерно согласуется с экспериментальными данными по времени медленной релаксации, приведенным в [3], причем для квазикапельной модели это согласие заметнее.

На рис. 6 сплошными жирными линиями изображены зависимости $t_0^{(u)}/t_r$ (линия *1* – капельная модель, линия *2* – квазикапельная модель) и $t_0^{(b)}/t_r$ (линия *1'* – капельная модель, линия *2*' – квазикапельная модель) от относительной брутто-концентрации $(c - \mathrm{KKM}_1)/\mathrm{KKM}_1$ раствора, вычисленные с помощью уравнений (1.5), (1.6) и (1.8), соотношений (1.10), (1.2), условий (2.7) и моделей (5.1) и (5.2) с параметрами (5.4) и (5.5). Пунктирные линии на рис. 6 показывают зависимости $t_0^{(u)}/t_r$, построенные по формулам (3.8) (линия *3* – капельная модель, линия *4* – квазикапельная модель) и (3.9) (линия *3*' – капельная модель, линия *4*' – квазикапельная модель) при $t = t_0^{(u)}$ и $t = t_0^{(b)}$. Начальные условия задавались в виде $\left|\delta c_1^{(u)}(0)\right|/\tilde{c}_1 = 0.25$, $\left|\delta c_1^{(b)}(0)\right|/\tilde{c}_1 = 0.2$, чтобы максимально ослабить их влияние. Из рис. 6 видно для обеих моделей мицеллы, что формула (3.8) хорошо предсказывают поведение $t_0^{(u)}/t_r$. Предсказания формулы (3.9) несколько хуже, что обусловлено, по-видимому, тем, что степенная релаксация при $\delta c_1^{(b)}(t) < 0$ происходит заметно быстрее, чем при $\delta c_1^{(u)}(t) > 0$. То, что $t_0^{(b)}/t_r$ сначала растет при брутто-концентрациях вблизи KKM_1 в отличие от величины $t_0^{(u)}/t_r$, которая убывает при этих концентрациях, связано с заметным уменьшением концентрации мицелл при $\delta c_1^{(b)}(t) < 0$ вблизи KKM_1.

Вернемся к вопросу о количественном описании влияния начального возмущения. На рис. 7 сплошными жирными линиями изображены зависимости $t_0^{(u)}/t_r$ (линия *1* – капельная модель, линия *2* – квазикапельная модель) и $t_0^{(b)}/t_r$ (линия *1*' – капельная модель, линия *2*' – квазикапельная модель) от начального условия $\left|\delta c_1(0)\right|/\tilde{c}_1$, вычисленные с помощью уравнений (1.5), (1.6), соотношений (1.10), (1.2), условий (2.7) и моделей (5.1) и (5.2) с параметрами (5.4) и (5.5) при $c = 2\mathrm{KKM}_1$. Пунктирные линии на рис. 7 показывают зависимости $t_0^{(u)}/t_r$ от начального условия, построенные по формулам (3.8) (линия *3* – капельная модель, линия *4* – квазикапельная модель) и (3.9) (линия *3*' – капельная модель, линия *4*' – квазикапельная модель) при $t = t_0^{(u)}$ и $t = t_0^{(b)}$. Как и на рис. 6, видно, что качество формулы (3.8) в предсказании поведения $t_0^{(u)}/t_r$ несколько выше, чем качество формулы (3.9). В то же время, рис. 7 показывает, что при $\delta c_1^{(b)}(t) < 0$ начальным условием можно практически пренебречь в выражении (3.9) уже с малых отклонений при $\delta c_1^{(b)}(0)$. А при $\delta c_1^{(u)}(t) > 0$ в формуле (3.8) это сделать нельзя почти до максимально возможного отклонения $\left|\delta c_1^{(u)}(0)\right|/\tilde{c}_1$.

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. *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. *Kahlweit M., Teubner M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 13. № 1–2. P. 1.

4. *Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 220.

5. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Щёкин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 967.

6. *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.

7. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 2. С. 349.

8. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 5. С. 670.

9. *Гринин А.П., Русанов А.И., Куни Ф.М., Щёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 2. С. 168.

10. *Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 500.