

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физический факультет

Кафедра статистической физики

Проблема снятия вырождения оператора
кинетического уравнения Беккера-Деринга

Выпускная квалификационная работа

Направление: физика

Выполнил студент 4 курса
очной формы обучения
по направлению бакалавриата
Ерошкин Юрий Андреевич
_____ (подпись)

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Аджемян Лоран Цолакович
_____ (подпись)

Санкт-Петербург 2017

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ФОРМУЛЫ	5
3. ПОСТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ	8
4. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЁТ СПЕКТРА ОБРАТНЫХ ВРЕМЁН РЕЛАКСАЦИИ	15
5. ПОСТРОЕНИЕ ПОПРАВКИ К АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ	19
6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	26

1. ВВЕДЕНИЕ

Будем рассматривать систему, состоящую из полярного растворителя (например, воды) и поверхностно-активного вещества (ПАВ). Молекулы ПАВ обладают гидрофильной «головой» и длинным гидрофобным «хвостом», что обуславливает характер поведения ПАВ в растворе: при достаточно низких концентрациях (ниже характерной критической концентрации мицеллообразования (ККМ)) ПАВ существует в растворе в виде отдельных молекул, тогда как при повышении концентрации молекулы ПАВ начинают агрегироваться в устойчивые структуры, называемые мицеллами. В данной работе будут рассматриваться только концентрации выше ККМ. Процесс агрегации мицелл носит флуктуационный характер, поскольку образование малых по размеру агрегатов оказывается энергетически невыгодно, как будет пояснено далее. Сперва образуются сферические мицеллы, но по мере увеличения концентрации ПАВ в растворе, сферические агрегаты, захватывая мономеры, вытягиваются, приобретая форму цилиндра. В своей работе я ограничусь не очень высокими концентрациями ПАВ, поэтому объектом моего исследования будут только мицеллы сферической формы.

Для мицеллярной системы предполагается существование двух характерных масштабов времён, соответствующих стадиям быстрой и медленной релаксации. Меня будет интересовать построение аналитической теории для расчёта спектра обратных времён быстрой релаксации, дающей схожие с численным счётом результаты. Основой для изучения кинетики агрегации и релаксации мицеллярных систем с доминирующим молекулярным механизмом изменения размера агрегатов являются уравнения Беккера-Дёринга. Обычно хорошим способом построения аналитической теории, описывающей эволюцию во времени концентраций мицелл, является переход от конечных разностей к соответствующим дифференциалам и, в случае рассмотрения только фазы быстрой релаксации, использование упрощённой параболической модели работы образования мицелл.

Для упрощения понимания проблемы и последовательности в изложении материала в первой части работы представлены известные результаты. В разделе 2 повторяются выкладки, демонстрирующие возникающее вырождение собственных значений оператора уравнения Беккера-Дёринга при некоторых концентрациях ПАВ. Аналогичное поведение было найдено аналитически не только для систем со сферическими мицеллами, но также для систем с цилиндрическими [1],[2] и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами [3],[4]. Было также несколько попыток проверить качество результатов для непрерывного кинетического уравнения для мицеллярных систем путем прямого численного анализа набора разностных уравнений. Эти результаты повторены в разделе 3. В частности, в исследовании [5] было показано, что собственные значения матрицы не пересекаются друг с другом с изменением концентрации ПАВ, а демонстрируют сложное нелинейное поведение. Различие между результатами численного расчёта обратных времён релаксации и предсказаниями аналитической теории возрастают с ростом значения

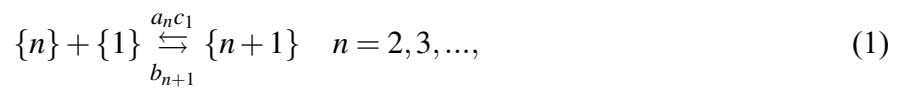
обратных времён релаксации.

В работе [6] рассматривалась одна точка вырождения, определяющая поправки к двум наименьшим обратным временам релаксации. Соответствующие расчеты аналогичны формулам теории возмущений для уровней энергии в квантовой механике при наличии близлежащих уровней и определяются аналитическими выражениями. Задача настоящей работы состояла в учете последующих точек вырождения с целью выяснения, насколько такой учет может улучшить согласие результатов аналитической теории и численных расчетов спектра обратных времен релаксации – как вблизи соответствующих ветвей спектра, так и по отношению к наименьшим (наиболее интересным) обратным временам. Задача не решается аналитически, что потребовало создания компьютерной программы расчета.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ФОРМУЛЫ

Интерес для исследования представляет процесс релаксации мицеллярных систем. Обозначим за $\{n\}$ агрегат, состоящий из n молекул ПАВ, где величину n будем называть числом агрегации. Будем считать основным механизмом изменения числа молекул в агрегате присоединение и испускание мономеров, то есть $\{1\}$ -агрегатов. Оправдаем такое предположение о росте агрегатов тем, что рассматриваемые концентрации мономеров в растворе намного выше концентраций мицелл с любым числом агрегации $n \geq 2$, а значит вероятность встречи рассматриваемого агрегата с мономером намного выше, чем с другой мицеллой.

В виде формул наши предположения можно записать так:



где $a_n c_1$ – это число мономеров, которое агрегат присоединяет за единицу времени в единице объёма при концентрации мономеров c_1 . Тогда величина a_n имеет смысл вероятности встречи конкретного агрегата с числом агрегации n с конкретным мономером за единицу времени в единице объёма – назовём её коэффициентом присоединения. Величина b_{n+1} – это число мономеров, испускаемое агрегатом за единицу времени. Назовём её, соответственно, коэффициентом испускания. Естественно предположить, что коэффициент испускания зависит от состояния агрегата, но не зависит от состояния окружающего раствора.

Важно отметить, что коэффициенты присоединения и испускания могут зависеть от температуры раствора, характеристик ПАВ и растворителя, размера агрегата, но не должны зависеть от концентраций мономеров и агрегатов. Далее будем пренебрегать зависимостью a_n от агрегационного числа для упрощения расчётов и обозначать коэффициент присоединения как просто a .

Введём функцию c_n - так мы обозначим концентрацию мицелл с числом агрегации n . Концентрация c_n , очевидно, будет зависеть от n и времени t . Тогда, согласно схеме (1), можно сказать, что число агрегатов, совершающих за промежуток времени Δt в единице объёма переход $\{n\} + \{1\} \longrightarrow \{n+1\}$ равно $a c_1 \Delta t$. Учтя аналогично все возможности изменения концентрации c_n при заданном числе агрегации, находим общее изменения концентрации агрегатов за единицу времени и пишем следующие дискретные по n уравнения:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -(J_n - J_{n-1}) \quad n = 2, 3, \dots, \quad (2)$$

где J_n будем называть потоком агрегатов вдоль оси чисел агрегации. Он показывает полное число агрегатов, переходящих за единицу времени в единице объёма из состояния $\{n\}$ в состояние $\{n+1\}$, и определяется формулой

$$J_n \equiv a c_1 c_n - b_{n+1} c_{n+1}, \quad n = 2, 3, \dots \quad (3)$$

Уравнения (2) вместе с определением (3) называются дискретными кинетическими уравнениями Беккера-Дёринга.

Но, вообще говоря, это бесконечная система уравнений. Чтобы иметь возможность делать численные расчёты, необходимо её оборвать на некотором достаточно большом числе агрегации N . То есть, либо $\{N\}$ – агрегат, который не может захватывать мономеры, либо в системе есть механизм стока, выводящий достаточно большие мицеллы из системы. Тогда можем написать: $J_N \equiv 0$, а уравнение (2) примет вид при $n = N$

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = J_{N-1}. \quad (4)$$

Заметим, что выражения (2), (3) можно писать только для $n \geq 2$. Значит, чтобы замкнуть систему уравнений, нужно доопределить поток J_1 . Рассмотрим определение (3). Первое слагаемое имеет смысл числа слияний мономеров и агрегатов за единицу времени в единице объёма. Тогда для J_1 его можно переписать в виде $ac_1(c_1 - 1)/2$. Полагая концентрацию мономеров ПАВ в растворе высокой, то есть считая $c_1 \gg 1$, пренебрегаем единицей в третьем множителе числителя и записываем определение потока J_1 как

$$J_1 \equiv a \frac{c_1^2}{2} - b_2 c_2. \quad (5)$$

Запишем закон сохранения ПАВ. Определим C как полное число ПАВ в единице объёма системы. Тогда закон сохранения можно написать в виде

$$C = c_1 + \sum_{n=2}^N n c_n. \quad (6)$$

Полное число ПАВ постоянно, то есть $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$. Тогда, дифференцируя уравнение (6) по времени и подставляя в правую часть выражения (2) и (4), получаем уравнение для изменения концентрации мономеров c_1

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -J_1 - \sum_{k=1}^{N-1} J_k. \quad (7)$$

Таким образом, уравнения (2), (4), (7) вместе с определениями потоков J_n образуют замкнутую систему уравнений Беккера-Дёринга.

Важным для нас частным случаем решений этой системы является равновесное распределение агрегатов, то есть такое распределение, при котором $J_n = 0 \quad \forall n = 1, \dots, N$. Тогда, согласно определению (3), учитывая, что коэффициент испускания не зависит от концентраций c_n , можно выразить его в виде

$$b_{n+1} = a \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}}, \quad (8)$$

где равновесные величины обозначаются как $\tilde{\cdot}$

Соответственно, определение (3) можно переписать в виде

$$J_n = a \left(c_1 c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1} \right). \quad (9)$$

3. ПОСТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Вероятность возникновения агрегата с заданным числом агрегации должна быть пропорциональна концентрации таких агрегатов. Тогда, согласно формуле Эйнштейна для вероятности флуктуационного зарождения агрегата, можно для равновесной концентрации написать

$$\tilde{c}_n = c \exp(-\tilde{W}_n), \quad (10)$$

где \tilde{W}_n - работа образования агрегата с агрегационным числом n при концентрации мономеров \tilde{c}_1 , выраженная в единицах $k_B T$ (k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура), а c - некоторая константа.

Очевидно, что работа образования мономера \tilde{W}_1 должна быть положена равной нулю. В таком случае легко найти константу из выражения (10), а значит равновесная концентрация агрегатов может быть записана как

$$\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 \exp(-\tilde{W}_n) = \tilde{c}_1^n \exp(-\check{W}_n), \quad (11)$$

откуда

$$\check{W}_n = \tilde{W}_n - (n-1) \ln \tilde{c}_1. \quad (12)$$

\check{W}_n имеет смысл работы образования агрегата при некоторой равновесной концентрации мономеров, условно принятой за единицу. Такое соотношение между работами \check{W}_n и \tilde{W}_n возникает из теории идеальных растворов [7]. Будем использовать капельную модель работы образования [8], в которой работа \check{W}_n может быть записана как

$$\check{W}_n = w_1(n-1)^{4/3} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{2/3}. \quad (13)$$

Первое слагаемое в уравнении (13) описывает электростатический вклад, обусловленный двойным электрическим слоем, который образуют диполи растворителя, примыкающие к мицелле. Вторым слагаемым задаётся объёмный вклад в энергию. Третье же слагаемое пропорционально поверхностному натяжению и описывает поверхностный вклад в энергию образования агрегата.

Параметры w_1, w_2, w_3 выбираем равными

$$\begin{aligned} w_1 &= 1.011255, \\ w_2 &= -8.21261, \\ w_3 &= 17.30549. \end{aligned} \quad (14)$$

Такой выбор сделан, чтобы работа \check{W}_n имела максимум $\check{W}_c = 20$ в точке $n_c = 10$ и минимум $\check{W}_s = 10$ в точке $n_s = 60$, что упростит дальнейшие расчёты. Максимум у работы образования появляется из-за конкуренции между вторым и третьим вкладом в правой части формулы (13), тогда как наличие минимума обуславливает электростатическим вкладом. Именно первое слагаемое в формуле для работы (13) обеспечивает отличия в поведении

мицеллярной системы относительно процессов нуклеации.

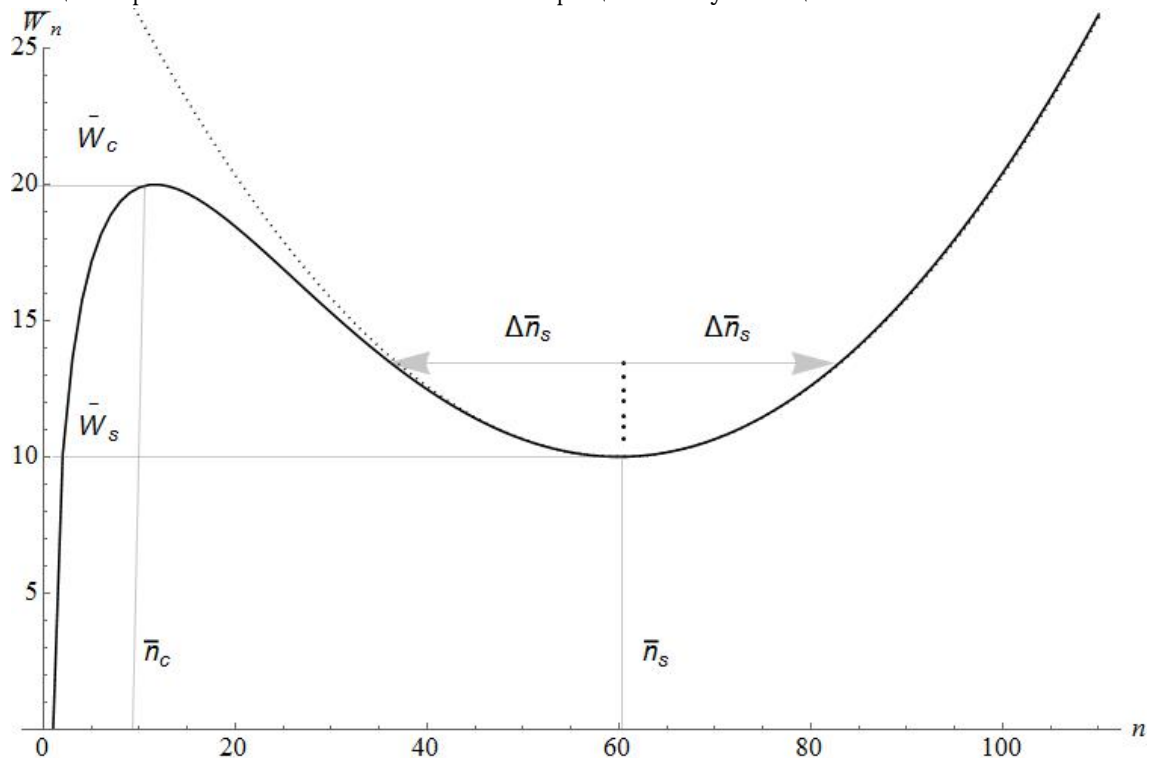


График 1: Зависимость работы образования агрегата \check{W}_n и её параболической аппроксимации от числа агрегации n .

На графике отмечены \check{W}_s , \bar{n}_s и $\Delta \bar{n}_s$, а также \check{W}_c и \bar{n}_c

Наличие довольно высокого горба на графике приводит к тому, что появление небольших по размеру агрегатов невыгодно, а значит образование и рост агрегатов носит флуктуационный характер. Из-за этого возникает две стадии мицеллярной релаксации с соответствующей иерархией масштабов времён. На стадии быстрой релаксации, на которой нет прямого и обратного потока агрегатов через горб, характерные времена - порядка микросекунд. В конце стадии быстрой релаксации в потенциальной яме устанавливается квазиравновесное распределение, при котором, как и в равновесии, нет потоков вдоль оси чисел агрегации.

На стадии медленной релаксации потоки через горб становятся основным механизмом уравнивания предмицеллярных агрегатов и мицелл. Характерные времена на стадии медленной релаксации на несколько порядков больше.

Мы будем рассматривать только фазу быстрой релаксации и малые отклонения концентрации c_n от равновесной, а значит выражение для c_n можно написать в виде

$$c_n = \tilde{c}_n(1 + \xi_n), \quad (15)$$

где $\xi_n \ll 1$.

Теперь, оставив только линейные по отклонениям члены, можно переписать выражение (9) для потоков следующим образом

$$J_n = a_n \tilde{c}_1 \tilde{c}_n (\xi_1 + \xi_n - \xi_{n+1}). \quad (16)$$

Поскольку нас интересует фаза быстрой релаксации, то есть процессы, происходящие внутри потенциальной ямы, то есть при $n \sim 60 \gg 1$, мы можем положить n непрерывной переменной и перейти в формулах от разностей к производным. Тогда разность потоков в правой части выражения (2) запишется в виде

$$J_n - J_{n-1} = \frac{\partial J_n}{\partial n}. \quad (17)$$

Следовательно, само уравнение (2) можно переписать как

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial J_n}{\partial n}. \quad (18)$$

А сами потоки могут быть записаны, согласно (16), так:

$$J_n = a\tilde{c}_1\tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right). \quad (19)$$

Теперь, подставляя (19) в (18) и пользуясь выражением (11), получаем

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial t} = a\tilde{c}_1 \left[\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial n^2} + \frac{\partial \tilde{W}_n}{\partial n} \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right) \right]. \quad (20)$$

Полученные уравнения - аппроксимация Фоккера-Планка уравнений Беккера-Дёринга. Второе важное упрощение связано с использованием параболической аппроксимации работы образования агрегатов. Так как мицеллы стремятся «свалиться» на дно ямы, мы можем перейти от работы \tilde{W}_n к упрощённой модели

$$W_n = W_s + \left(\frac{n - n_s}{\Delta n_s} \right)^2, \quad |n - n_s| \leq \Delta n_s, \quad (21)$$

где W_s - это минимум работы, n_s - положение минимума, а Δn_s - полуширина ямы, определяемая как $\Delta n_s \equiv \sqrt{2} \left(\left(\frac{\partial^2 W_n}{\partial n^2} \right) \Big|_{n=n_s} \right)^{-\frac{1}{2}}$. Величина Δn_s по сути описывает область применения параболической аппроксимации. По графику 2 видно, что вблизи дна ямы такое приближение работает хорошо. Но при отдалении от дна отклонение параболической модели от работы \tilde{W}_n становится заметным.

Очевидно, что W_s , n_s и Δn_s будут зависеть от равновесной концентрации мономеров. Попробуем в явном виде найти эту зависимость. Тут нам поможет выражение (12), согласно которому можно написать

$$W_n = W_s + \left(\frac{n - n_s}{\Delta n_s} \right)^2 = \check{W}_s + \left(\frac{n - \check{n}_s}{\Delta \check{n}_s} \right)^2 - (n - 1) \ln \tilde{c}_1, \quad (22)$$

где \check{W}_s , \check{n}_s и $\Delta \check{n}_s$ показаны на графике 1. Как уже упоминалось, в капельной модели (13) с коэффициентами (14) $\check{W}_s = 10$, $\check{n}_s = 60$, а $\Delta \check{n}_s = 12,4$.

Раскрывая скобки в выражении (22) и приравнявая вклады в правой и левой части, пропорциональные различным степеням n , получаем уравнения

$$\begin{aligned} n_s &= \check{n}_s + \frac{1}{2}(\Delta\check{n}_s)^2 \ln \tilde{c}_1, \\ \Delta n_s &= \Delta\check{n}_s, \\ W_s &= \check{W}_s - (\check{n}_s - 1) \ln \tilde{c}_1 - \frac{1}{4}(\Delta\check{n}_s \ln \tilde{c}_1)^2. \end{aligned} \quad (23)$$

Интересно посмотреть на второе уравнение. Оно показывает, что в параболическом приближении Δn_s не зависит от концентрации мономеров \tilde{c}_1 . Используя приближение (21), и, сделав замену переменных

$$r \equiv \frac{n - n_s}{\Delta n_s}, \quad \tau \equiv \frac{a\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} t, \quad (24)$$

можно переписать уравнение (20) в виде

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} - 2r \frac{\partial \xi_r}{\partial r} + 2r \Delta n_s \xi_1, \quad |r| \leq 1. \quad (25)$$

Выразим ξ_1 , чтобы подставить его в (25). Из условия сохранения ПАВ(6) следует, в частности, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} n c_n(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{c}_n, \quad (26)$$

откуда с учётом (15) следует уравнение на ξ_1

$$\xi_1 = -\frac{1}{\tilde{c}_1} \sum_{n=2}^{\infty} n \xi_n \tilde{c}_n. \quad (27)$$

Полагая, что для малых агрегатов ($n < n_c$) основная доля ПАВ приходится на мономеры, заменяем дискретную переменную n в формуле (27) на непрерывную, лежащую в диапазоне $n_s - \Delta n_s < n < n_s + \Delta n_s$, и получаем выражение

$$\xi_1 \approx -\frac{1}{\tilde{c}_1} \int_{n_s - \Delta n_s}^{n_s + \Delta n_s} n \xi_n \tilde{c}_n dn. \quad (28)$$

Воспользовавшись уравнением (11) и переходя к переменной r , определённой выражением (24), получим

$$\xi_1 \approx -e^{-W_s} \Delta n_s \int_{-1}^1 (n_s + r \Delta n_s) \zeta_r e^{-r^2} dr. \quad (29)$$

Ввиду быстрого убывания подынтегрального выражения можно растянуть пределы интегрирования на $-\infty$ и $+\infty$:

$$\xi_1 \approx -e^{-W_s} \Delta n_s \int_{-\infty}^{\infty} (n_s + r \Delta n_s) \zeta_r e^{-r^2} dr. \quad (30)$$

Тогда, подставляя (30) в (25), будем иметь следующее уравнение на ξ_r

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} - 2r \frac{\partial \xi_r}{\partial r} - 2r e^{-W_s} (\Delta n_s)^2 \int_{-\infty}^{\infty} (n_s + r \Delta n_s) \zeta_r e^{-r^2} dr. \quad (31)$$

Перепишем его в более удобном виде, введя оператор $\hat{\Lambda} \equiv -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r\frac{\partial}{\partial r}$. Уравнение (31) таким образом приобретёт вид

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = -\hat{\Lambda} \xi_r - 2re^{-W_s} (\Delta n_s)^2 \int_{-\infty}^{\infty} (n_s + r\Delta n_s) \zeta_r e^{-r^2} dr. \quad (32)$$

Оператор $\hat{\Lambda}$ хорошо изучен. Это самосопряжённый оператор на пространстве функций со скалярным произведением, определённым как

$$(\varphi(r), \psi(r)) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(r) \psi(r) e^{-r^2} dr. \quad (33)$$

Спектр этого оператора тоже известен. Собственные значения - это чётные целые неотрицательные числа, а собственные функции - полиномы Эрмита H_k . То есть

$$\hat{\Lambda} H_k = 2k H_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (34)$$

Собственные функции оператора определены с точностью до постоянного множителя. Нам удобно будет использовать такое определение полиномов H_k , чтобы они образовывали ортонормированную систему на интервале $(-\infty, +\infty)$ с весом e^{-r^2} . Или, если записать это в терминах скалярного произведения (33),

$$(H_k, H_l) = \delta_{k,l}. \quad (35)$$

Удовлетворяющие этому требованию полиномы должны определяться так:

$$H_k(r) \equiv \frac{(-1)^k e^{r^2} \frac{d^k}{dr^k} e^{-r^2}}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^k k!}}. \quad (36)$$

Первые полиномы легко считаются: $H_0(r) = \pi^{-1/4}$, $H_1(r) = \pi^{-1/4} \sqrt{2} r$. С учётом этого и определения скалярного произведения (33) перепишем уравнение (32) в виде

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = -\hat{A} \xi_r, \quad (37)$$

где

$$\hat{A} \psi(r) \equiv \hat{\Lambda} \psi(r) + \sqrt{\pi} e^{-W_s} (\Delta n_s)^2 H_1(r) \left[\Delta n_s (H_1, \psi) + n_s \sqrt{2} (H_0, \psi) \right]. \quad (38)$$

Найдём собственные значения оператора \hat{A} , которые мы будем обозначать $A_k^{(0)}$ (смысл нуля, говорящего нам о нулевом приближении, будет раскрыт позднее). Для этого нужно сосчитать матричные элементы $A_{i,j} \equiv (H_i, \hat{A} H_j)$. Они легко находятся с учётом (34) и (35). Единственный ненулевой недиагональный элемент $A_{1,0} = \sqrt{2\pi} n_s (\Delta n_s)^2 e^{-W_s}$ не оказывает влияния на собственные значения. Собственные значения оператора тогда можно найти как $A_k^{(0)} = A_{i,i}$. Получаем:

$$\begin{aligned} A_k^{(0)} &= 2k, \quad k = 0, 2, 3, \dots, \\ A_1^{(0)} &= 2 + h, \quad h = \sqrt{\pi} e^{-W_s} (\Delta n_s)^3. \end{aligned} \quad (39)$$

Будем называть спектр оператора кинетического уравнения (37) спектром быстрой релаксации аппроксимации Фоккера-Планка уравнения Беккера-Дёринга.

Нас интересует зависимость спектра обратных времён быстрой релаксации мицеллярной системы от равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 . Вспомним, что мы делали замену переменных (24) и перейдём к

$$\lambda_k^{(0)} = \frac{a\tilde{c}_1}{(\Delta n_s)^2} A_k^{(0)}, k = 1, 2, \dots \quad (40)$$

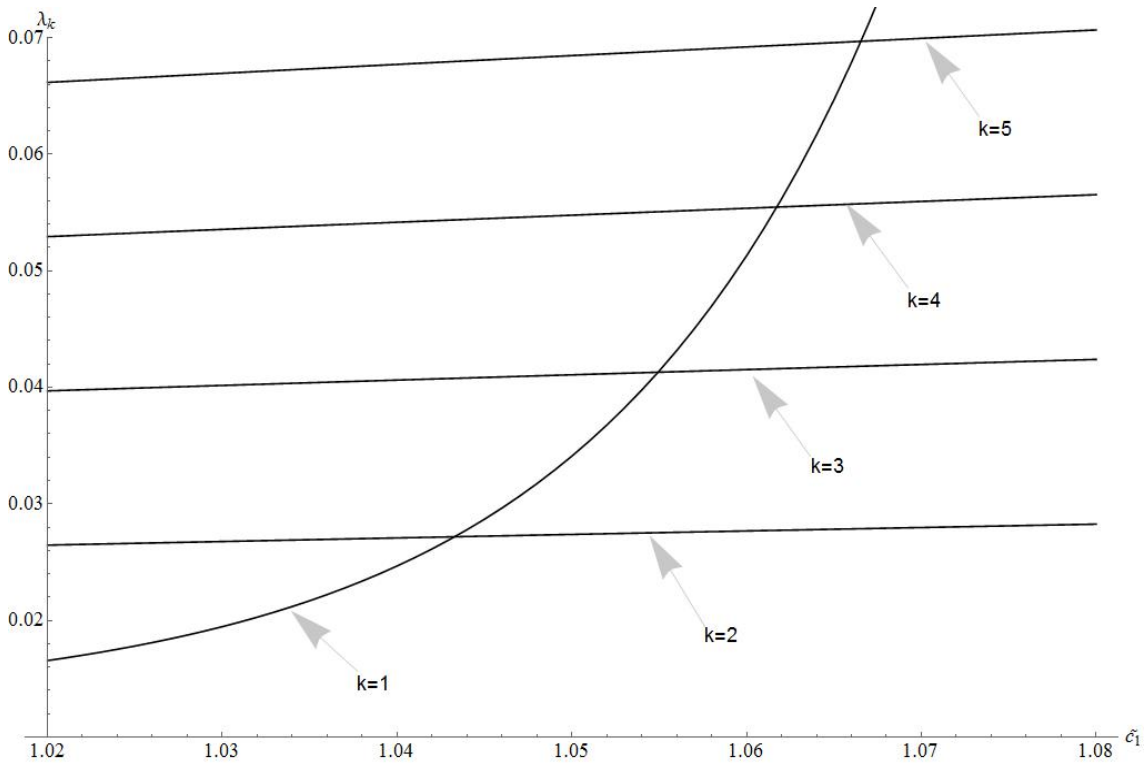


График 2: зависимость аналитически рассчитанных обратных времён быстрой релаксации от равновесной концентрации мономеров. Здесь и далее график строится по 160 равномерно распределённым по промежутку точкам.

Подсчитанные в явном виде собственные значения $A_k^{(0)}$ позволяют нам, положив $a = 1$, построить график зависимости $\lambda_k^{(0)}$ от \tilde{c}_1 для различных k . Из уравнений (39) и (23) видно, что $\lambda_k^{(0)}$ с $k \neq 1$ зависят от \tilde{c}_1 практически линейно, тогда как $\lambda_1^{(0)}$ стремительно возрастает. Это происходит из-за вклада $h \sim e^{-W_s}$ в выражении $A_1^{(0)} = 2 + h$, так как W_s , согласно (23), падает с ростом \tilde{c}_1 от значения $\tilde{W}_s = 10 = \check{W}_s$ при $\tilde{c}_1 = 1$ до $\tilde{W}_s = 4$ при $\tilde{c}_1 = 1.1$. Из-за такой разницы в поведении график $\lambda_1^{(0)}$ пересекает все остальные линии, то есть появляются точки вырождения (будем обозначать их $\tilde{c}_1^{(k)}$, где под $k = 1, 2, \dots$ будет понимать номер такой точки, считая, что они отсортированы в порядке возрастания). Тогда в точке

$\tilde{c}_1^{(1)} = 1,043$, где пересекаются графики $\lambda_1^{(0)}$ и $\lambda_2^{(0)}$, $\lambda_1^{(0)}$ перестаёт соответствовать самому медленному процессу в системе [6].

Дальнейшая задача - сверить предсказания теории и дискретные расчёты, которые в нашем случае будут служить проверкой точности аналитических предсказаний.

4. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЁТ СПЕКТРА ОБРАТНЫХ ВРЕМЁН РЕЛАКСАЦИИ

Ещё раз перепишем замкнутую систему уравнений Беккера-Дёринга (2),(4),(7), используя определения (3) и (5) и соотношение (8):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \tilde{c}_1}{\partial t} &= -a \sum_{k=1}^{N-1} \left(c_1 c_k - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_k}{\tilde{c}_{k+1}} c_{k+1} \right), \\
 \frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial t} &= -a \left(c_1 c_2 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2}{\tilde{c}_3} c_3 \right) + \frac{1}{2} a \left(c_1^2 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} c_2 \right), \\
 \frac{\partial \tilde{c}_n}{\partial t} &= -a \left(c_1 c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1} \right) + a \left(c_1 c_{n-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} c_n \right), \quad n = 3, \dots, N-1, \\
 \frac{\partial \tilde{c}_N}{\partial t} &= a \left(c_1 c_N - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} c_N \right).
 \end{aligned} \tag{41}$$

Тогда используем формулу (15) и перепишем систему (41), оставив только линейные по отклонениям члены, в виде

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} &= -a \sum_{k=1}^{N-1} \left(\tilde{c}_1 \xi_k + \tilde{c}_k \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_k}{\tilde{c}_{k+1}} \xi_{k+1} \right), \\
 \frac{\partial \xi_2}{\partial t} &= -a \left(\tilde{c}_1 \xi_2 + \tilde{c}_2 \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2}{\tilde{c}_3} \xi_3 \right) + \frac{1}{2} a \left(2\tilde{c}_1 \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} \xi_2 \right), \\
 \frac{\partial \xi_n}{\partial t} &= -a \left(\tilde{c}_1 \xi_n + \tilde{c}_n \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} \xi_{n+1} \right) + a \left(\tilde{c}_1 \xi_{n-1} + \tilde{c}_{n-1} \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} \xi_n \right), \quad n = 3, \dots, N-1, \\
 \frac{\partial \xi_N}{\partial t} &= a \left(\tilde{c}_1 \xi_{N-1} + \tilde{c}_{N-1} \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} \xi_N \right).
 \end{aligned} \tag{42}$$

Чтобы симметризовать матрицу уравнений (42), произведём замену переменных, введя функцию

$$u_n(t) \equiv \xi_n / \sqrt{\tilde{c}_n} \quad . \tag{43}$$

Тогда система примет вид [9]

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_1}{\partial t} &= -a \sum_{k=1}^{N-1} \left(\sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_k} u_k + \tilde{c}_k u_1 - \tilde{c}_k \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_{k+1}}} u_{k+1} \right), \\
\frac{\partial u_2}{\partial t} &= -a \left(\tilde{c}_1 u_2 + \sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2} u_1 - \tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_2}{\tilde{c}_3}} u_3 \right) + \frac{1}{2} a \left(2\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_2}} \xi_1 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} u_2 \right), \\
\frac{\partial u_n}{\partial t} &= -a \left(\tilde{c}_1 u_n + \sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n} u_1 - \tilde{c}_n \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_{n+1}}} u_{n+1} \right) + \\
&+ a \left(\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n}} u_{n-1} + \tilde{c}_{n-1} \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_n}} u_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} u_n \right), \quad n = 3, \dots, N-1, \\
\frac{\partial u_N}{\partial t} &= a \left(\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N}} u_{N-1} + \tilde{c}_{N-1} \sqrt{\frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_N}} u_1 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} u_N \right).
\end{aligned} \tag{44}$$

Теперь можно переписать систему уравнений (44) в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \hat{A} u, \tag{45}$$

где \hat{A} - симметричная матрица коэффициентов. У неё довольно простой вид: матрица трёхдиагональная с ненулевыми первым столбцом и первой строкой.

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \dots & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & 0 & 0 & \bullet & \bullet & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \bullet & \bullet & 0 \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \bullet & \bullet \end{pmatrix}. \tag{46}$$

Жирными точками показаны ненулевые элементы матрицы, найденные из уравнений (44):

$$\begin{aligned}
A_{1,1} &= -a\tilde{c}_1 - a \sum_{k=1}^{N-1} \tilde{c}_k, \\
A_{1,n} = A_{n,1} &= a \left(\frac{\tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} - 1 \right) \sqrt{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}, \quad k = 2, \dots, N, \\
A_{2,2} &= -a \left(\frac{1}{2} \frac{\tilde{c}_1}{\tilde{c}_2} + 1 \right) \tilde{c}_1, \\
A_{n,n} &= -a \left(\frac{\tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} + 1 \right) \tilde{c}_1, \quad k = 3, \dots, N, \\
A_{n,n+1} = A_{n+1,n} &= a\tilde{c}_1 \sqrt{\frac{\tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}}}, \quad k = 2, \dots, N-1.
\end{aligned} \tag{47}$$

Тогда выберем $N = 120$ и найдём собственные числа матрицы \hat{A} для $\tilde{c}_1 = 1$, полагая $a = 1$. Для расчёта собственных чисел матрицы 120×120 воспользуемся стандартными средствами пакета Wolfram Mathematica.

Матрица симметрична, а значит её собственные числа λ_k^{Num} вещественны. Они все получаются неотрицательными. Отсортировав их в порядке возрастания и присвоив им номера $k = 0, \dots, N - 1$, получим массив пар "собственное число - номер". Построим эти пары в соответствующих координатных осях.

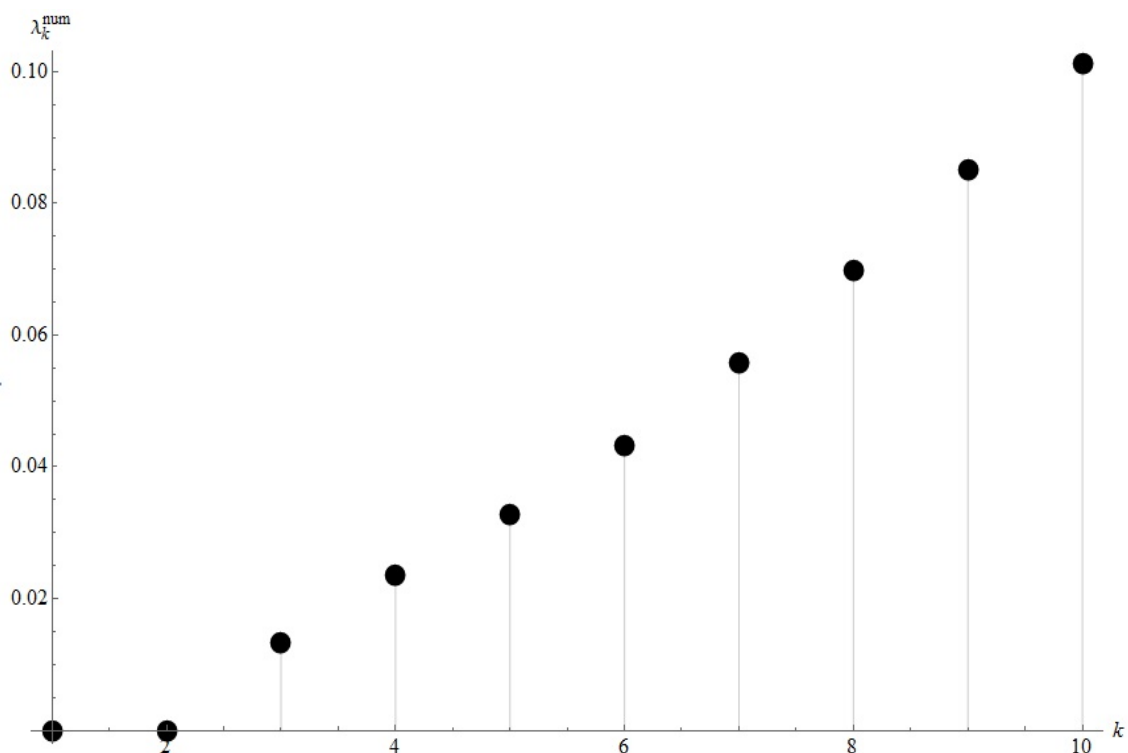


График 3: значения обратных времён быстрой релаксации, рассчитанные для концентрации мономеров $\tilde{c}_1 = 1$

Самое маленькое собственное значение - λ_0^{Num} - равно нулю. Оно соответствует закону сохранения ПАВ в растворе [2]. За ним следует маленькое, но ненулевое значение λ_1^{Num} , которое, очевидно, соответствует самому медленному процессу релаксации - установлению равновесия. То есть, λ_1^{Num} - это обратное время медленной релаксации. Тогда следующее за ним λ_2^{Num} - это время быстрой релаксации, то есть время установления квазиравновесного распределения. Остальные времена соответствуют более быстрым процессам в фазе быстрой релаксации.

Теперь проверим совпадение аналитических предсказаний и численных расчётов, построив λ_k^{Num} и $\lambda_k^{(0)}$ на одном графике (то есть, рассчитывая собственные значения матрицы для различных концентраций \tilde{c}_1).

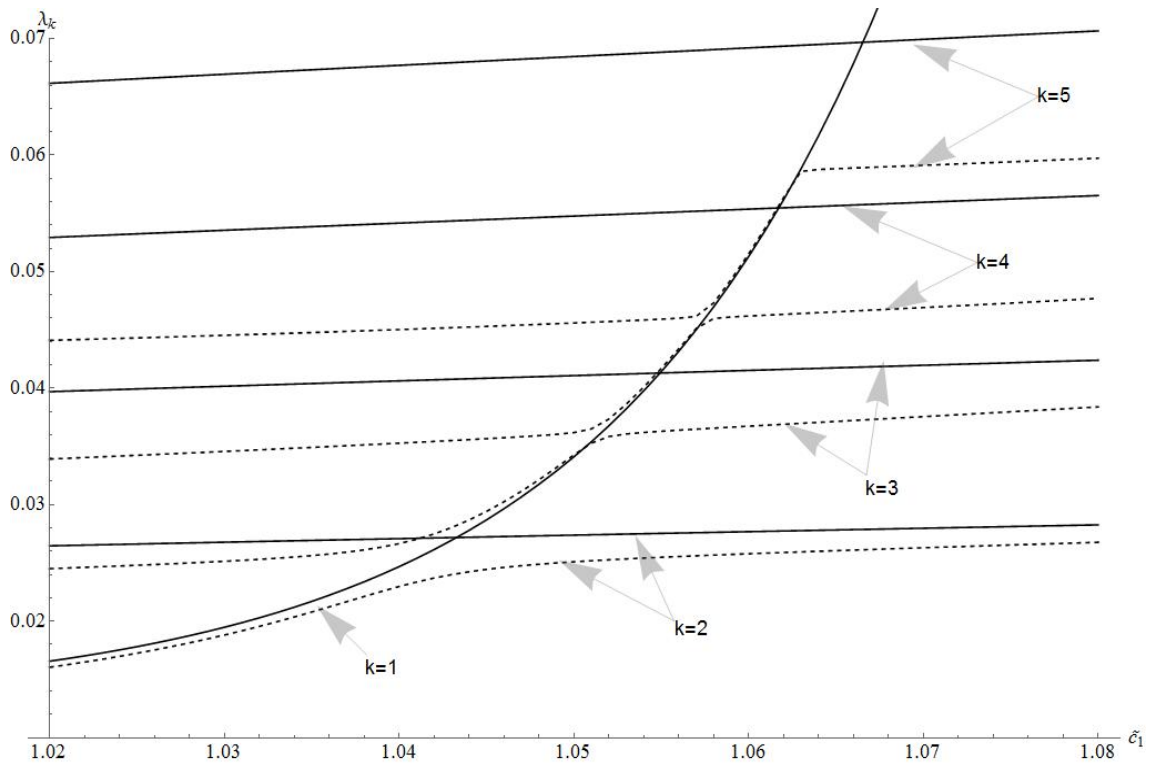


График 4: зависимость аналитически (сплошная линия) и численно (пунктир) рассчитанных обратных времён быстрой релаксации от равновесной концентрации мономеров

Видно, что, в отличие от предсказаний теории, λ_k^{Num} демонстрируют схожее друг с другом сложное поведение. Все они имеют точки перегиба в окрестности точек $\tilde{c}_1^{(k)}$ и не имеют между собой пересечений. Вплоть до первой точки перегиба кривая, описывающая поведение λ_k^{Num} , ведёт себя так же, как и $\lambda_{k-1}^{(0)}$, между двумя точками перегиба - как $\lambda_1^{(0)}$, а после второй точки перегиба - как $\lambda_k^{(0)}$.

Особняком стоит λ_2^{Num} , имеющая всего одну точку перегиба, расположенную в окрестности $\tilde{c}_1^{(1)}$. Соответствующая ей кривая до точки перегиба ведёт себя подобно $\lambda_1^{(0)}$, а после неё - как $\lambda_2^{(0)}$. Таким образом, численный расчёт даёт нам совсем другую картину: точки вырождения исчезли и λ_2^{Num} теперь при любой концентрации \tilde{c}_1 соответствует самому медленному процессу в системе в фазе быстрой релаксации.

Такое расхождение предсказанного поведения обратных времён и реальных результатов заставляет предположить, что в аналитических расчётах были сделаны слишком грубые допущения, которые и привели к изменению вида ответа. Будем считать эти расчёты нулевым приближением теории и построим к нему первую поправку, пользуясь теорией возмущений.

5. ПОСТРОЕНИЕ ПОПРАВКИ К АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Нулевое приближение строилось на двух основных предположениях: квадратичная аппроксимация работы образования агрегата и переход к непрерывной переменной n в уравнениях. Тогда будем дополнительно учитывать при переходе от конечных разностей к дифференциалам вторую производную:

$$J_n - J_{n-1} = \frac{\partial J_n}{\partial n} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 J_n}{\partial n^2}, \quad \xi_{n+1} - \xi_n = \frac{\partial \xi_n}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \xi_n}{\partial n^2}. \quad (48)$$

Тогда выражение (19) примет вид

$$J_n = a\tilde{c}_1\tilde{c}_n \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \xi_n}{\partial n^2} \right). \quad (49)$$

С учётом (49), (48) уравнения (20) можно переписать, оставив только члены до второго порядка малости, как

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial t} = a\tilde{c}_1 \left[\frac{\partial^2 \xi_n}{\partial n^2} + \frac{\partial \tilde{W}_n}{\partial n} \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \xi_n}{\partial n^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial \tilde{W}_n}{\partial n} \right)^2 - \frac{\partial^2 \tilde{W}_n}{\partial n^2} \right) \left(\xi_1 - \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \right) \right]. \quad (50)$$

Переходя к переменным r и τ , определённым аналогично (24), преобразуем уравнение (50) к виду

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = \left[\frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} + 2r \left(\Delta n_s \xi_1 - \frac{\partial \xi_r}{\partial r} + \frac{1}{2\Delta n_s} \frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} \right) + (2r^2 - 1) \left(\xi_1 - \frac{1}{\Delta n_s} \frac{\partial \xi_r}{\partial r} \right) \right]. \quad (51)$$

Или, если скомпоновать слагаемые, его можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = \left[(2r\Delta n_s + 2r^2 - 1) \xi_1 - \left(2r + \frac{2r^2 - 1}{\Delta n_s} \right) \frac{\partial \xi_r}{\partial r} + \left(1 + \frac{r}{\Delta n_s} \right) \frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} \right]. \quad (52)$$

Также учтём отклонение работы \tilde{W}_n , определённой выражениями (12), (13) от параболической модели (21), обозначив его f_n , определённое как:

$$f_n \equiv \tilde{W}_n - \tilde{W}_s - \left(\frac{n - \tilde{n}_s}{\Delta \tilde{n}_s} \right)^2. \quad (53)$$

Это приведёт к тому, что выражение (52) переписется в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = & (2r\Delta n_s + 2r^2 - 1) \xi_1 - \left(2r + \frac{2r^2 - 1}{\Delta n_s} \right) \frac{\partial \xi_r}{\partial r} + \\ & + \left(1 + \frac{r}{\Delta n_s} \right) \frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} + \frac{\partial f_r}{\partial r} \left(\Delta n_s \xi_1 - \frac{\partial \xi_r}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (54)$$

Очевидно, что, отказавшись от параболической модели, мы должны перейти от W_s , n_s и Δn_s к \tilde{W}_s , \tilde{n}_s и $\Delta \tilde{n}_s$. Тем не менее, согласно соотношениям (23) и (12), разница между ними $\sim \ln \tilde{c}_1$, что для рассматриваемого диапазона концентраций $\tilde{c}_1 \in [1, 1.1]$ практически

ноль. Так что погрешностью связанной с таким переходом будем пренебрегать и далее просто использовать формулы из второго параграфа с точностью до замены \cdot на $\tilde{\cdot}$. В соответствии с этим можно переписать уравнение (30) на величину ξ_1 в виде

$$\xi_1 = -\Delta\tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s - f_r} \int_{-\infty}^{+\infty} (\tilde{n}_s + r\Delta\tilde{n}_s) \xi_r e^{-r^2} dr. \quad (55)$$

Или в терминах полиномов Эрмита (36) и скалярного произведения (33):

$$\xi_1 = -\sqrt[4]{\pi}\Delta\tilde{n}_s(1-f_r)e^{-\tilde{W}_s} \left[\tilde{n}_s(H_0, \xi_r) + \Delta\tilde{n}_s \frac{1}{\sqrt{2}}(H_1, \xi_r) \right]. \quad (56)$$

Здесь мы воспользовались малостью величины f_r и разложили экспоненту в ряд, оставив от него только первые два члена.

Теперь, подставляя (56) в (52), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = & -\sqrt{\pi/2}(\Delta\tilde{n}_s)^2 \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_1(H_0, \xi_r) - \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_1(H_1, \xi_r) + \\ & + \sqrt{\pi/2}(\Delta\tilde{n}_s)^2 \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_1(f_r H_0, \xi_r) + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_1(f_r H_1, \xi_r) - \\ & - \sqrt{2\pi}\Delta\tilde{n}_s \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_2(H_0, \xi_r) - \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^2 e^{-\tilde{W}_s} H_2(H_1, \xi_r) - \\ & - \hat{\Lambda} \xi_r - \frac{1}{\Delta\tilde{n}_s} H_2 \sqrt{2\sqrt{\pi}} \frac{\partial \xi_r}{\partial r} + \frac{r}{\Delta\tilde{n}_s} \frac{\partial^2 \xi_r}{\partial r^2} + \\ & + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^2 e^{-\tilde{W}_s} H_0 \frac{\partial f_r}{\partial r} \left[\tilde{n}_s(H_0, \xi_r) + \Delta\tilde{n}_s \frac{1}{\sqrt{2}}(H_1, \xi_r) \right] + \frac{\partial \xi_r}{\partial r} \frac{\partial f_r}{\partial r}. \end{aligned} \quad (57)$$

Сравнивая (57) с (37) и (38), можем написать

$$\frac{\partial \xi_r}{\partial \tau} = -(\hat{A} + \hat{V}) \xi_r, \quad (58)$$

где

$$\hat{A} \equiv \hat{\Lambda} + \sqrt{\pi/2}(\Delta\tilde{n}_s)^2 \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_1(H_0, \cdot) + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_1(H_1, \cdot), \quad (59)$$

а

$$\begin{aligned} \hat{V} \equiv & -\sqrt{\pi/2}(\Delta\tilde{n}_s)^2 \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_1(f_r H_0, \cdot) - \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_1(f_r H_1, \cdot) + \\ & + \sqrt{2\pi}\Delta\tilde{n}_s \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_2(H_0, \cdot) + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^2 e^{-\tilde{W}_s} H_2(H_1, \cdot) + \\ & + \frac{1}{\Delta\tilde{n}_s} \left(H_2 \sqrt{2\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial r} - r \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{\partial f_r}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \\ & + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^2 e^{-\tilde{W}_s} H_0 \frac{\partial f_r}{\partial r} \left[\tilde{n}_s(H_0, \cdot) + \Delta\tilde{n}_s \frac{1}{\sqrt{2}}(H_1, \cdot) \right]. \end{aligned} \quad (60)$$

На рассматриваемой стадии быстрой релаксации полное число мицелл постоянно, и на это не влияют рассматриваемые нами отклонения от модели нулевого приближения, а

значит мы можем искать поправки к спектру обратных времён релаксации, работая в подпространстве функций, ортогональных H_0 . Тогда, выбрасывая соответствующие вклады из \hat{V} и \hat{A} , получим [6]:

$$\hat{A} = \hat{\Lambda} + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_1(H_1, \cdot), \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \hat{V} = & -\sqrt{\pi/2}(\Delta\tilde{n}_s)^2 \tilde{n}_s e^{-\tilde{W}_s} H_1(f_r H_0, \cdot) - \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_1(f_r H_1, \cdot) + \\ & + \sqrt{\pi}(\Delta\tilde{n}_s)^2 e^{-\tilde{W}_s} H_2(H_1, \cdot) + \sqrt{\frac{\pi}{2}}(\Delta\tilde{n}_s)^3 e^{-\tilde{W}_s} H_0 \frac{\partial f_r}{\partial r}(H_1, \cdot) + \\ & + \frac{1}{\Delta\tilde{n}_s} \left(H_2 \sqrt{2\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial r} - r \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{\partial f_r}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r}. \end{aligned} \quad (62)$$

Наша задача - найти поправки к собственным значениям $A_1^{(0)} = 2 + h$, $A_k^{(0)} = 2k$, $k > 1$. Оператор \hat{A} самосопряжён, как и $\hat{\Lambda}$, тогда как возмущающий оператор \hat{V} самосопряжён не является, но это не портит нам построение теории возмущений.

Чтобы найти собственные значения и собственные функции возмущённого оператора, мы должны решить уравнение

$$(\hat{A} + \hat{V}) \psi_k = A_k \psi_k. \quad (63)$$

Как уже говорилось, полиномы Эрмита образуют полную ортонормированную систему на интервале $(-\infty, +\infty)$ с весом e^{-r^2} . В силу этого собственные функции ψ_k могут быть найдены в форме разложения по H_m - собственным функциям оператора \hat{A} :

$$\psi_k = \sum_{m=1}^{\infty} d_{k,m} H_m. \quad (64)$$

Подставляя разложение (64) в уравнение (63), получаем уравнение на A_k

$$d_{k,s} (A_k - A_s^{(0)}) = \sum_{m=1}^{\infty} d_{k,m} V_{s,m}, \quad (65)$$

где $V_{s,m} \equiv (H_s, \hat{V} H_m)$.

Согласно теории возмущений, решения уравнения (65) ищутся в виде

$$A_k = A_k^{(0)} + A_k^{(1)} + A_k^{(2)} \dots, \quad (66)$$

а коэффициенты разложения -

$$d_{k,m} = d_{k,m}^{(0)} + d_{k,m}^{(1)} + d_{k,m}^{(2)} \dots \quad (67)$$

Здесь под $A_k^{(1)}$, $d_{k,m}^{(1)}$ понимаем величины того же порядка малости, что и возмущение \hat{V} , под $A_k^{(2)}$, $d_{k,m}^{(2)}$ - второго порядка малости и т. д.

Будем работать в первом приближении, то есть, полагая $A_k = A_k^{(0)} + A_k^{(1)}$ и $d_{k,m} = d_{k,m}^{(0)} + d_{k,m}^{(1)}$.

В этом приближении в отсутствие вырождения собственных значений $A_k^{(0)}$, теория возмущений даёт нам следующий результат:

$$A_k = A_k^{(0)} + V_{k,k}, \quad (68)$$

$$\psi_k = H_k + \sum_{m \neq k} \frac{V_{k,m}}{A_m^{(0)} - A_k^{(0)}} H_m.$$

Условием применимости формул (68) является неравенство

$$|V_{k,m}| \ll |A_m^{(0)} - A_k^{(0)}|. \quad (69)$$

В нашем случае есть бесконечное число точек вырождения $\tilde{c}_1^{(k)}$, $k = 1, 2, \dots$, в окрестности которых нарушается условие (69). Тогда, согласно теории возмущений для близких уровней, мы будем искать правильные собственные функции $\psi_k^{(0)}$ в виде линейных комбинаций следующего вида:

$$\begin{aligned} \psi_k^{(0)} &= \sum_{i=1}^{N^*+1} d_{k,i}^{(0)} H_i, \quad k \leq N^* + 1, \\ \psi_k^{(0)} &= H_k, \quad k > N^* + 1. \end{aligned} \quad (70)$$

Здесь N^* - число учитываемых точек вырождения. В своей работе я рассматривал $N^* = 1, 2, 3, 4$. Согласно формулам (70), при $k > N^* + 1$ собственные функции строятся так же, как в невозмущённом случае, так что мы их в дальнейших расчётах учитывать не будем. Подставляя (70) в (63) и домножая слева на H_m , получаем

$$\sum_{i=1}^{N^*+1} d_{k,i}^{(0)} (A_{m,i} + V_{m,i}) = (A_k^{(0)} + A_k^{(1)}) d_{k,m}^{(0)}. \quad (71)$$

Для получения этого уравнения мы использовали ортогональность полиномов Эрмита и определения $A_{m,i}$ и $V_{m,i}$.

Рассматривая $m = 1, 2, \dots, N^* + 1$ в уравнении (71), мы получим систему из $N^* + 1$ линейных однородных уравнений на коэффициенты $d_{k,i}$, $i = 1, 2, \dots, N^* + 1$. Рассмотрим матрицу M_k этой системы. Мы ищем нетривиальное решение, поэтому приравниваем к нулю определитель этой матрицы и получаем уравнение $N^* + 1$ степени на $A_k^{(1)}$, $k = 1, 2, \dots, N^* + 1$. Из вида (71) понятно, что решение будет выражаться через величины $A_{i,j}$ и $V_{i,j}$. Значит, необходимо знать матричные элементы оператора возмущения $V_{i,j}$. Они, согласно формуле (62), имеют слагаемые двух типов: не содержащие в себе величину f_r и её производные и, соответственно, содержащие. Первые с учётом ортонормированности полиномов Эрмита легко берутся аналитически, тогда как для расчёта вторых потребовалось написать отдельную функцию в системе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica.

Мы получим $A_k^{(1)}$ в виде функции, кусочно заданной на интервалах $[\tilde{c}_1^*, \tilde{c}_1^{(k-1)})$, $[\tilde{c}_1^{(k-1)}, \tilde{c}_1^{(k)})$ и $[\tilde{c}_1^{(k)}, \tilde{c}_1^{**}]$, где \tilde{c}_1^* и \tilde{c}_1^{**} - границы рассматриваемого интервала концентрации мономеров.

Исключением являются функции A_1 и A_{N^*} , задаваемые соответственно на интервалах

$$\left[\tilde{c}_1^*, \tilde{c}_1^{(1)} \right), \left[\tilde{c}_1^{(1)}, \tilde{c}_1^{**} \right] \text{ и } \left[\tilde{c}_1^*, \tilde{c}_1^{(N^*)} \right), \left[\tilde{c}_1^{(N^*)}, \tilde{c}_1^{**} \right].$$

A_k представляет из себя сумму собственного значения невозмущённого оператора $A_k^{(0)}$ и поправки $A_k^{(1)}$. Аналогично (40), переходя от A_k к λ_k , построим соответствующие графики:

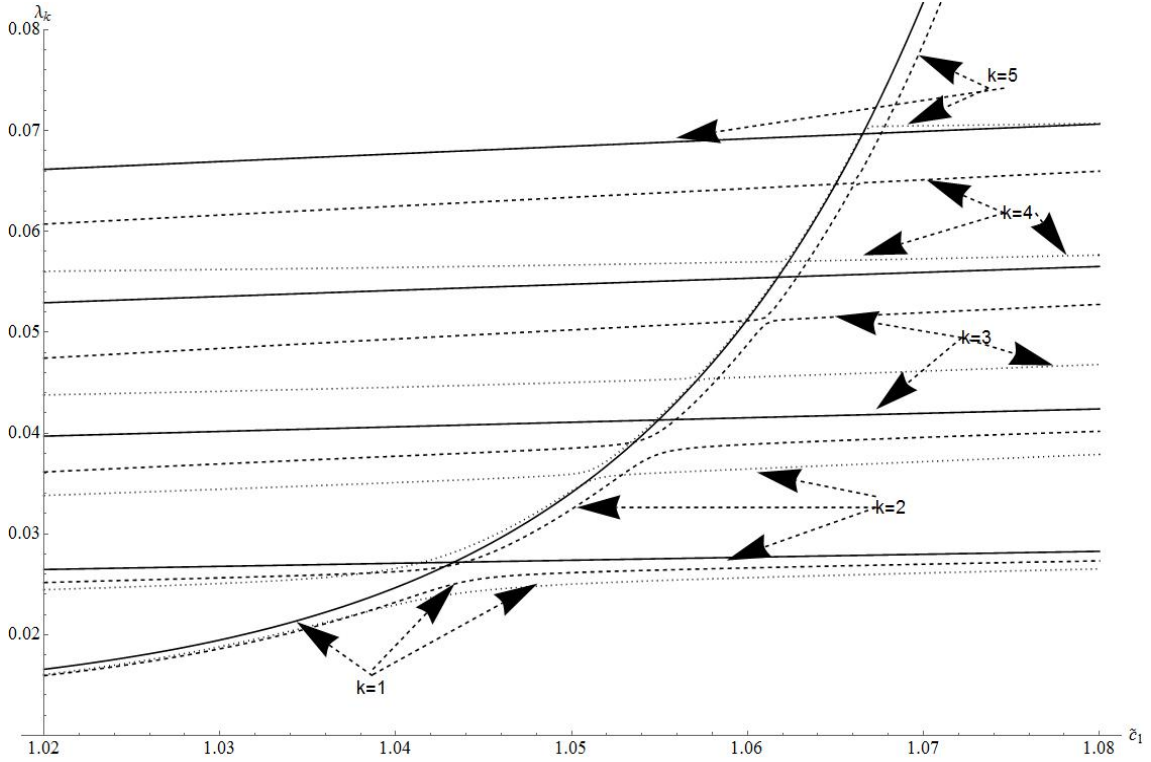


График 5: зависимость рассчитанных обратных времён быстрой релаксации от равновесной концентрации мономеров. Сплошная линия - нулевое приближение $\lambda_k^{(0)}$, пунктирная - с поправкой $\lambda_k^{(0+1)}$, точечная линия - численный результат λ_k^{Num} . На графике для удобства сдвинуты на единицу номера λ_k^{Num} ($\lambda_k^{Num} \rightarrow \lambda_{k-1}^{Num}$).

Видим, что учёт поправок внёс качественное изменение в график - возмущение сняло вырождение и $\lambda_k^{(0+1)}$ ведут себя подобно λ_k^{Num} , имея точки перегиба в окрестности $\tilde{c}_1^{(k)}$. Более того, если на графике 4 мы наблюдали сильный сдвиг $\lambda_k^{(0)}$ относительно соответствующих λ_k^{Num} , то сейчас он сократился более чем вдвое.

Интересно посмотреть, оказывает ли влияние учёт точек $\tilde{c}_1^{(k)}$ с большими номерами k на поведение $\lambda_k^{(0+1)}$ с малыми номерами. Рассмотрим это на примере обратного времени, соответствующего самому медленному процессу фазы быстрой релаксации - $\lambda_1^{(0+1)}$. Будем рассматривать разные N^* и смотреть на отклонения $\lambda_1^{(0+1)}$ от λ_1^{Num} на протяжении всего диапазона \tilde{c}_1 . Дополнительно рассмотрим отклонение $\lambda_{slow}^{(0)}$ от λ_1^{Num} , где

$$\lambda_{slow}^{(0)} = \begin{cases} \lambda_1^{(0)}, & \tilde{c}_1 \leq \tilde{c}_1^{(1)} \\ \lambda_2^{(0)}, & \tilde{c}_1 > \tilde{c}_1^{(1)} \end{cases} . \quad (72)$$

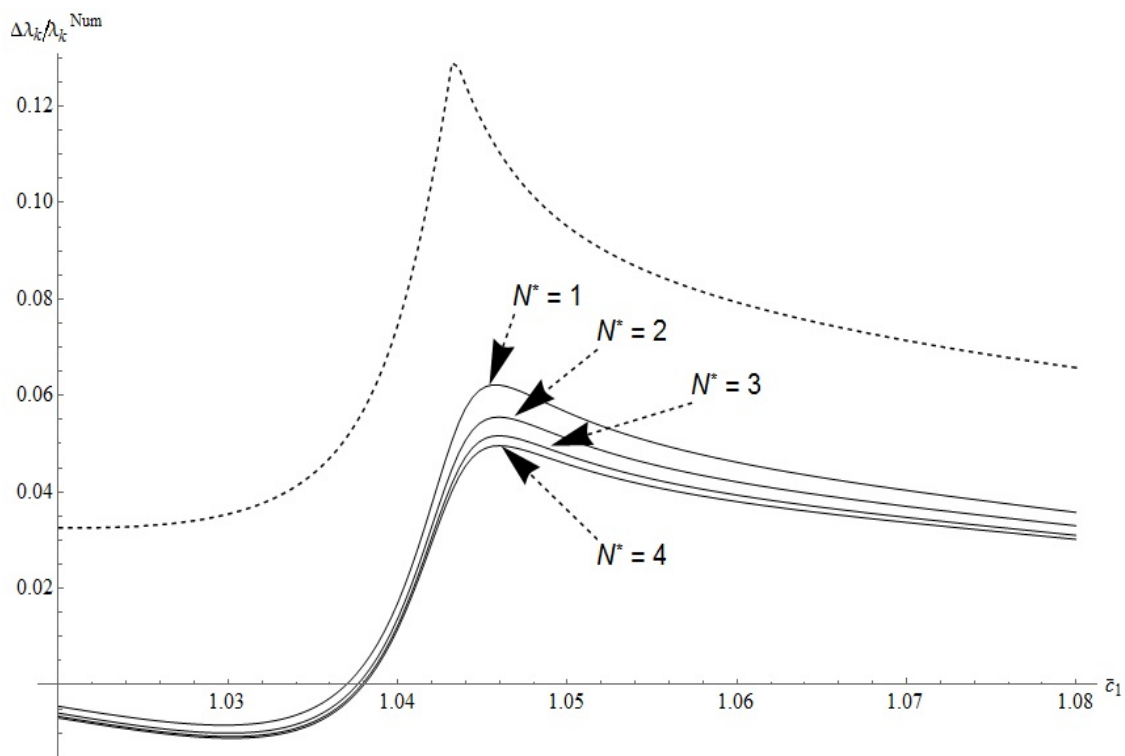


График 6: отклонение аналитически рассчитанных обратных времён быстрой релаксации $\lambda_1^{(0+1)}$ (сплошные линии для различных N^*) и $\lambda_{slow}^{(0)}$ (пунктирная линия) от численных результатов λ_1^{Num} , рассчитанное относительно λ_1^{Num} , в зависимости от равновесной концентрации мономеров.

Видно, что учёт дополнительных, даже далеко отстоящих от рассматриваемого собственного значения, точек вырождения улучшает результат, приближая собственные значения $\lambda_1^{(0+1)}$ к численному расчёту. Соответственно, можно предположить, что учёт большего числа точек $\bar{c}_1^{(k)}$, то есть рассмотрение $N^* > 4$, сдвинет спектр вниз. В данной работе это предположение проверено не было из-за длительности вычислений, быстро растущей с ростом N^* .

Но видно, что даже для $N^* = 1$, отклонение $\lambda_1^{(0+1)}$ от λ_2^{Num} не превышает 7%, тогда как $\lambda_{slow}^{(0)}$ достигает 13%.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были получены следующие результаты:

1. Разработана программа, позволяющая рассчитывать поправки к спектру обратных времен релаксации с учетом многих точек вырождения при определённых значениях концентрации ПАВ ($\tilde{c}_1^{(k)}, k = 1, 2, \dots$).
2. Показано, что вид спектра с поправками гораздо ближе к вычисленному дискретно, чем результаты нулевого приближения, и имеет правильное поведение в окрестности точек $\tilde{c}_1^{(k)}$.
3. На примере λ_1 показано, что даже далёкие (то есть, имеющие большие номера k) точки $\tilde{c}_1^{(k)}$ оказывают влияние на вид спектра.

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A.K. Shchekin, F.M. Kuni, A.P. Grinin, A.I. Rusanov, Kinetics of fast relaxation of cylindrical micelles, *Colloid J.* 68 (2) (2006) 248–252.
- [2] I. Babintsev, L.T. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker-Doring equation, *Soft Matter* 10 (2014) 2619–2631.
- [3] A.K. Shchekin, F.M. Kuni, A.P. Grinin, A.I. Rusanov, A kinetic description of the fast relaxation of coexisting spherical and cylindrical micelles, *Russ. J. Phys. Chem.* 82 (1) (2008) 101–107.
- [4] I. Babintsev, L.T. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles according to the difference Becker-Doring kinetic equations, *J. Chem. Phys.* 141 (6) (2014) 064901.
- [5] I. Babintsev, L.T. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker-Doring equations at different total surfactant concentration, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 044902.
- [6] I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Extension of the analytical kinetics of micellar relaxation: Improving a relation between the Becker–Doring difference equations and their Fokker–Planck approximation. *Physica A* 479 (2017) 551–562.
- [7] F. M. Kuni, A. K. Shchekin, and A. I. Rusanov A. P. Grinin. Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 2. direct and reverse fluxes of molecular aggregates over the activation barrier of micellization. *Colloid Journal*, 62(2):172–178, 2000.
- [8] A. I. Rusanov, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. K. Shchekin. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate. *Colloid Journal*, 64(5):605—615, September 2002.
- [9] I. Babintsev, L.T. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker-Doring equations at different total surfactant concentration, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 044902.