

АННОТАЦИЯ НАУЧНЫХ ТРУДОВ,

входящих в цикл работ авторского коллектива в составе чл.-корр. РАН Щёкина Александра Кимовича, профессора, зав. кафедрой статистической физики СПбГУ и профессора Аджемяна Лорана Цолаковича, профессора кафедры статистической физики СПбГУ «Кинетическая теория мицеллообразования и релаксации в растворах неионных поверхностно-активных веществ», представленный на соискание премии СПбГУ за фундаментальные достижения в науке в 2021 г.

В первой работе цикла (А.К. Shchekin, I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan. Full-time kinetics of self-assembly and disassembly in micellar solution via the generalized Smoluchowski equation with fusion and fission of surfactant aggregates. *Journal of Chemical Physics*, 2016, v.145, 174105) детально рассмотрена на всех временных масштабах кинетика самосборки и разборки сферических мицелл при их слиянии и распаде в неионных мицеллярных растворах на основе прямых численных решений обобщенных уравнений Смолуховского, описывающих эволюцию зависящих от времени концентраций молекулярных агрегатов для каждого числа агрегации. Изучены случаи мгновенного увеличения концентрации мономера выше и разбавления раствора ПАВ ниже критической концентрации мицелл при больших начальных отклонениях от конечного состояния равновесия. Все стадии эволюции мицелл были описаны и сопоставлены с результатами пошагового молекулярного механизма присоединения-отрыва мономера, на основе численного решения кинетических уравнений Беккера – Дёринга.

Во второй статье из цикла (I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Extension of the analytical kinetics of micellar relaxation: improving a relation between the Becker-Döring difference equations and their Fokker-Planck approximation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2017, v.479, pp.551–562) исследован переход при описании быстрой релаксации мицеллярных систем от бесконечной системы разностных уравнений Беккера – Дёринга к одному дифференциальному уравнению типа Фоккера – Планка для распределения агрегатов по числам агрегации. В рамках теории возмущений показано, что учет поправок к кинетическому уравнению, создаваемых вторыми производными при переходе от разностей к дифференциалам и отклонениями работы агрегации от параболической формы в окрестности минимума работы, снимает вырождение собственных значений и заметно улучшает согласие времени быстрой релаксации с результатами численного решения линеаризованных разностных уравнений Беккера – Дёринга.

В третьей статье из цикла (Л.Ц. Аджемян, А.К. Щёкин, И.А. Бабинцев. "Тонкая структура" моды медленной мицеллярной релаксации и скоростей агрегации в окрестности потенциального горба и ямы работы агрегации. *Коллоидный журнал*, 2017, т. 79, №. 3, с. 237–244) найдено аналитическое выражение для квазистационарного распределения агрегатов ПАВ по числам агрегации на стадии медленной релаксации мицеллярной системы. Полученное выражение учитывает фоновое изменение концентрации мономеров ПАВ в процессе медленной релаксации и позволяет установить ранее неизвестную тонкую структуру моды медленной релаксации, т.е. ее зависимость от чисел агрегации в интервале между максимумом и минимумом работы агрегации. В свою очередь, найденное выражение для моды релаксации позволяет уточнить аналогичную "тонкую структуру" скоростей агрегации в разных точках того же интервала между максимумом и минимумом работы агрегации, где скорости агрегации демонстрируют немонотонное поведение. Результаты подтверждаются численным решением системы разностных кинетических уравнений Беккера–Дёринга.

В четвёртой статье цикла (А.К. Щёкин, Л.Ц. Аджемян, И.А. Бабинцев, Н.А. Волков. Кинетика агрегации и релаксации в мицеллярных растворах ПАВ. *Коллоидный журнал*, 2018, том 80, № 2, с.115-149) представлен обзор кинетической теории агрегации и релаксации в мицеллярных растворах с начала 90-тых годов до настоящего времени. Рассмотрены результаты, полученные на основе аналитического и прямого численного решения кинетических уравнений Беккера–Дёринга и обобщенных уравнений Смолуховского, описывающих основные механизмы агрегации и релаксации на всех масштабах времен: от сверхбыстрой релаксации при установлении квазиравновесия в области докритических молекулярных агрегатов до завершающей стадии медленной релаксации мицелл к

финальному агрегативному равновесию. На основе капельной и линейной по числу агрегации моделей мицелл описана линейная и нелинейная по отклонениям от равновесия динамика перестройки мицеллярных систем, состоящих из одних сферических, одних цилиндрических и сосуществующих сферических и цилиндрических агрегатов. Сделан обзор результатов по молекулярному моделированию кинетики перестройки мицеллярных систем после начального возмущения.

В пятой статье цикла (Л.В. Аджемян, Т.Л. Ким, А.К. Щёкин. Стадия сверхбыстрой релаксации в мицеллярных растворах ПАВ. Коллоидный журнал, 2018, том 80, № 3, с. 259-263) отдельно рассматривается стадия сверхбыстрой релаксации в мицеллярных растворах ПАВ, заканчивающаяся установлением квазиравновесного распределения в предмицеллярной области размеров агрегатов. Это делается с помощью анализа спектра собственных значений матрицы кинетических коэффициентов системы линеаризованных разностных уравнений Беккера–Дёринга, описывающих полную многостадийную релаксацию в мицеллярной системе. Первое из упорядоченных в порядке возрастания собственных значений равно нулю (бесконечное время релаксации), что соответствует закону сохранению количества поверхностно-активного вещества. Второе значение очень мало, оно на несколько порядков отличается от ряда последующих значений и определяет обратное время медленной релаксации. Оставшиеся собственные значения описывают процессы быстрой релаксации и включают вклад релаксации как собственно мицеллярной области размеров агрегатов, так и предмицеллярной области. В этой части спектра удается численно выделить вклад процессов сверхбыстрой релаксации. Полученный результат подтверждается анализом спектра времен релаксации только предмицеллярных агрегатов, рассматриваемых как замкнутая система. Показано также, что спектр времен сверхбыстрой релаксации определяется главным образом первыми диагональными элементами матрицы линеаризованных уравнений Беккера–Дёринга и может быть описан аналитически.

В шестой статье цикла (И.А. Бабинцев, А.К. Щёкин, Л.Ц. Аджемян. Численное решение обобщенных уравнений Смолуховского для цилиндрических мицелл. Коллоидный журнал, 2018, Т. 80, №.5, С. 481–489) проведено исследование кинетики релаксации полидисперсных цилиндрических мицелл с различными начальными условиями, соответствующими быстрому концентрированию и разбавлению раствора ПАВ. За основу кинетического описания была взята система разностных обобщенных уравнений Смолуховского, учитывающая как захват и испускание мицеллами мономеров ПАВ, так и слияние и распад мицелл. Зависимости коэффициентов слияния цилиндрических агрегатов от чисел агрегации были построены на основании формул Бюргерса–Озеена для сфероцилиндрических частиц в вязкой жидкости. Полученное решение обобщенных кинетических уравнений Смолуховского в виде неравновесного распределения по числам агрегации цилиндрических мицелл было сопоставлено с численным решением кинетических уравнений Беккера–Дёринга для цилиндрических мицелл с теми же начальными условиями при молекулярном механизме агрегации через захват и испускание мономеров ПАВ.

В седьмой статье цикла (L.Ts.Adzhemyan, Yu.A.Eroshkin, A.K.Shchekin, I.A.Babintsev. Improved kinetic description of fast relaxation of cylindrical micelles. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2019, v. 518, n.15, pp. 299-311) на основе линеаризованного аналитического и численного кинетического описания молекулярного механизма агрегации были найдены времена иерархической релаксации для полидисперсной мицеллярной системы. Описание было основано на разностных и дифференциальных кинетических уравнениях Беккера–Дёринга с использованием подобранного граничного условия и улучшенных моделей для скорости присоединения мономеров ПАВ к цилиндрическим агрегатам. Были рассмотрены две такие модели: линейная модель для скорости присоединения к цилиндрическим агрегатам и модель для скорости присоединения к удлиненным сфероидальным агрегатам. Скорость присоединения мономеров к удлиненному сфероидальному агрегату была найдена в явном виде как функция числа агрегации. Получено аналитическое решение дифференциальных кинетических уравнений быстрой релаксации полидисперсных мицеллярных систем для линейной модели скорости агрегации. В случае скорости присоединения к удлиненному сфероидальному агрегату найдено новое полуаналитическое решение.

В восьмой работе из цикла (L.T. Adzhemyan, Y.A. Eroshkin, I.A. Babintsev, A.K. Shchekin. Analytical

description of molecular mechanism of fast relaxation of spherical micelles with the extended Becker–Döring differential equation. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, v.284, pp. 725–734) для улучшения и расширения кинетического анализа быстрой релаксации в ансамбле сферических мицелл в растворах ПАВ была разработана общая схема сведения системы линеаризованных разностных уравнений Беккера – Деринга к дифференциальному уравнению произвольного порядка по числу агрегации и последующего его решения по теории возмущений. Теория возмущений была сформулирована для любой модели сферических мицелл, где основное приближение соответствует кинетическому уравнению Анианссона для случая симметричной потенциальной ямы работы агрегации, а оператор возмущения записан в эрмитовой форме. Последнее позволяет использовать стандартные методы возмущений для нахождения быстрых времен релаксации с помощью расширенного дифференциального кинетического уравнения. Расчеты проводились во втором порядке теории возмущений, и самые большие времена быстрой релаксации были найдены в зависимости от концентрации ПАВ для капельной и квазикапельной моделей прямых сферических мицелл и звездной модели диблок-полимерных сферических мицелл. В случае капельной модели учет поправок дает концентрационную зависимость наибольшего времени быстрой релаксации, которая практически совпадает с результатами численного решения системы линеаризованных разностных уравнений Беккера – Деринга. Для квазикапельной модели найденные в основном приближении быстрые времена релаксации существенно отклоняются от численного результата (до 50%). Добавление поправок позволяет снизить эти отклонения до значительно меньшего значения (до 10%). Для модели звездной мицеллы было получено хорошее согласие аналитического и численного решений.

В девятой статье из цикла (Л.В. Аджемян, Ю.А. Ерошкин, Т.Л. Ким, А.К. Щекин. Численное описание быстрой релаксации в мицеллярных растворах на основе модели сфероцилиндров. *Коллоидный журнал*, 2019, Vol. 81, No. 3, pp. 275–280) на основе результатов, полученных в седьмой работе из цикла, был разработан полуаналитический метод расчета времени быстрой релаксации в растворах с цилиндрическими мицеллами, позволяющий без потери точности значительно сократить процедуру вычислений. Для кинетических коэффициентов присоединения мономеров к агрегату использовалась модель мицеллы в виде вытянутого эллипсоида, для которой задача нахождения диффузионного потока мономеров на мицеллу имеет аналитическое решение. Также были проведены численные расчеты диффузионного потока и времени быстрой релаксации для более реалистичной модели мицеллы в виде сфероцилиндра.

В последней работе из цикла (Ю. А. Ерошкин, Л.Ц. Аджемян, А.К. Щёкин. Общий подход к описанию быстрой релаксации с учетом специфики мицеллярных моделей. *Коллоидный журнал*, 2020, том 82, № 5, с. 560–568) было 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 с использованием аппроксимации для поведения работы агрегации в окрестности минимума работы. Развитый в статье подход на основе теории возмущений позволяет уже в главном порядке учесть возможную существенную асимметрию работы агрегации в окрестности ее минимума. Полученные значения ряда характерных времен быстрой релаксации показывают заметное улучшение точности. 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 коэффициентов присоединения как функций числа агрегации.