12

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ МИЦЕЛЛ И ВЕЗИКУЛ

А.В.Затовский, А.В.Звелиндовский, В.Лисы[1]

Изучены коллективные возбуждения сферических мицелл и безикул, моделируемых раствором капель несмешивающихся жидкостей. Развита корреляционная теория тепловых флуктуаций для гидродинамических полей капли сжимаемой жидкости, взвешенной в сжимаемом растворителе. Сформулированы граничные условия с учетом случайных тепловых источников на границе раздела жидкостей. Построены спектральные плотности флуктуаций гидродинамических полей, состоящие из вкладов от объемных и поверхностных спонтанных источников. Проведен детальный анализ зависимости спектров флуктуаций при различных соотношениях между размерами мицелл и везикул, глубиной проникновения вязкой волны и длиной звуковой волны. Приведены выражения для корреляционных функций флуктуаций полей скорости и плотности масс мицеллы.

Введение

Низкочастотные коллективные возбуждения мицелл и везикул проще всего описывать феноменологически, моделируя их слабым раствором капель жидкости, взвешенных в среде растворителя, с которым они не смешиваются. В работах [1–5] изучались законы дисперсии возбуждений, связанных с релаксацией формы поверхности мицелл к разновесной, или капилярные возбуждения сферических везикул. При этом основное внимание уделялось мицеллам или везикулам, моделируемым несжимаемой жидкостью, и флуктуациям локальных величин, тесно привязанных к флуктуациям отклонения формы от сферической. По этой причине, например, спектр флуктуаций плотности не отличается от спектра флуктуаций диэлектрической проницаемости. Кроме того, среди коллективных возбуждений можно выделить два вклада, один из которых связан с объмными гидродинамическими модами, изученными в [6], а второй — с поверхностными, закон дисперсии которых определяется локальной поверхностной энергией мицелл или везикул и гидродинамическими течениями в приповерхностном слое [3–5].

В настоящей работе построена корреляционная теория тепловых флуктуаций для гидродинамических полей капли сжимаемой жидкости,

[1] Университет П.Сафарика (Кошице, ЧСФР).

взвешенной в сжимаемом же растворителе. Изучение спектра корреляционных функций случайных гидродинамических полей основано на флуктуационно-диссипативной теореме (ФДТ). Плотности случайных полей, вызывающих тепловые флуктуации, распределены как по объему капли, так и вне его, а нормальная к поверхности раздела случайная сила вызывает флуктуации формы поверхности. Для простоты флуктуации поля температур не учитываются.

В разделе 1 построены уравнения движения для флуктуирующих величин и граничные условия на поверхности раздела капля–растворитель с учетом плотности поверхностной энергии, зависящей от инвариантов ее локальных радиусов кривизны. В разделе 2 обсуждаются флуктуации гидродинамических полей, порожденные объемными случайными источниками. В разделе 3 найдены обобщенные восприимчивости и связанные с ними спектральные плотности флуктуаций гидродинамических полей в капле под действием случайных источников на границе раздела капля–растворитель. В разделе 4 детально анализируется форма спектров коллективных возбуждений мицелл и везикул при различных соотношениях между размерами капли, глубиной проникновения вязкой волны и длиной звуковой волны.

1. Уравнения движения и граничные условия

Будем считать, что уравнения движения для флуктуационных полей скорости v, плотности $\delta\rho$ и давления δp являются линеаризованными уравнениями Навье–Стокса с постоянными коэффициентами сдвиговой η и объемной ζ вязкости и содержат спонтанные напряжения

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho + \rho \operatorname{div} v = 0,$$

$$\rho\frac{\partial v_l}{\partial t} = -c^2\nabla_l\delta\rho - \eta \operatorname{rot}_l \operatorname{rot} v + \left(\frac{\Delta}{3}\eta + \zeta\right)\nabla_l \operatorname{div} v + \nabla_n\sigma_{ln}, \tag{1}$$

где c — скорость звука, ρ — равновесная плотность.

Для капли жидкости, моделирующей сферическую мицеллу или везикулу, гидродинамические параметры и переменные снабдим индексом 1, а для внешней жидкости растворителя — 2. Поверхность границы раздела испытывает малые отклонения вблизи сферы радиуса R_0, эти радиальные отклонения представим в виде разложения по сферическим гармоникам

$$R(\vartheta,\varphi,t) = R_0\left[1 + \sum_{lm} u_{lm}(t)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right]. \tag{2}$$

В общем случае наряду с искривлениями поверхности следует ввести отклонение плотности и скорость потока поверхностно-активного вещества (ПАВ). В нашем описании эти величины считаются равновесными, так что граница раздела бесконечно тонкая и характеризуется плотностью поверхностной энергии ε^s, которую можно представить в виде разложения по локальным радиусам кривизны R_1 и R_2 границы раздела

$$\varepsilon^s = \alpha - \beta\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \frac{\varkappa}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2 + \frac{\bar{\varkappa}}{R_1R_2}. \tag{3}$$

Это разложение необходимо учитывать в условиях экстремально малых значений коэффициента поверхностного натяжения a при добавлении в смесь нерастворимых жидкостей ПАВ. Обсуждение коэффициентов разложения β, $\varkappa$ и $\bar{\varkappa}$ по инвариантам радиусов кривизны приведено в [7,4]. Отметим лишь, что для мицелл можно считать $\beta > 0$, если радиус кривизны отсчитывается изнутри мицеллы. Для везикул $\beta = 0$, а разложение имеет физический смысл, если $\varkappa > 0$, $2\varkappa + \bar{\varkappa} > 0$. Эти условия гарантируют положительную определенность полной поверхностной энергии при малых радиусах R_0, а распределение мицелл по размерам имеет максимум при R_0 при условии $k_Б T/8\pi(\varkappa + \bar{\varkappa}) \ll 1$ ($k_Б T$ — произведение постоянной Больцмана и температуры).

При малых отклонениях формы поверхности (2) от сферической поверхностная энергия с точностью до членов второго порядка по амплитудам отклонения u_{lm} имеет вид [1,4]

$$E^s = \frac{R_0^2}{2} \sum_{l,m} \alpha_l (l-1)(l+2)|u_{lm}|^2, \quad l \geqslant 2, \tag{4}$$

где введено обозначение

$$\alpha_l = \alpha - \frac{2\beta}{R_0} + l(l+1)\frac{\varkappa}{R_0^2}. \tag{5}$$

Суммирование в (2) и (4) начинается с $l = 2$, так как $l = 0$ соответствует равномерному расширению капли, а член $l = 1$ — смещению капли как целого, при котором ее энергия не изменяется. Предельное значение индекса суммирования $l_{\max} \simeq \pi R_0/a$, где a — межатомное расстояние. Мицелла будет устойчива относитлеьно малых возмущений при $\alpha_l > 0$.

Для гидродинамических полей, удовлетворяющих уравнениям (1), на границе раздела должны выполняться условия непрерывности касательных к поверхности компонент скорости и тензора натяжений. Нормальные компоненты скорости, радиальные в сферической системе координат с началом в центре равновесной сферы, равны скорости радиального смещения самой поверхности

$$v_{1r} = v_{2r} = \dot{R}. \tag{6}$$

Граничное условие для нормальных компонент сил содержит избыточное лапласово давление и спонтанную поверхностную силу, определяемую радиальными компонентами объемных напряжений $f_r^{(s)} = \delta_{rr}^{(2)} - \sigma_{rr}^{(1)}$

$$-\delta p_1 + \left(\zeta_1 - \frac{2}{3}\eta_1\right)\operatorname{div} v_1 + 2\eta_1 \frac{\partial v_{1r}}{\partial r} + \sum_{lm} \frac{\alpha_l}{R_0}\left[l(l+1) - 2\right] u_{lm} Y_{lm} =$$

$$= -\delta p_2 + \left(\zeta_2 - \frac{2}{3}\eta_2\right)\operatorname{div} v_2 + 2\eta_2 \frac{\partial v_{2r}}{\partial r} + f_r^{(s)}. \tag{7}$$

Поскольку линейное приближение подразумевает малость смещений u_{lm} по сравнению с единиицей, то все граничные условия следует рассматривать при $r = R_0$. Удобно перейти к фурье-компонентам по времени, оставляя для них прежние обозначения и заменяя дифференцирование по времени умножением на $-l\omega$.

Вследствие линейности гидродинамических уравнений для поля скорости и давления и линейности граничных условий полное решение краевой задачи для неоднородных уравнений будем искать в виде суммы двух вкладов. Пусть первый удовлетворяет неоднородным уравнениям во всем пространстве с нулевыми значениями скорости течения на границе раздела двух жидкостей. Второй вклад определяется уравнениями гидродинамики без объемных случайных источников, но с условиями непрерывности касательных компонент скорости и тензора натяжений и условиями (6), (7) для нормальных компонент. Спектральные плотности тепловых полей исходной задачи распадаются на два независимых вклада: спектральные плотности полей, возбуждаемые объемными спонтанными натяжениями, и силы $f_r^{(s)}$, распределенные на поверхности раздела.

2. Спектральные флуктуации гидродинамических полей капли с объемными случайными источниками

Для теплового гидродинамического течения с нулевым значением скорости на поверхности раздела внутренняя задача полностью отделяется от внешней. Флукутуации жидкости внутри сферической поверхности с распределенными в объеме капли спонтанными источниками найдены нами в [6]. Здесь мы восстановим лишь часть результатов, относящихся к флуктуациям полей скорости и плотности. Эйлеровы поля скорости внутри капли представим в виде разложения по ортонормированным базисным функциям векторного уравнения Гельмгольца [8]

$$\mathbf{v}(r,\omega) = \sum_{\lambda} \left[u_{\lambda}^{L}(\omega)\tilde{\mathbf{L}}_{\lambda}(r) + u_{\lambda}^{N}(\omega)\tilde{\mathbf{N}}_{\lambda}(r) + u_{\lambda}^{M}\tilde{\mathbf{M}}_{\lambda}(r) \right]. \tag{8}$$

Три системы решений, конечные при $r=0$, определяются дифференцированием произведения сферических угловых функций и сферических функций Бесселя

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{lm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{k}\nabla(Y_{lm}(\vartheta,\varphi)j_l(kr)), \\ \mathbf{M}_{lm}(\mathbf{r}) &= \mathrm{rot}(\mathbf{r}Y_{lm}(\vartheta,\varphi)j_l(kr)), \\ \mathbf{N}_{lm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{k}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{M}_{lm}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{9}$$

Тильдой в (8) обозначены нормированные функции (9). Из граничного условия $\mathbf{v}(R_0,\omega)=0$ следуют трансцендентные уравнения для собственных значений k_λ

$$j_l(\beta_{ln}) = 0, \quad k_\lambda = \beta_{ln}/R_0, \tag{10}$$

$$\begin{aligned} &\gamma_{ln}j_l'(\gamma_{ln}) + \alpha j_l(\gamma_{ln}) = 0, \\ &\alpha = -l, \quad l+1, \quad k_\lambda = \gamma_{ln}/R_0. \end{aligned} \tag{11}$$

Индекс n определяет номер корня. Значения из (10) — собственные для функции $\mathbf{M}$, а из (11) — для $\mathbf{L}$ и $\mathbf{N}$. Индекс λ обозначает набор индексов суммирования l, m, n.

Спектральные плотности флуктуирующих полей найдем с помощью ФДТ. В этом случае необходимо иметь выражение для средней мощности, диссипируемой в системе под действием случайных источников. Диссипацию энергии запишем в виде вкладов от источников во внутренней и внешней областях и от поверхностных источников

$$Q = Q^{(1)} + Q^{(2)} + Q^{(s)}, \quad Q^{(s)} = -\operatorname{Re}\int \dot{R}^* f^{(s)} ds,$$

$$Q^{(1,2)} = -\operatorname{Re}\int\limits_{(V_{1,2})} \mathbf{f}^{(1,2)}(\mathbf{r})\mathbf{v}^{(1,2)}(\mathbf{r})d^3r,$$

$$f_l^{(1,2)} = \nabla_a \sigma_{la}^{(1,2)}. \tag{12}$$

Объемную плотность сил $f^{(1)}$ разложим таким же, как и в (8), способом с коэффициентами разложения $f_\lambda^a(\omega)$, $a = M, N, L$. После усреднения по времени для поглощаемой каплей мощности будем иметь

$$\overline{Q^{(1)}} = -\operatorname{Re}\sum_{\lambda a} u_\lambda^a(\omega) f_\lambda^{a*}(\omega). \tag{13}$$

Из уравнений гидродинамики находим линейную связь между амплитудами разложения скорости и силы, так что с помощью (13) по ФДТ [9] восстанавливаем матрицу обобщенной восприимчивости и спектральные плотности тепловых флуктуаций амплитуд разложения скорости. Результат с учетом малости поглощения на расстояниях порядка длины полны возмущения имеет вид

$$\langle |u_\lambda^{M,N}(\omega)|^2\rangle_\omega = \operatorname{Re}\frac{k_Б T}{\pi\rho_1(-i\omega + \nu_{1\perp}k_\lambda^2)},$$

$$\langle |u_\lambda^L|^2\rangle_\omega = \operatorname{Re}\frac{k_Б T}{\pi\rho_1}\frac{-i\omega}{c_1^2 k_\lambda^2 - \omega^2 + i\omega\nu_{1\parallel}k_\lambda^2}, \tag{14}$$

где $\nu_\perp = \eta/\rho$, $\nu_\parallel = (4\eta/3 + \zeta)/\rho$.

С учетом этого легко восстановить спектральные плотности тепловых флуктуаций гидродинамического поля скорости

$$\langle \mathbf{v}_1(\mathbf{r},t)\mathbf{v}_1(\mathbf{r}',t')\rangle_\omega = \frac{k_Б T}{\pi\rho_1}\operatorname{Re}\sum_\lambda \sum_{a=L,M,N} \langle |u_\lambda^a|^2\rangle_\omega \mathbf{a}_\lambda(\mathbf{r})\mathbf{a}_\lambda^*(\mathbf{r}'). \tag{15}$$

Спектр флуктуаций плотности с учетом (15) и уравнения непрерывности принимает вид

$$\langle \delta\rho_1(\mathbf{r},t)\delta\rho_1(\mathbf{r}',t')\rangle_\omega =$$

$$= \sum_\lambda \langle |u_\lambda^L|^2\rangle_\omega \left(\frac{\rho_1 k_\lambda}{\omega}\right)^2 \tilde{\mathbf{L}}_\lambda(\mathbf{r})\tilde{\mathbf{L}}_\lambda^*(\mathbf{r}'). \tag{16}$$

Наибольший интерес представляют флуктуации с $l \geqslant 2$, которые соответствуют возбуждениям внутри мицеллы или везикулы и не связаны с равномерным увеличением (уменьшением) объема и перемещением центра масс.

3. Спектральные флуктуации жидкости, возбуждаемые поверхностными случайными источниками

В этом случае необходимо иметь решение однородных уравнений Навье–Стокса для внешней и внутренней областей, разделенных флуктуирующей поверхностью, на которой имеются случайные источники теплового течения. Поле скорости удобно представить в виде разложения по ортонормированным векторным сферическим функциям P, B и C [8]

$$\mathbf{v}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{lm}[\mathbf{P}_{lm}(\vartheta,\varphi)F_{lm}(r) + \mathbf{B}_{lm}(\vartheta,\varphi)G_{lm}(r) + \mathbf{C}_{lm}(r)H_{lm}(r)]. \tag{17}$$

Из уравнений Навье–Стокса можно получить систему линейных уравнений для скалярных коэффициентов разложения. Для внутренней области решения этой системы, конечные при $r = 0$, имеют вид

$$F_{1lm}(r) = C^L_{1lm}j'_l(k_{1\|}r) + C^N_{1lm}\frac{l(l+1)}{k_{1\perp}r}j_l(k_{1\perp}r),$$

$$H_{1lm}(r) = \sqrt{l(l+1)}\,C^M_{1lm}j_l(k_{1\perp}r),$$

$$G_{1lm}(r) = \sqrt{l(l+1)}\left[C^L_{1lm}\frac{j_l(k_{1\|}r)}{k_{1\|}r} + C^N_{1lm}\left(j'_l(k_{1\perp}r) + \frac{j_l(k_{1\perp}r)}{k_{1\perp}r}\right)\right]. \tag{18}$$

Здесь введены обозначения

$$k_{1\perp} = \sqrt{\frac{i\omega\rho_1}{\eta_1}}, \quad k_{1\|} = \frac{\omega}{c_1}\left(1 - \frac{i\omega\nu_{1\|}}{c_1^2}\right)^{-1/2}, \tag{19}$$

верхние индексы возле констант интегрирования имеют такой же смысл, как и в (8), а индексы сферических гармоник ниже будут опущены. Решения для внешней области, соответствующие слабозатухающим продольным волнам и затухающим поперечным сдвиговым волнам, получаются заменой индекса 1 на 2 и функцией Бесселя на функции Ханкеля первого рода $h_l^{(1)}$. Граничные условия для амплитуд касательных составляющих C_1^M и C_2^M приводят к результату $C_1^M = C_2^M = 0$. Оставшиеся четыре набора неизвестных коэффициентов для $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ вместе с неизвестными амплитудами поверхностных смещений u_{lm} для каждого l и m определяются системой пяти неоднородных алгебраических уравнений

$$\tilde{C}_1^L Q(x_1) + \tilde{C}_1^N l(l+1) = R_0\dot{u}, \quad \tilde{C}_2^L H(x_2) + \tilde{C}_2^N l(l+1) = R_0\dot{u},$$

$$\tilde{C}_1^L + \tilde{C}_1^N(1 + Q(y_1)) = \tilde{C}_2^L + \tilde{C}_2^N(1 + H(y_2)),$$

$$\eta_1\left[2\tilde{C}_1^L(Q(x_1) - 1) - 2\tilde{C}_1^N\left(Q(y_1) + 1 - l(l+1) + \frac{1}{2}y_1^2\right)\right] =$$

$$= \eta_2\left[2\tilde{C}_2^L(H(x_2) - 1) - 2\tilde{C}_1^N\left(H(y_2) + 1 - l(l+1) + \frac{1}{2}y_2^2\right)\right],$$

$$-\tilde{C}_1^L\eta_1[y_1^2+4Q(x_1)-2l(l+1)]+2\tilde{C}_1^N l(l+1)\eta_1(Q(y_1)-1)+$$
$$+\alpha_l(l+2)(l-1)u+\tilde{C}_2^L\eta_2[y_2^2+4H(x_2)-2l(l+1)]-$$
$$-2\tilde{C}_2^N l(l+1)\eta_2(H(y_2)-1)=R_0 f_{lm}^{(s)}. \qquad (20)$$

Здесь $f_{lm}^{(s)}$ — амплитуда разложения случайной силы на поврхности по сферическим гармоникам, введены дополнительные обозначения

$$Q_l(x)=\frac{xj_l'(x)}{j_l(x)},\quad H_l(x)=\frac{xh_l^{(1)\prime}(x)}{h_l^{(1)}(x)}, \qquad (21)$$

$$x_1=k_{1\parallel}R_0,\qquad y_1=k_{1\perp}R_0,$$

$$\tilde{C}_1^L=C_1^L\frac{j_l(x_1)}{x_1},\quad \tilde{C}_2^L=C_2^L\frac{h_l^{(1)}(x_2)}{x_2},\quad \tilde{C}_1^N=C_1^N\frac{j_l(y_1)}{y_1},\quad \tilde{C}_2^N=C_2^N\frac{h_l^{(1)}(y_2)}{y_2}. \qquad (22)$$

Из системы линейных уравнений по правилу Крамера легко выразить все неизвестные коэффициенты через амплитуду случайной силы. Для внутренней области решение запишем в виде

$$\tilde{C}_{1lm}^L=A_{lm}^L f_{lm}^{(s)}\quad \tilde{C}_{1lm}^N=A_{lm}^N f_{lm}^{(s)}. \qquad (23)$$

Для средней мощности, диссипируемой в системе под действием случайных поверхностных источников, из (12) получим

$$\overline{Q^{(s)}}=-\operatorname{Re}R_0^2\sum_{lm}[\tilde{C}_{1lm}^L Q_l(x_1)+\tilde{C}_{1lm}^N l(l+1)]f_{lm}^{(s)*}. \qquad (24)$$

Уравнения (23) совместно с выражением (24) позволяют воспользоваться ФДТ для построения спектральных плотностей флуктуирующих амплитуд разложения, так что результат расчета принимает вид

$$\langle\tilde{C}_{1\lambda}^L\tilde{C}_{1\lambda'}^{L*}\rangle_\omega=\frac{k_Б T}{\pi R_0^2}\operatorname{Re}\frac{A_\lambda^L}{Q_l^*(x_1)}\delta_{\lambda\lambda'},\quad \langle\tilde{C}_{1\lambda}^N\tilde{C}_{1\lambda'}^{N*}\rangle_\omega=\frac{k_Б T\delta_{\lambda\lambda'}}{\pi R_0^2 l(l+1)}\operatorname{Re}A_\lambda^N. \qquad (25)$$

С учетом найденных выражений спектральная плотность эйлеровых корреляционных функций скорости принимает вид

$$\langle\mathbf{v}_1(\mathbf{r},t)\mathbf{v}_1(\mathbf{r}',t')\rangle_\omega=\operatorname{Re}\sum_{lm}[\langle|C_{1lm}^L|^2\rangle_\omega\times$$
$$\times L_{lm}(k_{1\parallel}r)\mathbf{L}_{lm}^*(k_{1\parallel}r')+\langle|C_{1lm}^N|^2\rangle_\omega\mathbf{N}_{lm}(k_{1\perp}r)\mathbf{N}_{lm}^*(k_{1\perp}r')], \qquad (26)$$

где восстановлены векторные функции (9).

Явный вид коэффициентов $A_{lm}^{M,L}$ в (25) очень громоздкий и выписывать его не будем. Корни детерминанта алгебраических уравнеий (20) содержат все типы коллективных возбуждений раствора мицелл или везикул, связанных с флуктуационными движениями поверхности и свойствами приповерхностных течений.

4. Флуктуация формы поверхности мицелл и капиллярные возбуждения везикул

Спектральную плотность флуктуаций смещения поверхности капли легко восстановить по радиальной части флуктуаций поля скорости (26) либо непосредственно с использованием ФДТ из (20) и (21)

$$\langle |u_{lm}|^2\rangle_\omega = \frac{1}{(\omega R_0)^2}[l^2(l+1)^2\langle|\tilde{C}^N_{1lm}|^2\rangle_\omega +$$

$$+|Q_l(x_1)|^2\langle|\tilde{C}^L_{1lm}|^2\rangle_\omega] = \frac{k_Б T}{\pi R_0^4\omega^2}\,\mathrm{Re}[l(l+1)A^N_{lm} + Q_l(x_1)A^L_{lm}]. \qquad (27)$$

Соотношения между размерами мицелл или везикул, глубиной проникновения вязкой волны и длиной звуковой волны определяют характер их коллективных возбуждений. Типичный размер мицелл порядка $10^2 - 10^3$ Å, поэтому для низкочастотных акустических возбуждений $\omega R/c \ll 1$. Если при этом глубина проникновения сдвиговой волны велика по сравнению с размером мицеллы, то $\omega R_0^2/\nu \ll 1$ и колебания будут затруднены; речь идет лишь об искажениях формы поверхности. Воспользуемся этими условиями для существенного упрощения вида спектров корреляционных функций смещений поверхности. При этом следует учесть, что результаты сильно зависят от последовательности предельных переходов.

1) Пусть эффекты сжимаемости незначительны, так что выполняются условия $|x_{1,2}| \ll |y_{1,2}| \ll 1$. В этом случае, ограничиваясь лишь главными членами по $|y|$, находим

$$\langle|u_{lm}|_2\rangle_\omega = \frac{k_Б T}{\pi R_0^2}\frac{\left[\omega_2 + \left(\frac{1}{\tau_{\alpha 1}} - \omega^2\tau_1\right)^2\right]^{-1}}{\alpha_l(l+2)(l-1)\tau_{\alpha 1}}. \qquad (28)$$

Здесь введены обозначения

$$\frac{1}{\tau_{\alpha 1}} = \alpha_l(l+2)(l-1)l(l+1)(2l+1)\frac{\eta_1+\eta_2}{R_0 q_l p_l}, \quad \rho_l = \frac{\rho_1}{l} + \frac{\rho_2}{l+1}, \qquad (29)$$

$$q_l = 2(l^2-1)\eta_1 + (2l^2+1)\eta_2, \quad p_l = (2l^2+4l+3)\eta_1 + 2l(l+2)\eta_2,$$

$$\tau_1 = \frac{R_0^2}{q_l p_l}\left\{\rho_l l(l+1)(2l+1)(\eta_1+\eta_2) + 2(\eta_1-\eta_2)\left[\frac{\rho_1 l(l+2)q_l}{\eta_1(2l+3)(2l+5)} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{\rho_2(l^2-1)p_l}{\eta_2(2l-3)(2l-1)}\right]\right\}. \qquad (30)$$

Эти результаты совпадают с полученными в [5], где проведен более детальный анализ полюсов спектральных плотностей смещений поверхности для несжимаемой жидкости. Поскольку $\omega\tau_1 \ll 1$, то спектр (28) близок к лоренцевскому с шириной, определяемой по (29), и соответствует передемпфированной моде колебаний поверхности. Одновременной (стационарный) коррелятор поверхностных смещений определяется интегрированием (28) по всем частотам и равен

$$\langle u_{lm}^2(t)\rangle = \frac{k_Б T}{R_0^2\alpha_l(l-1)(l+2)}\left(1-\frac{\tau_1}{\tau_{\alpha 1}}\right)^{-1/2}. \qquad (31)$$

Учет эффектов сжимаемости в рассматриваемом случае приводит к тому, что к времени релаксации τ_1 добавляются линейные по отношению к $\eta/c^2\rho$ вклады, так что

$$\tau_1 \to \tau_1 + \gamma_1\eta_1/c_1^2\rho_1 + \gamma_2\eta_2/c_2^2\rho_2$$

с безразмерными коэффициентами γ_1, γ_2. На форму спектра эти члены влияют мало. Результат (31) лишь радикалом, близким к единице, отличается от стационарного, вытекающего из поверхностной энергии (4).

2) Рассмотрим условия, когда $|y_{1,2}| \ll |x_{1,2}| \ll 1$ (например, большие значения η_1 и η_2). Спектральная плотность флуктуаций смещения снова лоренцева

$$\langle|u_{lm}|^2\rangle_\omega = \frac{k_Б T}{\pi R_0^2\alpha_l(l+2)(l-1)}\frac{\tau_{\alpha 2}}{1+(\omega\tau_{\alpha 2})^2}, \quad \tau_{\alpha 2} = \frac{2R_0[(l-1)\eta_1+2\eta_2]}{\alpha_l(l-1)}, \qquad (32)$$

но ширина имеет другую параметрическую зависимость от вязкостей.

3) Пусть, наконец, вязкость мицеллы сильно превышает вязкость внешней жидкости $\eta_1 \gg \eta_2$ и $|y_1| \ll |x_1| \ll 1$. Выпишем спектр лишь квадрупольных флуктуаций поверхности ($l=2$)

$$\langle|u_{lm}|^2\rangle_\omega x = \frac{k_Б T}{\pi R_0^3\eta_1}\frac{b_0}{\omega^2+\tau_3^{-2}}, \quad \frac{1}{\tau_3} = \frac{b_0\alpha_l}{R_0\eta_1} + \frac{b_1c_1^2\rho_1}{\eta_1}, \qquad (33)$$

b_1 и b_2 — численные коэффициенты порядка единицы.

4) В противоположном предельном случае малой глубины проникновения сдвиговой волны $|y_{1,2}| \gg 1$ спектральная плотность флуктуаций смещения поверхности соответствует капиллярным волнам. С учетом малости $|x_{1,2}| \ll 1$ находим

$$\langle|u_{lm}|^2\rangle_\omega = \frac{k_Б T}{\pi R_0^5\rho_l}\frac{\sqrt{\omega_1\omega/2}}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\omega_1\omega^3}, \quad \omega > 0 \qquad (34)$$

с обозначениями

$$\omega_0^2 = \frac{\alpha_l(l+2)(l-1)}{R_0^3\rho_l}, \quad \omega_1 = \left[\frac{2l+1}{l(l+1)}\frac{\sqrt{\eta_1\eta_2}}{\sqrt{\rho_1\eta_1}+\sqrt{\rho_2\eta_2}}\frac{\rho_2(\rho_1-\rho_2)}{R_0\rho_l\sqrt{\rho_1\rho_2}}\right]^2. \qquad (35)$$

Область применимости (34) ограничена со стороны низких частот. В главном по малой величине ω_1/ω_0 приближении спектр (34) можно упростить, представив его следующим выражением:

$$\langle|u_{lm}|^2\rangle_\omega = \frac{k_Б T}{\pi R_0^5\rho_l\sqrt{2\omega_0\omega_1}}\frac{1}{\omega^2+(\omega^2-\omega_0^2)/\omega_0\omega_1}, \qquad (36)$$

что приводит к статическому значению коррелятора с главным вкладом из (31)

$$\langle u_{lm}^2 \rangle = \frac{k_Б T}{\rho_l R_0^5 \omega_0^2} \left(1 + O\left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right)\right). \tag{37}$$

5) Приведем еще один результат, соответствующий условиям $|y| > |x| \gg 1$,

$$\langle |u_{lm}|^2 \rangle_\omega = \frac{k_Б T}{4\pi(\eta_1 + \eta_2) R_0^3} \operatorname{Re}\left[i\omega\left(-i\omega + \frac{1}{\tau_4} - i\omega\sqrt{-i\omega\tau_5}\right)\right]^{-1},$$

$$\frac{1}{\tau_4} = \frac{\alpha_l(l-1)(l+2)}{4R_0(\eta_1+\eta_2)}, \quad \tau_5 = \frac{R_0^2}{16(\eta_1+\eta_2)^2}(\rho_1\sqrt{\nu_{1\|}} + \rho_2\sqrt{\nu_{2\|}})^2. \tag{38}$$

Спектральные плотности амплитуд (25), определяющие корреляционные функции поперечной и продольной составляющих скорости теплового течения внутри мицеллы в приближении $|x| \ll |y| \ll 1$, имеют такую же, как и в (28), частотную зависимость

$$\langle |\tilde{C}_1^N|^2 \rangle_\omega = \frac{k_Б T \eta_1}{\pi R_0^2 \rho_1(\eta_1+\eta_2)} \frac{(2l+3)q_l}{(l-1)l(l+1)(l+2)(2l+1)} \frac{1}{1+(\omega\tau_{1\alpha})^2}. \tag{39}$$

Приведем еще в таком же приближении спектр флуктуаций плотности мицеллы или везикулы, который определяется флуктуациями амплитуд продольного поля скорости, и с учетом свойств сферических функций представим в виде

$$\langle \delta\rho_1(r,t)\delta\rho_1(r',t') \rangle_\omega = \frac{k_Б T \rho_1 \eta_1}{4\pi^2 c_1^4(\eta_1+\eta_2)} \times$$

$$\times \frac{\omega^2}{1+(\omega\nu_{1\|}/c_1^2)^2} \sum_{l>1} P_l(\cos(rl')) \left(\frac{rr'}{R_0^2}\right)^l \frac{(l+1)(2l+1)(2l+3)q_l}{\alpha_l l(l-1)(l+2)[1+(\omega\tau_{1\alpha})^2]}. \tag{40}$$

Полные результаты для корреляционных функций гидродинамических полей наряду с вкладами коллективных мод поверхностных возбуждений содержат объемные (15)–(16).

Заключение

Нами изучены низкочастотные динамические свойства слабого раствора мицелл или везикул, моделируемых сжимаемой вязкой каплей. Для такой капли существенными являются коллективные моды поверхностных и объемных возбуждений. Вклад в спектральные плотности флуктуаций гидродинамических полей объемных возбуждений капли отличается от спектральных плотностей неограниченной однородной жидкости лишь дискретным характером волновых чисел. Поверхностные возбуждения существенно зависят от соотношения между размером капли, глубиной проникновения вязкой волны и длиной слабозатухающей звуковой волны. Для мицеллы поверхностные возбуждения сильно демпфированы и спектр поверхностных возбуждений мало отличается от лоренцевого с временем релаксации $\tau_{\alpha 1}$ из (29). С резким уменьшением вязкости внешней среды форма спектра не меняется, но ее ширина более чувствительна к эффектам сжимаемости. Для везикул выполняется условие $\omega_1/\omega_0 \sim \eta^2/\alpha_l \rho R_0 \ll 1$, соответствующее малому затуханию капиллярной волны для капель большого размера. Результирующий спектр флуктуаций плотности, определяемый суммой выражений (16) и (40), позволяет после фурье-преобразования по пространственным переменным определить сечение рассеяния медленных нейтронов или света на микроэмульсиях и применим для интерпретации опытов [10] по нейтронному спиновому эху на таких системах. В нашей модели мицелл и везикул не учитывалось возможное изменение концентрации ПАВ на поверхности, порождающее дополнительную концентрационную моду [4,5]. Но развитый метод изучения спектральных свойств корреляционных функций гидродинамических полей позволяет учесть и дополнительные переменные.

Список литературы

[1] *Hasse R.W.* // Ann. Phys. 1975. Vol. 93. P. 68–87.
[2] *Milner S., Safran S.A.* // Phus. Rev. A. 1987. Vol. 38. N 9. P. 4371–4379.
[3] *Sparling L.C., Sedlak J.E.* // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 39 N 3. P. 1351–1364.
[4] *Лебедев В.В., Муратов А.Р.* // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып. 5. С. 1751–1771.
[5] *Lisy V.* // Phys. Lett. A. 1990. Vol. 150. N 2. P. 105–112.
[6] *Затовский А.В., Звелиндовский А.В.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 9. С. 129–131.
[7] *Helfrich W.* // Z. Naturforsch. 1975. Vol. 103b. P. 67–83.
[8] *Морс Ф.М., Фешбах Г.* // Методы теоретической физики. Т. 2. М.: ИЛ, 1960. 886 с.
[9] *Рытов С.М.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. Вып. 1. С. 167–178.
[10] *Huang J.S., Milner S.T., Farago B., Richter D.* // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. N 22. P. 2600–2603.

Одесский университет им.И.И.Мечникова

Поступило в Редакцию
11 июля 1991 г.