УДК 661.185.1+541.18+536.7

ОБЩИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ С УЧЕТОМ СПЕЦИФИКИ МИЦЕЛЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ

© 2020 г. Ю. А. Ерошкин¹, Л. Ц. Аджемян¹, А. К. Щёкин^{1, *}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г. После доработки 06.05.2020 г. Принята к публикации 12.05.2020 г.

Показано, что при переходе от конечно-разностных уравнений Беккера—Дёринга к дифференциальному кинетическому уравнению для функции распределения агрегатов по числам агрегации величина погрешностей при вычислении времен быстрой релаксации в мицеллярном растворе связана преимущественно с использованием аппроксимации для поведения работы агрегации в окрестности минимума работы. Развитый в работе подход на основе теории возмущений позволяет уже в главном порядке учесть специфику конкретной мицеллярной модели и, в частности, возможную существенную асимметрию работы агрегации в окрестности ее минимума. Полученные в рамках предлагаемого подхода значения ряда характерных времен быстрой релаксации показывают заметное улучшение точности – в смысле близости к "точным" решениям – по сравнению с недавно полученными результатами при всех рассмотренных значениях концентрации. Несомненными преимуществами данного подхода являются его простота в использовании и универсальность, возможность применения как к сферическим прямым и обратным мицеллам, так и к цилиндрическим мицеллам. При этом сложность метода не зависит от явного задания используемой работы агрегации и коэффициента присоединения как функций числа агрегации.

DOI: 10.31857/S0023291220050055

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на существенное развитие аналитического и численного описания процессов мицеллообразования в последнее десятилетие [1–6], в кинетике мицеллообразования остается большое количество нерешенных проблем. Эти проблемы относятся не только к малоисследованной области перехода сферических мицелл в мицеллы другой формы [5, 7–9] и механизмам слияния и распада мицелл [3, 4, 9–12], формированию сеточных структур при высоких концентрациях поверхностно-активного вещества (**ПАВ**) в растворе [6, 13], образованию мицелл в неводных и неполярных растворителях [14, 15], но и к относительно хорошо изученному вопросу о быстрой релаксации мицеллярных растворов [1, 3, 4, 16–24].

Недавно нами [25] была развита общая схема анализа быстрой релаксации в ансамбле сферических агрегатов ПАВ, основанная на сведении системы линеаризованных разностных уравнений Беккера—Дёринга для зависимости от времени концентраций агрегатов с различными числами агрегации к кинетическому дифференциальному уравнению в частных производных первого порядка по времени и произвольного порядка по числу агрегации. В рамках этой схемы была сформулирована теория возмущений для решения построенного кинетического уравнения, в которой первое приближение использует квадратичное представление работы агрегации в окрестности ее минимума и приводит к известному в теории мицеллообразования кинетическому уравнению Анианссона [16]. Последующие приближения в рамках теории [25] учитывали отклонение формы работы образования мицеллы в окрестности потенциальной ямы от квадратичной, а также старшие производные функции распределения агрегатов по числу агрегации. Сравнение результатов расчетов спектра времен быстрой релаксации распределения мицелл по теории возмущений [25] с результатами прямого численного решения системы линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга для капельной [3, 26, 27] и квазикапельной [3, 27, 28] моделей прямых сферических мицелл и звездной модели сферических мицелл диблоксополимеров [29, 30] показало, что наибольшие отклонения для максимального времени релаксации имеют место для модели мицелл с заметной асимметрией потенциальной ямы работы образования, для которой квадратичная аппрок-

 J_n

симация в окрестности минимума заведомо не точна. Заметим, что ранее в близкой по уравнениям теории инкубационной стадии гетерогенной нуклеации было показано, что учет асимметрии работы агрегации в кинетике установления квазистационарного состояния при гетерогенной нуклеации возможен уже на первом шаге теории возмущений [31].

В настоящей работе схема анализа, предложенная в [25], модифицируется так, чтобы ее можно было использовать без привязки к квадратичной аппроксимации работы агрегации в окрестности минимума работы агрегации, причем уже первое приближение давало бы достаточно полный учет специфики работы агрегации для каждой конкретной мицеллярной модели. Как будет видно из представленного анализа, предлагаемый в данной работе подход позволяет существенно повысить точность расчета времен релаксации и универсальность анализа быстрой релаксации в системах с различными типами мицелл и молекулярных агрегатов.

ПЕРЕХОД ОТ РАЗНОСТНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ АГРЕГАТОВ К ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМУ УРАВНЕНИЮ ДЛЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

При молекулярном механизме агрегации и релаксации в замкнутой системе изменения во времени *t* концентрации $c_n(t)$ агрегатов с числом агрегации n (n = 1, 2, ...) описываются разностными уравнениями Беккера–Дёринга [3, 4]:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} = -J_1 - \sum_{n \ge 1} J_n \\ \frac{\partial c_n}{\partial t} = -(J_n - J_{n-1}), \quad n = 2, 3, \dots, \end{cases}$$
(1)

где J_n — поток агрегатов в пространстве чисел агрегации. Совокупность всех концентраций c_n определяет функцию распределения агрегатов по числам агрегации. Как следует из условий детального баланса при агрегативном равновесии, поток J_n может быть представлен в виде

$$J_{1} = \frac{1}{2}a_{1}\left(c_{1}^{2} - \frac{\tilde{c}_{1}^{2}}{\tilde{c}_{2}}c_{2}\right),$$

$$J_{n} = a_{n}\left(c_{1}c_{n} - \frac{\tilde{c}_{1}\tilde{c}_{n}}{\tilde{c}_{n+1}}c_{n+1}\right), \quad n = 2, 3, \dots$$
(2)

Здесь $a_n c_1$ — число мономеров ПАВ, присоединяемых к агрегатам с числом агрегации *n* за единицу времени (a_n — коэффициенты присоединения мономеров),

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_n} \tag{3}$$

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

— равновесная концентрация агрегатов с числом агрегации n, W_n — минимальная работа образования агрегата с числом агрегации n (выраженная в единицах тепловой энергии $k_{\rm B}T$, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура раствора).

Вблизи состояния агрегативного равновесия система кинетических уравнений (1) может быть линеаризована по малым отклонениям концентраций $(c_n(t) - \tilde{c}_n)/\tilde{c}_n \equiv \xi_n \ll 1$ от равновесной концентрации \tilde{c}_n , n = 1, 2, ... В этом случае соотношения (2) для потока J_n принимают вид

$$J_{1} = \frac{1}{2} a_{n} \tilde{c}_{1}^{2} \left(2\xi_{1} - \xi_{2} \right),$$

= $a_{n} \tilde{c}_{1} \tilde{c}_{n} \left[\xi_{1} - (\xi_{n+1} - \xi_{n}) \right], \quad n = 2, 3.$ (4)

Подстановка соотношений (4) в (1) дает систему линейных уравнений, которую удобно записать в переменных $u_n = \xi_n \sqrt{\tilde{c_n}}$:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\hat{A}\mathbf{u}.$$
 (5)

Здесь **u** — *n*-мерный вектор с компонентами $u_1, u_2, ..., u_n, \hat{A}$ — симметричная матрица $n \times n$, собственные значения которой определяют полный спектр времен релаксации к равновесному состоянию, включая сверхбыструю, быструю и медленную релаксацию [4, 22]. Однако прямой расчет по уравнениям (5) требует весьма трудоемких вычислений [18], особенно в случае цилиндрических мицелл [19].

Для аналитического расчета времен релаксации в [25] был предложен подход, при котором *n* рассматривается как непрерывная переменная линеаризованного распределения агрегатов ξ_n , потока J_n , коэффициентов присоединения a_n и работы агрегации W_n . При этом конечные разности в линеаризованных уравнениях (1) и (4) заменяются разложением в ряд Тейлора с учетом высших производных по числу агрегации *n*, а суммирование по *n* преобразуется в интегрирование. В итоге получаем систему из 2-х уравнений для концентрации мономеров ξ_1 и распределения агрегатов ξ_n :

$$\begin{cases} \tilde{c}_1 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = -\int_{n_0}^{\infty} J_n dn \\ \tilde{c}_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = \hat{D}_{-}^{(n)} J_n, \end{cases}$$
(6)

где

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n \Big[\xi_1 - \hat{D}_+^{(n)} \xi_n \Big],$$

$$\hat{D}_-^{(n)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}, \quad \hat{D}_+^{(n)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k}{\partial n^k}.$$
 (7)

нижний предел интегрирования удовлетворяет

условиям
$$n_0 \ge 1$$
 и $\sum_{n=1}^{n_0} J_n \ll \int_{n_0}^{\infty} J_n dn$.

Переходя в (6) от ξ_n к функции $u_n = \xi_n \sqrt{\tilde{c}_n}$ (как в (5)) и учитывая выражение (3), находим

$$\begin{cases} \frac{1}{a_{s}\tilde{c}_{1}}\frac{\partial u_{1}(t)}{\partial t} = -u_{1}(t)\int_{n_{0}}^{\infty} dn\overline{a}_{n}e^{-W_{n}} + \\ +\int_{n_{0}}^{\infty} dnu(n,t)e^{W_{n}/2}\hat{D}_{-}^{(n)}\left(\overline{a}_{n}e^{-W_{n}}\right) \\ \frac{1}{a_{s}\tilde{c}_{1}}\frac{\partial u(n,t)}{\partial t} = u_{1}(t)e^{W_{n}/2}\hat{D}_{-}^{(n)}\left(\overline{a}_{n}e^{-W_{n}}\right) - \hat{H}u(n,t), \end{cases}$$
(8)

где $a_s \equiv a_{n_s}$, $\overline{a}_n = a_n/a_s$, n_s — значение числа агрегации, при котором работа агрегации W_n имеет минимум,

$$\hat{H}_{...} = e^{W_n/2} \hat{D}_{-}^{(n)} \left[\overline{a}_n e^{-W_n} \hat{D}_{+}^{(n)} \left[e^{W_n/2} \dots \right] \right].$$
(9)

Для дальнейшего анализа удобно перейти от переменных *t* и *n* к безразмерным переменным

$$\tau \equiv \frac{a_s \tilde{c}_1}{\left(\Delta n_s\right)^2} t, \quad r \equiv \frac{n - n_s}{\Delta n_s},\tag{10}$$

где $\Delta n_s \equiv (2/W_n^{"})^{1/2}$ – полуширина потенциальной ямы работы агрегации. При переходе по (10) от *n* к переменной *r* представим работу агрегации в виде $W_n = W_s + w(r)$, где W_s – минимум работы при $n = n_s$. Тогда уравнения (8) принимают вид

$$\frac{\partial u^{(1)}(t)}{\partial \tau} = -US^2 u^{(1)}(t) + S \int_{-r_0}^{\infty} dr y(r) u(r,t)$$

$$\frac{\partial u(r,t)}{\partial \tau} = Sy(r)u^{(1)}(t) - \hat{H}u(r,t),$$
(11)

где $r_0 \equiv (n_s - n_0)/\Delta n_s$ и введены обозначения

$$u^{(1)}(t) = \frac{u_{1}(t)}{\sqrt{\Delta n_{s}}}, \quad U \equiv \int_{-r_{0}}^{\infty} dr \,\overline{a}(r) e^{-w(r)}, \quad (12)$$

$$S \equiv (\Delta n_{s})^{\frac{3}{2}} e^{-W_{s}/2}, \quad (12)$$

$$y(r) \equiv -e^{w(r)/2} \hat{D}_{-} \left[\overline{a}(r) e^{-w(r)}\right], \quad (13)$$

$$\hat{D}_{-} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k}}{k! (\Delta n_{s})^{k-1}} \frac{\partial^{k}}{\partial r^{k}}, \quad (13)$$

$$\hat{H}... = e^{w(r)/2} \hat{D}_{-} \Big[\overline{a}(r) e^{-w(r)} \hat{D}_{+} \Big[e^{w(r)/2} ... \Big] \Big],$$
$$\hat{D}_{+} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k! (\Delta n_{s})^{k-1}} \frac{\partial^{k}}{\partial r^{k}}.$$
(14)

Для дальнейшего анализа ключевое значение имеют собственные функции и собственные значения оператора \hat{H} в (14). Определим скалярное произведение функций v(r) и q(r) соотношением $(v,q) \equiv \int_{-r_0}^{\infty} dr v(r)q(r)$, тогда оператор \hat{H} в классе функций с $v(-r_0) = 0$ является самосопряженным:

$$(v, \hat{H}q) \equiv \int_{-r_0}^{\infty} dr v(r) \hat{H}q(r) =$$

$$= \int_{-r_0}^{\infty} dr \hat{D}_+ \left[e^{w(r)/2} v(r) \right] \overline{a}(r) e^{-w(r)} \hat{D}_+ \left[e^{w(r)/2} q(r) \right].$$
(15)

Собственные функции $\psi_k(r)$ самосопряженного оператора \hat{H} , определяемые уравнениями

$$\hat{H}\psi_k(r) = E_k\psi_k(r) \quad (k = 0, 1, 2, ...),$$
 (16)

образуют полную систему функций. Для собственных значений E_k (k = 0, 1, 2, ...) с учетом (15) находим

$$E_{k} = \left(\Psi_{k}, \hat{H}\Psi_{k}\right) =$$

$$= \int_{-r_{0}}^{\infty} dr \overline{a}(r) e^{-w(r)} \left[\hat{D}_{+}\left(e^{w(r)/2}\Psi_{k}(r)\right)\right]^{2}, \qquad (17)$$

откуда следует, что все $E_k \ge 0$,

$$E_0 = 0, \quad \psi_0(r) = e^{-\frac{w(r)}{2}}.$$
 (18)

Как показано в [25], спектр обратных времен релаксации λ при разложении функций y(r) и u(r,t) в (11) по полной системе функций $\psi_k(r)$ (k = 0,1,2,...) дается корнями уравнения

$$1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z_k}{(E_k - \lambda)} = 0, \qquad (19)$$

где

$$z_{k} \equiv \frac{\left(Sy_{k}\right)^{2}}{E_{k}},$$

$$y_{k} \equiv \int_{-r_{0}}^{\infty} dry(r)\psi_{k}(r) \quad (k = 1, 2, ...).$$
(20)

2. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПЕРАТОРА Ĥ В ГЛАВНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Из вида операторов \hat{D}_{-} и \hat{D}_{+} в (13) и (14) заключаем, что при $\Delta n_{s} \gg 1$ решение системы дифференциальных кинетических уравнений мицеллообразования (11) можно построить, используя

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

теорию возмущений по малому параметру $\Delta n_s^{-1} \ll 1$. Необходимые для решения (19) собственные функции $\Psi_k(r)$ и собственные значения E_k определяются решениями уравнения (16) с граничными условиями $\Psi_k(-r_0) = \Psi_k(\infty) = 0$. Обычно используемый подход соответствует ограничению одним слагаемым в операторах \hat{D}_+ и \hat{D}_- в (13) и (14) и квадратичному разложению для работы образования W_n в окрестности ее минимума при $n = n_s$.

В главном приближении по малому параметру $(\Delta n_s)^{-1} \ll 1$ операторы $\hat{D}_+ \simeq \frac{\partial}{\partial r}$ и $\hat{D}_- \simeq -\frac{\partial}{\partial r}$, и согласно (14) задачу (16) на собственные значения можно записать как

$$\hat{H}^{(0)}\psi_{k}^{(0)}(r) \simeq -\frac{\partial}{\partial r} \left(\overline{a} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{k}^{(0)}(r) \right) + + \Phi(r)\psi_{k}^{(0)}(r) = E_{k}^{(0)}\psi_{k}^{(0)}(r), \qquad (21)$$

где

$$\Phi(r) \equiv -\frac{1}{2} (\bar{a}w')' + \frac{1}{4} \bar{a}w'^2, \qquad (22)$$

штрих указывает на производную по переменной r.

Оператор $\hat{H}^{(0)}$ в (21) совпадает с квантовомеханическим оператором, описывающим одномерное движение частицы переменной массы $m(r) \sim \overline{a}(r)$ в потенциальном поле $\Phi(r)$ на оси $-r_0 \leq r < \infty$. В традиционно используемом в случае сферических мицелл квадратичном приближении для работы образования W_n в окрестности ее минимума W_s при $n = n_s$ имеем $w(r) \simeq r^2$ и можем положить $-r_0 = -\infty$. Кроме того, для простоты положим $\overline{a}(n) = 1$. Тогда из (22) находим $\Phi^{(q)}(r) \simeq r^2 - 1$ (верхний индекс q у величин указывает на квадратичное приближение), и соответственно в (21) собственными функциями $\Psi_{k}^{(q)}(r)$ являются функции параболического цилиндра $D_k(r) \sim e^{-r^2/2} H_k(r) (H_k(r) -$ полиномы Эрмита), а собственные значения $E_k^{(q)}$ равны 2k (k = 0, 1, 2, ...). Согласно (13) в этом случае функция $y(r) \simeq -2re^{-r^2/2}$ кратна $D_1(r)$ и, в силу ортонормированности функций $D_k(r)$, в (20) отличны от нуля только y_1 и z_1 . Корнями уравнения (19) тогда будут

$$\lambda_{1}^{(q)} = E_{1}^{(q)} + z_{1}^{(q)} = 2 + z_{1}^{(q)},$$

$$\lambda_{k}^{(q)} = E_{k}^{(q)} = 2k \quad (k = 2, 3, ...).$$
(23)

Отметим, что параметр $z_l^{(q)} > 0$ растет с ростом концентрации ПАВ, так что при определенных

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

концентрациях имеет место вырождение спектра

$$\lambda_1 = \lambda_k$$
.

Сравним полученные результаты для спектра в главном приближении в рамках квадратичной аппроксимации работы агрегации с тем, что должно быть в случае квазикапельной модели мицелл [27, 28]. В приближении идеального мицеллярного раствора зависимость работы агрегации W_n от концентрации мономеров c_1 и чисел агрегации n в квазикапельной модели определяется соотношением

$$W_n = v_1(n-1)^2 + v_2(n-1)^{3/2} + v_3(n-1) - (n-1) \ln c_1,$$
(24)

где c_1 — безразмерная концентрация мономеров ПАВ, которая может быть соотнесена с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При $c_1 = 1$ возьмем следующие значения коэффициентов в (24) [25]:

$$v_1 = 0.0667, v_2 = -1.069, v_3 = 4.445,$$
 (25)

при которых минимум работы агрегации равен $W_s = 10$ при $\overline{n}_s = 60$, а максимум равен $W_c = 20$. Квазикапельной модели, задаваемой соотношениями (24) и (25), соответствует ККМ = 1.019, определяемая из условия, что равновесная степень мицеллизации раствора $\tilde{\alpha} = \sum_{n \ge n_c} n \tilde{c}_n / \sum_{n \ge 1} n \tilde{c}_n$ при ККМ равна $\tilde{\alpha} = 0.1$.

На рис. 1 показана зависимость работы агрегации W_n от числа *n* молекул в агрегате при концентрации мономеров ПАВ $\tilde{c}_1 = 1.07$ (степень мицеллизации раствора $\tilde{\alpha} = 0.69$, брутто-концентрация ПАВ заметно выше ККМ). С ростом степени мицеллизации величины максимума и минимума работы убывают, причем величина минимума убывает быстрее. Положение максимума при этом смещается влево, а положение минимума – вправо по оси чисел агрегации *n*. Ниже ККМ максимум и минимум сливаются в точке перегиба.

Вместе с полной зависимостью W_n на рис. 1 показаны также квадратичная и кубическая аппроксимации работы агрегации, привязанные к точке минимума работы агрегации. Видим, что квадратичная аппроксимация для рассматриваемой модели удовлетворительна только вблизи дна потенциальной ямы работы агрегации. Кубическая аппроксимация имеет заметно большую область применимости, но все же недостаточно хорошо описывает часть кривой W_n левее минимума в области $n < n_c - \Delta n_c$.

На рис. 2 показан график потенциала Φ как функции числа агрегации *n*, построенный с учетом определения (22) и связи (10) между переменными *r* и *n*. Кривая *1* построена по полной работе



Рис. 1. Полная зависимость работы агрегации W_n для квазикапельной модели от числа агрегации *n* (кривая *I*), ее квадратичная (кривая *2*) и кубическая (кривая *3*) аппроксимации в окрестности минимума работы. График построен при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.07$ (степень мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.69$).

образования W_n в квазикапельной модели при $\tilde{c}_1 = 1.07$ и $\bar{a}(n) = 1$. Кривые 2 и 3 построены при квадратичной и кубической аппроксимациях работы агрегации W_n , привязанных к точке минимума работы агрегации.

Как видно на рис. 2, потенциал $\Phi(n)$ имеет два минимума при заданной концентрации мономеров ПАВ и соответствующей степени мицеллизации. Положения этих минимумов на оси *n* отличается от положений максимума и минимума работы W_n на рис. 1. При увеличении степени мицеллизации левый и правый минимумы на кривой *I* для $\Phi(n)$ расходятся. При этом величина левого минимума растет, а величина правого остается практически неизменной. Ниже ККМ левый минимум и максимум потенциала $\Phi(n)$ сливаются в точку перегиба.

При переходе к переменной r поведение потенциала Φ несколько отличается. Рисунок 3 показывает зависимость потенциала Φ как функции переменной r при трех концентрациях мономеров ПАВ, охватывающих весь диапазон значений степени мицеллизации. Видим, что положение и величина правого минимума потенциала $\Phi(r)$ практически не зависит от степени мицеллизации.

Как следует из (23), первое собственное значение $\lambda_1^{(q)} > 2$. В случае, рассматриваемом на рис. 2, имеем $\lambda_1^{(q)} = 4.44$, $\lambda_2^{(q)} = 4$ и $\lambda_3^{(q)} = 6$. Следовательно, в этом случае минимальным собственным



Рис. 2. Зависимость потенциала Φ для квазикапельной модели от числа агрегации *n* при полной работе агрегации W_n (кривая *I*), ее квадратичной (кривая *2*) и кубической (кривая *3*) аппроксимации в окрестности минимума работы. График построен при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.07$ (степень мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.69$). Прямыми линиями показаны три первых ненулевых собственных значения (23) при квадратичной аппроксимации W_n в выражении для потенциала Φ .

значением, отвечающим максимальному из времен быстрой релаксации, оказывается $\lambda_2^{(q)} = 4$. На рис. 2 видно, что ни одно из ненулевых собственных значений $\lambda_k^{(q)}$ не попадает в область, где квадратичная аппроксимация потенциала является удовлетворительной, причем ситуация ухудшается с ростом номера k. Это объясняет наблюдав-



Рис. 3. Потенциал $\Phi(r)$ для квазикапельной модели при трех значениях степени мицеллизации: $1 - \tilde{\alpha} = 0.0001, 2 - \tilde{\alpha} = 0.1$ (KKM), $3 - \tilde{\alpha} = 0.8$.

564

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020



Рис. 4. Сравнение собственных функций $\psi_1^{(q)}(r) = D_1(r)$ и $\psi_1(r)$ для квазикапельной модели. График получен при концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1.07$ ($\tilde{\alpha} = 0.69$).

шийся в работе [25] рост с увеличением k отклонений величин $\lambda_k^{(q)} = 2k$ от "точных" значений при численных расчетах собственных значений матрицы \hat{A} в (5). Учтенные в [25] поправки приводят к хорошему описанию потенциала $\Phi(r)$ в области r > 0, но лишь частично улучшают ситуацию при r < 0.

Заметим теперь, что решение задачи (21) на собственные значения и собственные функции может быть найдено и при полном потенциале $\Phi(r)$, построенном согласно (22) для любой конкретной модели мицеллообразования, для которой известны зависимости работы агрегации W_n и коэффициентов присоединения a_n от числа агрегации n.

Решение задачи (21) при полном потенциале $\Phi(r)$, построенном согласно (22) по полной работе агрегации W_n для квазикапельной модели, определенной соотношениями (24) и (25), было нами найдено численно по методу Рунге-Кутты при $\tilde{c}_1 = 1.058$ и $\bar{a}(n) = 1$. Как следует из рис. 3, полный потенциал $\Phi(r)$ быстро возрастает при $|r| \to \infty$, поэтому при решении уравнения (21) использовались граничные условия $\Psi_k(-\infty) = \Psi_k(\infty) = 0$. С учетом произвола в нормировке решения однородного уравнения (21) искалось решение с начальными условиями $\psi_k(0) = 1$, $\psi'_k(0) = b$. Параметр b и собственное значение E_k выбирались так, чтобы удовлетворить граничным условиям. Использовалась реализация метода Рунге-Кутты в программе Maple15. Полученное решение нормировалось условием (ψ_k, ψ_k) = 1.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

Вычисленные собственные значения E_k оказались меньшими, чем значения $E_k^{(q)} = 2k$ (k = 1, 2, 3, ...) при квадратичной аппроксимации работы агрегации W_n , что соответствует большей эффективной полуширине полного потенциала $\Phi(r)$, чем полуширина в окрестности второго минимума. Приведем в качестве примера найденные значения E_k при концентрации мономеров ПАВ $\tilde{c}_1 = 1.058$ (степень мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.523$), указывая в скобках отношение $2k/E_k$: $E_1 = 1.875(1.07), E_2 = 2.893(1.38), E_3 = 3.579(1.67),$ $E_4 = 4.823(1.66), E_5 = 5.947(1.66).$

Сравнение рассчитанных численно собственных функций $\psi_k(r)$ с функциями $\psi_k^{(q)}(r) = D_k(r)$ при квадратичной аппроксимации w(r) в (22) показало, что, как и ожидалось, наиболее близки функции $\psi_1(r)$ и $D_1(r)$. Зависимости $\psi_1(r)$ и $D_1(r)$ приведены на рис. 4.

3. РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕЛАКСАЦИИ

Рассмотрим реализацию предлагаемого общего подхода к описанию быстрой релаксации в мицеллярных системах при учете слагаемых главного и первого порядка малости по параметру $(\Delta n_s)^{-1} \ll 1$. Согласно (14), учет вторых слагаемых в операторах \hat{D}_+ и \hat{D}_- дает следующую поправку \hat{V} к оператору $\hat{H}^{(0)}$:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V},$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2\Delta n_s} \left(\frac{w'^3}{4} - w'\partial_r^2 - w''\partial_r - w'w'' \right).$$
(26)

Поправки первого порядка $\psi_k^{(1)}$ и $E_k^{(1)}$ (k = 1, 2, 3, ...) при решении задачи (16) на собственные функции и собственные значения выражаются через матричные элементы $V_{k,j} \equiv (\psi_k^{(0)}, \hat{V}\psi_j^{(0)})$ оператора \hat{V} :

$$E_k^{(1)} = V_{k,k}, \quad \Psi_k^{(1)} = \sum_{j \neq k} \frac{V_{j,k}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \Psi_j^{(0)}.$$
 (27)

Интегрированием по частям одной из производных ∂_r^2 , матричный элемент $V_{k,j}$ приводится к явно симметричному виду

Значения λ_k	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
"Точные"	2.058	2.573	3.419	4.635	6.070
В главном порядке	2.273	2.844	3.603	4.855	6.234
В первом порядке	2.128 (3.4%)	2.474 (3.8%)	3.390 (0.8%)	4.540 (2.0%)	5.980 (1.5%)
Согласно [25]	2.194 (6.6%)	3.310 (28.6%)	4.291 (25.5%)	4.961 (7.0%)	5.252 (13.5%)

Таблица 1. Значения λ_k (k = 1, 2, ..., 5) при $\tilde{c}_1 = 1.04$

Таблица 2. Значения λ_k (k = 1, 2, ..., 5) при $\tilde{c}_1 = 1.058$

Значения λ_k	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
"Точные"	2.397	2.803	3.538	4.593	5.947
В главном порядке	2.785	3.118	3.698	4.828	6.148
В первом порядке	2.387 (0.4%)	2.855 (1.8%)	3.546 (0.2%)	4.483 (2.4%)	5.851 (1.6%)
Согласно [25]	2.714 (13.2%)	3.631 (29.5%)	4.364 (23.3%)	5.092 (10.9%)	5.457 (8.2%)

Таблица 3. Значения λ_k (k = 1, 2, ..., 5) при $\tilde{c}_1 = 1.07$

Значения λ_k	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
"Точные"	2.521	3.073	4.035	4.704	6.099
В главном порядке	2.906	3.455	4.475	4.846	6.100
В первом порядке	2.447 (2.9%)	3.139 (2.1%)	4.210 (4.3%)	4.632 (1.5%)	5.777 (5.3%)
Согласно [25]	2.991 (18.6%)	4.409 (43.5%)	4.583 (13.6%)	5.171 (9.9%)	5.580 (8.5%)

$$V_{k,j} = \frac{1}{2\Delta n_s} \left[\left(\psi_k^{(0)}, \left(\frac{w'^3}{4} - w'w'' \right) \psi_j^{(0)} \right) + \left(w' \partial_r \psi_k^{(0)}, \partial_r \psi_j^{(0)} \right) \right].$$
(28)

Как было показано в предыдущем разделе, собственные значения $E_k^{(0)}(k = 1, 2, 3, ...)$, функции $\psi_k^{(0)}(r)$ и их производные $\partial_r \psi_k^{(0)}(r)$ могут быть найдены при численном решении уравнения (21) методом Рунге–Кутты. Соответственно могут быть численно найдены по (27) и (28) поправки $E_k^{(1)}$, $\psi_k^{(1)}$ и $V_{k,j}$.

Чтобы найти спектр обратных времен быстрой релаксации для систем, описываемых дифференциальными кинетическими уравнениями (11), нужно согласно (19) и (20) определить величины y_k . С учетом (20) и (27) имеем

$$y_k = y_k^{(0)} + y_k^{(1)} \quad (k = 1, 2, 3, ...),$$
 (29)

где

$$y_k^{(0)} = (y, \psi_k^{(0)}),$$
 (30)

$$y_{k}^{(1)} = (y, \psi_{k}^{(1)}) = \sum_{j \neq k} \frac{V_{j,k}}{E_{k}^{(0)} - E_{j}^{(0)}} y_{j}^{(0)}.$$
 (31)

Нами были проведены соответствующие численные расчеты для квазикапельной мицеллярной модели с учетом (24) и (25) при нескольких зачениях концентрации мономеров и $\overline{a}(n) = 1$. В отличие от случая квадратичной аппроксимации w(r) в (22), в случае полного потенциала $\Phi(r)$ не только величина y_1 в уравнении (19) не равна нулю, но и все величины y_k с k > 1. Рассчитанные по ним при помощи (20) величины z_k с k > 1 оказались малыми и быстро убывающими с ростом k. В качестве примера приведем набор z_k при концентрации $\tilde{c}_1 = 1.058$: $z_1 = 1.191$, $z_2 = 0.0281$, $z_3 = 0.0373$, $z_4 = 0.00248$, $z_5 = 0.000128$. Такое убывание позволяет ограничиться при вычислениях конечным числом слагаемых в сумме в (19).

Численные расчеты обратных времен релаксации λ_k по уравнению (19) были проведены для трех концентраций мономеров ПАВ: $\tilde{c}_1 = 1.04$ (степень мицеллизации $\tilde{\alpha} = 0.280$), $\tilde{c}_1 = 1.058$ ($\tilde{\alpha} = 0.523$) и $\tilde{c}_1 = 1.07$ ($\tilde{\alpha} = 0.686$). В уравнении (19) учитывались 5 слагаемых суммы, что позволило определить 5 наименьших значений λ_k . Эти значения в главном и первом приближениях предло-



Рис. 5. Наименьшее обратное время релаксации λ_{\min} для квазикапельной модели мицелл как функция концентрации \tilde{c}_1 . Пояснения обозначений сделаны в тексте.

женной выше схемы теории возмущений, а также значения, полученные для квазикапельной модели с помощью численных расчетов собственных значений матрицы \hat{A} в (5) ("точные" значения) при тех же параметрах модели, и значения, найденные в [25], приведены в табл. 1–3. Проценты в скобках — погрешность результатов первого приближения относительно "точных" значений.

Как видно из табл. 1–3, предлагаемая схема теории возмущений позволяет снизить погрешность определения обратных времен в ряде случаев очень существенно, почти до двух порядков по величине. Заметим, что порядок погрешности не меняется при очень заметном изменении степени мицеллизации раствора. Он сохраняется примерно одинаковым для всех взятых обратных времен быстрой релаксации. Погрешность в главном порядке выше, чем в первом, так что применение теории возмущений оправдано. Тем не менее, главное приближение дает тоже хороший результат, равномерный относительно степени мицеллизации и спектра времен релаксации.

На рис. 5 показана зависимость от концентрации \tilde{c}_1 наиболее интересного минимального значения λ_{\min} обратного времени быстрой релаксации. Сплошные кривая *I* показывает значения (23) при квадратичной аппроксимации работы агрегации, штриховая кривая *2* — результаты [25], штрихпунктирная кривая *3* — "точные" значения (результат вычисления спектра матрицы \hat{A} для той же мицеллярной модели в (5)). Символами * показаны результаты настоящей работы, и видно, что они весьма хорошо согласуются с "точными" значениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен подход, позволяющий заменить достаточно требовательную к вычислительным ресурсам процедуру прямого численного нахождения спектра времен релаксации мицеллярных систем путем расчета собственных значений матрицы большой системы разностных уравнений для концентраций агрегатов с различными числами агрегации. Это подход основан на решении задачи Штурма-Лиувилля для линейного оператора, определяемого аналитическим заданием работы агрегации и коэффициентов присоединения мономеров ПАВ к агрегатам, и не привязан к квадратичной аппроксимации работы агрегации в окрестности минимума работы агрегации. В рамках этого подхода уже главное приближение по гладкости представления распределения агрегатов как функции числа агрегации дает достаточно полный учет специфики работы агрегации для каждой конкретной мицеллярной модели. Как показано в работе, предлагаемый подход позволяет сушественно повысить точность расчета не только наибольшего, но и всего спектра времен быстрой релаксации во всей области значений степени мицеллизации. Сам подход достаточно универсален и позволяет провести анализ быстрой релаксации для систем с различными типами мицелл и молекулярных агрегатов в полярных и неполярных растворителях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00641_А).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф. А.К. Казанскому за ценные советы по работе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. Surfactant Science Series. V. 125 / Ed. by Zana R. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- 2. Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage / Ed. by Bradburn D., Bittinger T. New York: Nova Science Publ., 2014.
- 3. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань, 2016.
- Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 115.

- Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P., Pelan E.G. // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 256. P. 1.
- 6. Self-Assembly: From Surfactants to Nanoparticles / Ed. by Nagarajan R. Hoboken: Wiley, 2019.
- 7. *Кшевецкий М.С., Щекин А.К.*// Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 363.
- Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 547. P. 245.
- Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 551. P. 227.
- 10. *Щёкин А.К., Кшевецкий М.С., Пелевина О.С. //* Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 404.
- Zakharov A.I., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. 124902.
- Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. 174105.
- 13. Emelyanova K., Gotlib I., Shishkina A., Voznesenskiy M., Victorov A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 4013.
- Smith G.N., Brown P., James C., Rogers S.E., J. Eastoe // Colloids Surf. A. 2016. V. 494. P. 194.
- Urano R., Pantelopulos G.A., Straub J.E. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 2546.
- Aniansson E.A.G.// Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 981.
- 17. *Kshevetskiy M.S., Shchekin A.K.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. 074114.

- Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. 044902.
- Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., Shchekin A.K. // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 2619.
- Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. 064901.
- 21. Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., Volkov N.A. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 51722.
- 22. Аджемян Л.В., Ким Т.Л., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 259.
- Аджемян Л.В., Ерошкин Ю.А., Ким Т.Л., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 275.
- 24. Adzhemyan L.Ts., Eroshkin Yu.A., Shchekin A.K., Babintsev I.A. // Physica A. 2019. V. 518. P. 299.
- 25. Adzhemyan L.Ts., Eroshkin Y.A., Babintsev I.A., Shchekin A.K. // J. Mol. Liq. 2019. V. 284. P. 725.
- 26. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин А.К. //* Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 670.
- Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Щекин А.К. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 651.
- 28. Гринин А.П., Русанов А.И., Куни Ф.М., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 168.
- 29. Halperin A. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2943.
- Nyrkova I.A., Semenov A.N. // Macromol. Theor. Simul. 2005. V. 14. P. 569.
- 31. *Щёкин А.К., Яковенко Т.М., Куни Ф.М. //* Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 120.