**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Направление подготовки:** *Химия*

**Образовательная программа:** *Химия*

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

*Молекулярно-термодинамическое моделирование распределения алканолов между мицеллой ионной жидкости и окружением.*

Студентка 4 курса

*Ракитина Александра Олеговна*

Ступень образования:

*Бакалавриат*

Научный руководитель:

*д.х.н., профессор А.И. Викторов*

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

[ВВЕДЕНИЕ 3](#_Toc483266661)

[1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 5](#_Toc483266662)

[1.1 Классические модели мицеллообразования 5](#_Toc483266663)

[1.2 Модели, учитывающие профиль концентраций внутри мицеллы 9](#_Toc483266664)

[2 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 13](#_Toc483266665)

[2.1 Формулировка модели. Подход «сегментов и связей» 13](#_Toc483266666)

[2.2 Полидисперсность агрегатов и их состав 17](#_Toc483266667)

[2.3 Методика расчетов 20](#_Toc483266668)

[3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 24](#_Toc483266669)

[3.1 Классическая модель 24](#_Toc483266670)

[3.2 Неклассическая модель 35](#_Toc483266671)

[ВЫВОДЫ 42](#_Toc483266672)

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 44](#_Toc483266673)

[ПРИЛОЖЕНИЕ 50](#_Toc483266674)

# ВВЕДЕНИЕ

Молекулы поверхностно-активных веществ имеют дифильное строение [1], в зарубежной литературе зачастую используется термин «амфифильные соединения», «амфифилы». Эти молекулы имеют в своем составе полярную, гидрофильную часть, растворимую в воде и неполярную, гидрофобную (липофильную) часть, которая в воде не растворима. Из этих особенностей строения следует, что, попадая в водное окружение, молекулы ПАВ будут стремиться свести к минимуму контакт гидрофобных частей с водой, собираясь вместе и образуя агрегаты [2]. Их форма и размер зависят от множества параметров, таких как химическое строение молекул ПАВ, состав раствора, температура, концентрация добавленной соли. Так при низких концентрациях ПАВ, которые, однако, выше критической концентрации мицеллообразования, образуются небольшие сферические мицеллы. С увеличением концентрации ПАВ наблюдается образование цилиндрических мицелл и их рост, могут образовываться пространственные сетки, везикулы и бислои.

Мицеллярные системы широко используются в химической и биохимической промышленности, в мицеллярном катализе, доставке лекарств, мицеллярной хроматографии, разделении и концентрировании. Особенно это касается смешанных мицеллярных систем, и в частности рассматриваемых систем, содержащих ионную жидкость и спирты. Говоря о процессах разделения, стоит упомянуть, что они начинают привлекать все большее внимание за счет возможности выделения веществ в «мягких» условиях, т.к. многие биологически активные вещества разрушаются под воздействием высоких температур и других агрессивных условий.

Мицеллярные системы являются полезными для практического применения, ввиду возможности контроля их свойств. Они применяются в частности для понижения сопротивления потоку в трубопроводах систем отопления [3], для повышения нефтеотдачи природных месторождений [4], при разработке красок, для контролируемой доставки лекарств и т.д. За последние 15 лет в исследованиях растворов мицелл произошел большой прогресс: разработаны новые экспериментальные подходы, расширена область их применения.

Особое внимание в последнее время уделяется исследованию ионных жидкостей. Они относятся к так называемым «зеленым растворителям», которые соответствуют принципам зеленой химии. Их агрегативное поведение активно исследуется в течение последнего десятилетия. Как известно, эти соединения могут образовывать мицеллы в водных растворах, когда их углеводородный «хвост» достаточно длинный (n≥8) [5,6]. Данные вещества, способные к агрегации в водном окружении, хорошо изучены и применяются на практике. Благодаря их термической стабильности, не токсичности, высокой электрической проводимости и способности растворяться в широком ряде веществ, они могут быть использованы для точечной доставки веществ в медицине, в косметических средствах и также в мицеллярной экстракции.

Что касается выбора добавки, то ее выбор был обоснован тем, что среди большого числа добавок, представленных в литературе [7], спирты занимают особую позицию, т.к. являются наиболее часто используемыми. Все вышесказанное указывает на необходимость предсказывания поведения таких мицеллярных растворов, коэффициентов распределения, структуры мицелл.

Существующие методы, в частности, основанные на классических моделях мицеллообразования, позволяют рассчитывать распределение компонентов между мицеллой и окружением, но область их применения ограничена. Все потому, что они рассматривают мицеллу в пределах псевдофазного приближения, где она считается отдельной однородной фазой среднего состава. Однако мицелла – это существенно неоднородный объект, и неоднородность этого объекта на расстояниях меньше, чем характерный размер мицеллы, препятствует построению теоретического аппарата молекулярно-термодинамических моделей. Тем не менее, был предложен метод, который позволяет преодолеть указанную трудность, рассматривая локально различные части мицеллы [8].

Целью данной работы является систематическое применение классической модели Нагаражана-Рукенштейна для систем, содержащих мицеллообразующие ионные жидкости, спирты и некоторые другие добавки, а также исследование возможностей и пределов применимости новой модели, распространение этого метода, использование его для описания распределения компонентов между мицеллой и окружением.

# ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Молекулярно-термодинамическое моделирование мицеллярных систем классических ПАВ успешно проводится на основании классических молекулярно-термодинамических моделей агрегации на протяжении последних нескольких десятилетий. Эти модели были предложены в начале 90-х годов прошлого века. Фундаментальный термодинамический аппарат для описания агрегативных систем был представлен в работах [1], [2,9].

Таким образом, феноменологическая термодинамика для мицеллярных систем на данный момент разработана и описана. Однако последовательное статистико-механическое описание подобных систем сталкивается с большими трудностями, ввиду их сложного строения. Тем не менее, приближенные методы молекулярной термодинамики позволяют решать эту задачу. Их особенностью является то, что они позволяют предсказать агрегативное поведение систем и их термодинамические свойства на основе молекулярного «портрета», исходя из эффективных характеристик молекул. Такого рода модели и называются классическими молекулярно-термодинамическими моделями. На настоящий момент они прочно заняли свое место в описании и предсказании поведения мицеллярных растворов и широко используются.

# Классические модели мицеллообразования

Стандартная свободная энергия мицеллообразования рассматривается в виде суммы ряда вкладов. Важнейшим является гидрофобный вклад, связывающий основную движущую силу процесса агрегации с растворимостью углеводородных хвостов в растворителе. Для ионных ПАВ присутствует вклад электростатических взаимодействий, получаемый на основе решения линеаризованного, [10] либо нелинеаризованного [11] уравнения Пуассона-Больцмана. Вклад деформации углеводородных хвостов при образовании мицеллы выведен на основе результатов аналитической теории самосогласованного поля для растворов блоксополимеров в пределе сильной сегрегации полимерных цепей [2, 11-15].

Подход распространен на смеси двух ПАВ. [16-21] Рассматривались агрегаты сферической, глобулярной и цилиндрической формы. Для ряда ионных и неионных ПАВ удалось получить количественное согласие с экспериментом для зависимости ККМ и средних чисел агрегации от длины углеводородного радикала и концентрации соли. Варианты модели применялись для растворов ПАВ с длинными полиоксиэтиленовыми группами и для микроэмульсий [2, 22].

Современные версии модели Нагаражана-Рукенштейна стандартной свободной энергии мицеллообразования [23-25] учитывают целый ряд физико-химических факторов. Чаще всего это гидрофобный, деформационный, поверхностный, стерический, электростатический и дипольный вклады, а также вклад смешения.

*Работа переноса углеводородного радикала*.

В процессе образования мицеллы углеводородные хвосты молекул ПАВ перемещаются из водного окружения в углеводородное. При этом значительно сокращается поверхность контакта углеводородных частей молекулы с водной фазой. Вклад оценивают по энергии Гиббса переноса молекулы углеводорода из водной фазы в фазу углеводорода, которая вычисляется на основании экспериментальных данных о растворимости углеводородов в воде:

где и – свободные энергии переноса молекул А и В, соответственно.

*Работа образования межфазной поверхности.*

Оценка гидрофобного вклада проводилась исходя из предположения, что углеводородные радикалы при переносе в ядро мицеллы из водного окружения оказываются полностью окруженными другими углеводородными молекулами. Так как на поверхности мицеллярного ядра остается контакт углеводородных цепей с водной фазой, необходимо учесть работу образования этой самой поверхности [26]. Свободная энергия, отнесенная к одной молекуле ПАВ в мицелле, записывается как:

где *a* - площадь поверхности углеводородного ядра мицеллы, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, – площадь поверхности, которую экранирует одна молекула ПАВ, *γ* – межфазное натяжение.

*Работа деформации углеводородных цепей.*

В случае, когда при оценке гидрофобного вклада мицеллярное ядро рассматривается как капля жидкого углеводорода, не учитывается тот факт, что углеводородные радикалы, находящиеся в ядре мицеллы, ограничены в своем движении внутри агрегата по сравнению с их состоянием в объемной углеводородной фазе. Это ограничение возникает потому, что полярные группы молекул ПАВ расположены на границе раздела углеводородного ядра и раствора, и цепям приходится деформироваться, чтобы сохранить постоянную плотность в ядре агрегата. При такой деформации уменьшается конформационная энтропия цепей и вносится положительный вклад в работу мицеллообразования. Для оценки этого вклада используются результаты аналитической теории самосогласованного поля для растворов блоксополимеров в пределе сильной сегрегации полимерных цепей [25, 12-15].

где *L* – длина сегмента Куна, *N = ls/L –* число сегментов в цепи длиной *ls*, *ri* – радиус агрегата*, i = sph, cyl*, В = 3 для сферического и В = 5 для цилиндрического агрегатов.

Последовательное распространение указанной теории на системы, состоящие из цепей различной длины, затруднено. Однако указанное выражение можно модифицировать, чтобы корректно выполнять расчеты для стержнеобразных смешанных мицелл. Таким образом,

*Вклад стерического отталкивания полярных голов в работу мицеллообразования.*

При образовании мицеллы полярные группы располагаются на поверхности ее ядра, где их можно рассматривать как монослой. Возникающее стерическое отталкивание голов дает положительный вклад в работу мицеллообразования:

где – эффективная площадь полярной головы молекулы ПАВ.

*Электростатическая составляющая работы мицеллообразования.*

В случае, когда полярные группы молекул ПАВ несут заряд, в мицеллярной системе возникают электростатические взаимодействия и вокруг мицеллы образуется двойной электрический слой. Мицелла имеет ядро и двойной электрический слой, уходящий в объем раствора, δ – параметр, отвечающий минимальному расстоянию между границей углеводородного ядра мицеллы и центром противоиона.



Рисунок 1. Модель строения мицеллы.

Для вычисления электростатического вклада в свободную энергию мицеллообразования был предложен целый ряд приближений, среди которых наиболее удачным и часто используемым является приближение Ошимы [11,27]. В рамках этого приближения вклад определяется выражением:

где *m* = 2 для сферы, *m* = 1 для цилиндра; – поверхностный потенциал,

*Свободная энергия смешения.*

Энтропия смешения углеводородных хвостов в ядре мицеллы описывается с помощью теории Флори-Хаггинса [28-30], а энтальпия смешения с помощью теории регулярных растворов Гильдебранда [28]

где , и – параметры растворимости Гильдебранда для углеводородных хвостов молекул А и В, и – объемные доли хвостов молекул А и В, соответственно, в ядре мицеллы.

Несколько раньше, в 1990 году, похожая модель была предложена Пуввадой и Бланкштайном [31]. В этой модели в приближении среднего поля учитывалось взаимодействие между агрегатами и использовалось отличное от работы [25] распределение агрегатов по размерам. Модель свободной энергии состояла из тех же вкладов, но была введена зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности. Для оценки деформационной составляющей использовалась численная теория самосогласованного поля в приближении поворотной изомерии [32-36]. Модель была сформулирована для неионных ПАВ и рассматривала образование сферических, цилиндрических и пластинчатых агрегатов. С помощью этой модели изучались растворы ПАВ с полиоксиэтиленовыми группами. Удалось описать зависимость ККМ от температуры, длины углеводородного радикала и числа оксиэтиленовых групп в полярной голове. Позже эта модель была использована для описания вязкости растворов неионных ПАВ, а также была распространена на смеси двух неионных ПАВ [37, 38]. Работы группы Бланкштайна и соавторов были посвящены моделированию смеси ионных ПАВ [39], изучению влияния электролита на мицеллообразование в растворах неионных ПАВ [40], моделированию образования везикул ионных ПАВ [41] и смешанных везикул, образованных катионным и анионным ПАВ [42]. Изучались также смеси, содержащие цвиттерионные ПАВ [43], смеси ионных и неионных ПАВ [44, 45], мицеллы, образованные ПАВ с фтороуглеродным радикалом [46] и pH – чувствительными ПАВ [47].

# Модели, учитывающие профиль концентраций внутри мицеллы

Классические молекулярно-термодинамические модели мицеллообразования плохо подходят для описания распределения сложных органических молекул между мицеллой и раствором, потому что они не принимают во внимание сложное трехмерное строение мицеллярной «короны» и разнообразие взаимодействий, которые возникают в результате проникновения органической молекулы в агрегат.

Но есть методы, которые более подробно учитывают структурные особенности мицеллы.

Например, модель COSMOmic, представленная Кламтом и соавторами[48], объединяет молекулярно-динамическую симуляцию, которая служит для установления локального состава агрегата, с термодинамической моделью объемно-однородной фазы COSMO для моделирования проникновения растворенных молекул в различные позиции внутри мицеллы и коэффициентов распределения[49]. В рамках этой модели мицелла рассматривается как разделенная на слои. Недостатком данного метода является то, что для того, чтобы смоделировать такую псевдо-жидкость, необходимо изначально провести молекулярно-динамическое моделирование мицелл, результаты которого будут использоваться как входные данные.

Предложен и иной подход [8], который предполагает рассмотрение мицеллы с использованием подхода «сегментов и связей», что позволяет более точно описывать структуру и локальный состав мицелл. В дальнейшем, для удобства, будем называть его «неклассической» моделью. Когда большая цепочечная молекула перемещается из раствора в мицеллу, часть этой молекулы может предпочесть находиться в углеводородном ядре, а другая часть – в гидратированной «короне», где она может принимать участие в сильных специфических взаимодействиях между головами ПАВ и водой. Для того, чтобы принять во внимание этот перенос в различные области, при расчете стандартной свободной энергии агрегации применяется следующий подход.

Молекула изначально режется на части, и они отдельно друг от друга перемещаются в ядро и «корону» мицеллы. Следовательно, затем следует учесть свободную энергию связывания молекулярных фрагментов, чтобы создать единую молекулу внутри мицеллы. Этот связывающий вклад в свободную энергию получен из квазихимической групповой модели объемно-однородной фазы. Если стандартная свободная энергия агрегации определена, равновесие мономер-мицелла может быть описано точно так же, как и в классической теории мицеллообразования[23, 47, 50], из условий агрегативного равновесия и уравнения материального баланса.

В этом методе стандартная свободная энергия агрегации, вообще говоря, зависит от способа разделения мицеллы на части (слои). При мелком делении получается конечно-разностное представление профиля распределения концентраций. При самом грубом – выбранном в данной работе – выделяются две области – ядро и «корона» конечной толщины. Таким образом, изменяя соотношения выделенных частей агрегата, из данной модели, как частные случаи можно получить как описание в псевдофазном приближении (вся мицелла рассматривается в целом, характеризуется средним составом), так и описание классической теории (в которой фактически используется двумерная модель мицеллярной «короны», содержащей только головы ПАВ). Сложные взаимодействия между различными функциональными группами во внешней части мицеллы описываются с помощью модели объемно-однородной фазы того же состава, что и состав выделенной области мицеллы. Толщина «короны», параметр данной модели, до некоторой степени произвольный и дополнительный к параметрам, которые описывают взаимодействия в объемной фазе, задается исходя из представлений о структуре головы ПАВ и включенной в мицеллу органической молекулы. «Корона» содержит растворитель (гидратную воду), части молекул ПАВ и органические добавки. На масштабах меньших, чем длина молекулы ПАВ, сложно ввести определение локальных термодинамических свойств. Использование подхода «сегментов и связей» помогает преодолеть эту трудность. Цепочечные молекулы нарезаются на сегменты, а затем вносится поправка на их связность, по аналогии с методом SAFT [51]. Рассмотренный в данной работе подход реализуется с использованием квазихимеской групповой модели объемно-однородной фазы с параметрами взаимодействия, большая часть которых определена ранее из расчетов фазового равновесия для объемно-однородных фаз.

К достоинствам данной модели можно отнести тот факт, что если есть модель объемно-однородной фазы, то ее параметры можно применять для прогнозирования в рамках данного подхода. Однако ее минус заключается в том, что в ее первоначальном виде она не учитывала уравнение агрегативного равновесия, а была сделана для стандартной энергии агрегации, не было рассмотрено реальное равновесие.

В задачи работы входит апробация нового неклассического метода для систем, образованных ионными жидкостями в присутствии спиртов. Выбранные системы привлекательны для апробации модели не только в виду их практической значимости, но и потому что для них методом молекулярной динамики подробно изучена структура мицелл[22], что открывает возможность весьма детальной проверки новой модели.

Таким образом, задачами данной работы являлись:

* разработка алгоритма расчета агрегативных характеристик двухкомпонентных мицелл на основе неклассической модели (ККМ, состав мицелл, число агрегации, переходы сфера-цилиндр) с учетом уравнений агрегативного равновесия и материального баланса;
* написание программы на языке ФОРТРАН и ее отладка;
* апробация модели на примере систем, содержащих 1-додецил-3-метилимидазолиум бромид в присутствии пропанола, бутанола-1 и октанола-1, а также 3-бутил-1-гексадецилимидазолиум бромид в присутствии пропанола, бутанола-1 и пентанола-1;
* сопоставление результатов, полученных с использованием классической и «неклассической» моделей, а также их сравнение с экспериментальными данными.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ранее подход «сегментов и связей» применялся только для оценки стандартной свободной энергии мицеллообразования[8], а в задачу настоящей работы входит его применение для описания различных популяций сосуществующих мицелл с учетом их размера и формы, распределения по размеру, с учетом уравнения материального баланса. Для этого понадобилась разработка новых алгоритмов расчета, написание программы на языке ФОРТРАН. Обратимся к основным приближениям, формулам и соотношениям в рамках рассматриваемого подхода, а также остановимся на методике проводимых расчетов.

# Формулировка модели. Подход «сегментов и связей»

В подходе «сегментов и связей» мицелла разделена на две части, как показано на рис. 1.

ядро

«корона»

Рисунок 2. Разделение мицеллы на слои в подходе «сегментов и связей».

Стандартная свободная энергия мицеллообразования представлена как сумма поверхностного (), ядерного () вкладов и вклада от «короны» (). Свободная энергия углеводородного ядра включает гидрофобный и деформационный вклады, они и рассчитаны из классических моделей мицеллообразования[25, 52]. Остановимся подробнее на .

Часть молекулы ПАВ, расположенная внутри «короны» поделена на сегменты, для которых рассчитывается свободная энергия переноса () из бесконечно разбавленного раствора в мицеллярную «корону». Необходимо принять во внимание, что некоторое количество молекул растворителя (воды) также находится в мицеллярной «короне» и, следовательно, мольная доля ПАВ там отличается от таковой в ядре.

Вклад в стандартную свободную энергию мицеллообразования, отвечающий связности цепи ПАВ, говорит о том, что ее сегменты не свободны, а связаны один с другим, образуя цельную цепочку, которая и находится в «короне». Таким образом:

описывает энтропию смешения и энергию взаимодействия химически различных сегментов в мицеллярной «короне». Рассматривая «корону» заданного состава можно оценить , основываясь на квазихимической модели объемно-однородной фазы.

Для химического потенциала компонентов объемно-однородной фазы имеем:

где , а *μi* и – химические потенциалы компонента *i* в флюидной смеси и в чистом компоненте, – комбинаторная часть, которая отвечает различию в размерах и формах молекул, – остаточная часть, которая отвечает различию в энергиях взаимодействия между различными химическими группами. Все химические потенциалы выражены в единицах *RT*. Комбинаторная часть рассчитывается из уравнения Ставермана-Гугенгейма:

где , и – это мольная доля, объемная доля и поверхностная доля, соответственно, компонента *i* в смеси; – так называемый фактор объемности, который характеризует форму молекулы и равняется нулю для цепочечной молекулы и единице для цикла; *z* – координационное число квазирешетки (обычно *z* = 10); и – безразмерный молекулярный размер и площадь поверхности стандартного сегмента [53]. Остаточная часть коэффициента активности рассчитывается с использованием квазихимического приближения:

где суммирование производится по всем различным функциональным группам *s*, принадлежащим молекуле компонента *i*; – площадь поверхности групп типа *s* в молекуле компонента *i*; ; – решение системы так называемых «квазихимических уравнений»:

*s* и *t* отвечают за суммирование по всем различным типам химических групп в системе; – мера энергий взаимодействия между группами *s* и *t*; – энергия взаимообмена для пар групп; – доля поверхности групп *t* в смеси; – общая поверхность всех молекул; – число молекул компонента *j*. В уравнении (2.1.5) – отвечает решению системы квазихимических уравнений для чистого компонента *i*.

Для проведения расчетов в рамках данного метода необходимы параметры для различных компонентов и для всех типов функциональных групп. Также необходим набор параметров , которые описывают взаимодействия между всеми типами функциональных групп в системе.

Рассматриваемая система содержит растворитель (компонент с молекулами маленького размера) и несколько компонентов с большими молекулами, которые в данном приближении нарезаются на фрагменты, и затем симулируется химическая связь между ними посредством введения бесконечно сильных специфических взаимодействий между поверхностями разреза. Таким образом, химические потенциалы будут рассчитываться в приближении смеси фрагментов.

Свободная энергия переноса дифильных молекул из разбавленного раствора () в объемно-однородный раствор того же состава, что и мицеллярная «корона» может быть выражена как:

где - стандартный химический потенциал (при бесконечном разбавлении) компонента А, и - химические потенциалы компонента А в мицелле и в разбавленном окружающем растворе; , и – это мольная доля, объемная доля и поверхностная доля, соответственно, растворителя в смеси; – площадь поверхности групп типа *t* в молекуле компонента A; – решение системы квазихимических уравнений для разбавленного раствора. Для разбавленного раствора можно написать как , так и , в зависимости от выбора способа нормировки (стандартного состояния).

В случае, когда мы рассматриваем перенос и связывание молекулярных фрагментов, уравнение (2.1.6) может быть получено иначе и будет состоять из следующих вкладов:

Здесь – число отдельных фрагментов, на которые разбита молекула А; – число химических связей между этими фрагментами. Для смеси молекулярных фрагментов используется знак «тильда», чтобы обозначить соответствующие величины. Преимущество рассматриваемого подхода «сегментов и связей» можно увидеть для неоднородной жидкости, где различные сегменты молекулы перемещаются в локальные зоны различного состава.

Как было сказано ранее, в данной работе рассматривается грубое разбиение мицеллы на слои: ядро и «корона», соответственно, молекулярная цепочка будет разделена на головную и хвостовую часть с одной химической связью между ними, а не на множество слоев. Вклад, отвечающий за эту связность, включается в свободную энергию переноса фрагмента цепи ПАВ, которая содержит головную часть. Головная часть молекул разбивается на группы, взаимодействие между которыми в «короне» описывается формулами квазихимической групповой модели для гипотетической объемно-однородной фазы, того же состава, что и мицеллярная «корона». Имеем [8]:

Это уравнение позволяет рассчитать свободную энергию переноса головной части молекулы ПАВ из бесконечно разбавленного раствора в мицеллярную «корону», индекс *shell* означает, что величины вычислены для однородного раствора, того же состава, что и состав мицеллярной «короны».

В данной работе предполагается такое разделение мицеллы на ядро и «корону», при котором молекулы обоих компонентов мицеллы заходят своими частями как в ядро, так и в «корону». Отсюда для объемной доли ПАВ получим выражение:

где и – объем головы молекулы ПАВ и ее хвоста; - объем «короны»; и – радиус и площадь поверхности мицеллярного ядра; – мольная доля компонента А в ядре; – число агрегации мицеллы; для цилиндрической и сферической геометрии, соответственно.

Учитывая все вышесказанное:

Для выполнения расчетов необходимы следующие молекулярные параметры: размер молекул растворителя и «голов» ПАВ

,

отношение объемов «голов» к объему «хвостов»

,

площади поверхности всех функциональных групп *t* = 1, 2, …, *NG*формирующих «голову» ПАВ и молекулы растворителя: ; и матрица параметров взаимодействия (энергий взаимообмена) для всех функциональных групп: *Wst*, *t,s* = 1, 2, …, *NG*. Дополнительно необходимо определить длину сегмента молекулы ПАВ в ядре, *lseg*, а также присвоить определенное значение толщине «короны» *H*.

Для учета электростатической составляющей свободной энергии агрегации используется приближение Ошимы (1.1.7). Предполагается, что эффективная поверхность заряда располагается снаружи области, толщиной Н. В этом слое будет учитываться различная степень гидратированности разных противоионов.

# Полидисперсность агрегатов и их состав

Ранее уже был описан подход, на котором основана классическая модель Нагаражана-Рукенштейна: разделение стандартной свободной энергии мицеллообразования на сумму вкладов. Они были рассмотрены выше, здесь обратимся к дополнительным соотношениям, необходимым для построения алгоритма расчета агрегативного поведения мицеллярного раствора, предлагаемого в данной работе.

Рассматривается раствор, содержащий растворитель и два поверхностно-активных вещества А и В, которые могут образовывать смешанные мицеллы. Для этих веществ выполняются условия материального баланса:

где – число агрегатов с числами агрегации и , и – количество молекул ПАВ типа А и В, соответственно.

Суммирование в этих уравнениях проводится по всем возможным числам агрегации, включая и мономерные молекулы А и В, но не тогда, когда одновременно и .

Условие агрегативного равновесия [1]

для смешанных агрегатов дает возможность связать энергию Гиббса мицеллообразования и мольную долю мицелл :

где и .

Это распределение позволяет вычислить среднее значение любой величины , которая зависит от чисел агрегации мицеллы и . Среднечисловое, средневесовое и z-среднее значение А для сферической мицеллы определяются на основании уравнения (2.2.2) как:

С помощью этих уравнений проводится оценка средних чисел агрегации, *А* = *n*, и средних составов мицеллярной популяции, , .

Для раствора, который содержит два ПАВ, учитывается образование и сферических, и стержнеобразных мицелл. Для последних используется сфероцилиндрическая модель и справедливо уравнение:

где – энергия Гиббса мицеллообразования конечной стержнеобразной мицеллы; – число молекул в двух полусферических окончаниях сфероцилиндра; ; и – энергии Гиббса сферы и бесконечного цилиндра, соответственно.

Для двухкомпонентных мицелл сферическая и цилиндрическая части характеризуются составами и , соответственно. Состав сфероцилиндра конечной длины определяется как:

При подстановке уравнений (2.2.6) и (2.2.7) в соотношение (2.2.2) видно, что при числе агрегации *n* концентрация конечного сфероцилиндра будет функцией четырех параметров: , , , В данной работе для определения этих оптимальных параметров (они обозначаются знаком \*) используются функции (2.2.8) и (2.2.9) для цилиндрических и сферических агрегатов, соответственно, минимизации которых дают эти параметры.

Можно записать следующие аналитические выражения для сумм, входящих в уравнения материального баланса.

где

и определяют стандартную свободную энергию на молекулу в цилиндрической/сферической части мицеллы в бесконечном цилиндре/сфере оптимального радиуса и состава.

Стоит заметить, что параметры *K* и *Y* не зависят от общего числа агрегации *n*. На основании этого и справедливы вышеизложенные формулы(2.2.10), (2.2.11), (2.2.12).

# Методика расчетов

Для проведения расчетов по классической модели были использованы следующие значения параметров. Длина и объем полностью растянутого углеводородного «хвоста» оценивалась на основании соотношений и [54], которые получены из данных рентгеноструктурного анализа[55], где – число атомов углерода в «хвосте». Длина сегмента Куна , площадь поперечного сечения углеводородной цепи [25]. Межфазное натяжение *γ* оценивалось по данным о поверхностном натяжении воды *γw* и жидкого углеводорода *γhc*по формуле [30, 56] , где коэффициент Ф вычисляется по данным о плотностях чистых жидкостей. Параметры Гильдебранда, , для углеводородных цепей, были оценены на основании соотношения .

Таким образом, задав температуру Т и молекулярные параметры , δ, можно вычислить стандартную энергию Гиббса мицеллообразования как функцию радиусов ( и ) и составов ( и ) для цилиндрической и сферической мицеллы, соответственно. Сводка всех молекулярных параметров приведена в табл. 1, часть из которых взята из литературы [23, 57 – 60], а другие оценены исходя из данных о ККМ.

Таблица 1. Параметры модели.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Обозначение | Химическая формула | aeff, Å2 | δ, Å | nC | Источник |
| SDS | C12H25SO4Na | 17 | 5,45 | 12 | 23 |
| DTAB | C12H25N(CH3)3Br | 54 | 3,45 | 12 | 23 |
| CnH2n+1OH | CnH2n+1OH | 8 | - | n | 23 |
| HDBIm-Br | C16H33(C3H3N2)C4H9Br | 55 | 7,2 | 16 | \* |
| DDmim-Br | C12H25(C3H3N2)CH3Br | 42 | 4,5 | 12 | 57 |
| [Cnmim]Cl | CnH2n+1(C3H3N2)CH3Cl | 46 | 5 | 8 | 58, \* |
| [Cnmim]Br | CnH2n+1(C3H3N2)CH3Br | 46 | 5 | n | 58 |
| [odmim][Cl] | C8H17(C3H3N2)CH3CH3Cl | 55 | 5 | 8 | 59 |
| [C4mim][C8OSO3] | C4H9(C3H3N2)CH3C8H17SO4 | 22 | 23 | 8 | 60 |

В разрабатываемом новом подходе (неклассическая модель) уравнения материального баланса, агрегативного равновесия и система квазихимических уравнений решаются совместно. Для выполнения этих расчетов был разработан новый алгоритм и написана программа на языке ФОРТРАН, см. приложение А.

В основе алгоритма расчета лежит варьирование концентраций мономерных форм компонентов при фиксированном относительном составе. ККМ находится из уравнений материального баланса как концентрация, при которой оба компонента поровну распределяются между мицеллой и мономерной популяцией. Эти уравнения решаются методом дихотомии. При этом на каждом шаге итераций фиксируется определенная концентрация мономерных форм, и определяются оптимальные параметры агрегатов: оптимальные радиусы ( и ) и составы ( и ) стержнеобразной мицеллы. Они находятся с помощью минимизации целевых функций, описанных в пункте 2.2. Двумерная минимизация проводилась методом золотого сечения, а полученные в результате оптимальные радиусы позволяют вычислить свободную энергию и параметры и , необходимые для дальнейших вычислений.

В ходе решения уравнений материального баланса вычисляются аналитические суммы для цилиндрических мицелл по всей популяции агрегатов (2.2.10 – 2.2.12). Для сферических мицелл суммирование может проводиться двумя способами: с использованием только оптимальных параметров, или же по всем значениям и . В оригинальной модели, в работе Нагаражана-Рукенштейна [23 – 25] суммирование проводилось, начиная с числа агрегации 2, однако едва ли можно ожидать, что классическая модель мицеллообразования применима при столь малом числе агрегации. Поэтому в данной работе суммирование проводилось, начиная с больших чисел агрегации (*n*=6)

Ранее в работах кафедры по данным о фазовых равновесиях были определены геометрические параметры (*ri* и *li*) квазихимической модели для рассматриваемых веществ, параметры взаимодействия групп для систем спирт – вода [61] и параметры взаимодействия для групп MIM (C3H3N2CH3) и CH2. Параметры взаимодействия вода – ионная жидкость оценены по экспериментальным данным о ККМ для чистых ионных жидкостей. Для оценки параметров взаимодействия спирт – ионная жидкость использованы экспериментальные данные о ККМ для смеси бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH). Найденные значения параметров далее использовались для предсказания агрегативного поведения других рассмотренных систем.

Все необходимые для расчетов энергетические параметры, приведены в табл. 2. Полученные значения согласуются с представлениями о сильном взаимодействии между электроотрицательным кислородом воды и положительным MIM, сильном взаимодействии между О(спирт) – MIM и О (H2O) - MIM, и слабом взаимодействии между Н(спирт) – MIM. Если два параметра одинаковы, значит, мы энергетически не различаем две группы.

Таблица 2. Энергетические параметры взаимодействия.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| группы | CH3 | CH2 | O (спирт) | H (спирт) | O (H2O) | H (H2O) | MIM |
| CH3 | 0 | 0.0256 | 0.2639 | 0.2639 | 0.0345 | 0.0345 | -0.45 |
| CH2 |  | 0 | 0.0467 | 0.0467 | 0.0345 | 0.0345 | -0.45 |
| O (спирт) |  | 0 | -4.2668 | 0 | -4.2693 | -5.8 |
| H (спирт) |  | 0 | -5.7439 | 0 | 0 |
| O (H2O) |  | 0 | -4.988 | -3.5 |
| H (H2O) |  | 0 | 0 |
| MIM |  | 0 |

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

# Классическая модель

Расчеты по классической модели мицеллообразования были проведены для ряда систем с целью систематического исследования ее возможностей и пределов применимости при описании агрегативного поведения смешанных мицелл, образованных ионной жидкостью и спиртом, а также для апробации разработанного алгоритма и программ. Список систем, для которых имеются экспериментальные данные о ККМ и числах агрегации приведен ниже.

* [Cnmim]Cl, [Cnmim]Br чистые
* [C8mim]Cl – C3H7OH
* [C4mim][C8OSO3] – C3H7OH
* SDS – [C10mim]Br
* HDBIm-Br – C3H7OH, C4H9OH, C5H11OH
* DDmim-Br – C3H7OH, C4H9OH
* DTAB – [odmim][Cl]

Изначально для проверки классической модели были рассчитаны ККМ для чистых ионных жидкостей в зависимости от длины углеводородного хвоста. На рис. 3 изображена зависимость ККМ от длины углеводородного хвоста (*nC* – число атомов углерода в хвосте) для бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия.



Рисунок 3. Зависимость ККМ от длины углеводородного хвоста для бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия ([Cnmim]Br)при 25оС. Точки – эксперимент [58], крестики – результаты расчета работы [58], линия – результаты расчета, полученные в настоящей работе.

Видно, что результаты описания, полученные в данной работе, оказываются несколько более точными, чем в работе[58]. Таким образом, классическая модель позволяет качественно, а в случае длинных хвостов (*nC* > 11) и количественно, описать зависимость ККМ чистых ионных жидкостей от длины углеводородного хвоста.

Для смешанных мицелл разработанный алгоритм протестирован на примере исследованной ранее системы додецилсульфат натрия (SDS) – бромид 1-децил-3-метилимидазолия ([C10mim]Br) [58], содержащей катионный и анионный ПАВ. На рис. 4 изображена зависимость ККМ от относительного состава раствора.



Рисунок 4. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы додецилсульфат натрия (SDS) – бромид 1-децил-3-метилимидазолия ([C10mim]Br) при 25оС. Квадраты, звезды – эксперимент [58], треугольники – результаты расчета работы [58], линия – результаты расчета, полученные в настоящей работе.

Видно, что и для смеси результаты настоящей работы оказываются несколько более точными, чем полученные ранее в литературе[58]. Далее представлены непосредственно результаты прогнозирования ККМ для систем из списка, приведенного в начале раздела.

Как было упомянуто выше, при расчетах использовались два метода расчета: (1) с использованием только оптимальных состава и числа агрегации сферических мицелл и (2) с проведением суммирования распределения по числам агрегации. Первый метод дает результат менее точный, однако быстрее реализуется, второй в свою очередь более точно описывает ККМ, но расчет занимает больше времени.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости ККМ от относительного состава раствора для систем, содержащих, соответственно, катионную ([C8mim]Cl) и анионную ([C4mim][C8OSO3]) ионную жидкость в присутствии пропанола.



Рисунок 5. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы хлорид 3-метил-1-октилимидазолия ([C8mim]Cl) – пропанол (C3H7OH) при 25оС. Точки – эксперимент [62], линии – расчет: сплошная - по методу (1), пунктир - по методу (2) при суммировании от n=6.



Рисунок 6. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы октилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C4mim][C8OSO3]) – пропанол (C3H7OH) при 25оС. Точки – эксперимент [60], линии – расчет: сплошная – по методу (1), пунктир - по методу (2) при суммировании от n=6.

Ход зависимостей, вычисленных по двум указанным методам, остается одинаков, однако несложно заметить, что суммирование по числам агрегации от 6 до 4\**ncap* дает расчетные кривые, которые находятся в большем согласии с экспериментальными данными. Для системы с катионной ионной жидкостью ([C8mim]Cl) наблюдается плавное увеличение ККМ при добавлении короткоцепочечного спирта, что находится в согласии с экспериментальными данными [62]. Таким образом, пропанол проявляет свойства сорастворителя, т.е. повышает ККМ. Для системы с анионной ионной жидкостью ([C4mim][C8OSO3]) классическая модель недостаточно точно описывает наклон и ход кривой, предсказывая более плавный и монотонный рост ККМ, в то время как согласно экспериментальным данным, пропанол более резко повышает ККМ.

Числа агрегации для обеих систем колеблются около 28 и имеют небольшую тенденцию к уменьшению, тогда как литературные данные [60, 62] говорят о более резком их спаде.

На рис. 7 и 8 изображены зависимости коэффициентов распределения от относительного состава раствора для этих двух систем.



Рисунок 7. Зависимость коэффициента распределения от относительного состава раствора для системы хлорид 3-метил-1-октилимидазолия ([C8mim]Cl) – пропанол (C3H7OH) при 25оС.



Рисунок 8. Зависимость коэффициента распределения от относительного состава раствора для системы октилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C4mim][C8OSO3]) – пропанол (C3H7OH) при 25оС.

Видно, что согласно предсказанию классической модели пропанол неохотно входит в состав мицеллы, вне зависимости от ее заряда, и скорее расположен к тому, чтобы находиться в окружающем растворе в мономерной форме.

На рис. 9 – 11 показана зависимость ККМ от относительного состава раствора для систем, содержащих в качестве мицеллообразующего компонента бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия в присутствии спиртов разной длины.



Рисунок 9. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) – пропанол (C3H7OH) при 25оС. Точки – эксперимент [63, 64], линии – расчет: сплошная – по методу (1), пунктир – по методу (2) при суммировании от n=6.



Рисунок 10. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) – бутанол (C4H9OH) при 25оС. Точки – эксперимент [63, 64], линии – расчет: сплошная - по методу (1), пунктир - по методу (2) при суммировании от n=6.



Рисунок 11. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) – пентанол (C5H11OH) при 25оС. Точки – эксперимент [63, 64], линии – расчет: сплошная – по методу (1), пунктир – по методу (2) при суммировании от n=6.

На этих зависимостях также прослеживается вышеупомянутая тенденция к уточнению значений ККМ при использовании метода расчета (2). Однако модель оказывается неспособной описать с необходимой точностью изменение ККМ при добавлении короткоцепочечных спиртов. Тем не менее, если изобразить расчетные кривые на одном графике (рис. 12), хорошо прослеживаются две закономерности: понижение ККМ с увеличением длины спирта и изменение свойств этих спиртов в различном диапазоне концентраций. При очень низких концентрациях спирта он способствует мицеллообразованию, т.е. понижает ККМ, а по мере роста концентрации начинает проявлять себя как сорастворитель.



Рисунок 12. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы, содержащей бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) в присутствии разных спиртов. Расчет проводился по методу (2).

Короткоцепочечные спирты в данной системе действительно проявляют сорастворяющие свойства, однако согласно экспериментальным данным[63], ККМ в данной системе повышается по мере увеличения длины спирта. Модель в свою очередь предсказывает обратную зависимость и говорит о понижении ККМ с увеличением длины спирта. Однако имеются экспериментальные данные для других систем, содержащих ионную жидкость и спирты, показывающие, что для данных систем может наблюдаться и противоположная тенденция. [57]

На рис. 13 изображена зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы, содержащей бромид 1-додецил-3-метилимидазолия в присутствии спиртов различной длины.



Рисунок 13. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для систем бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH). Точки – эксперимент [57], сплошные линии – расчет по методу (2) при суммировании от n=6.

Из экспериментальных данных видно, что эти спирты, при их низкой концентрации, способствуют мицеллообразованию, при этом этот эффект проявляется сильнее для более длинноцепочечного спирта. Для этой системы модель не описывает наблюдаемое в эксперименте поведение, а кроме того дает совпадающие кривые для двух разных спиртов, не отражая зависимость ККМ от длины спирта. Тем не менее, из рис. 12 и 13 видно, что модель скорее склоняется к описанию короткоцепочечных спиртов как сорастворителей и в некоторых случаях способна качественно отразить зависимость ККМ от длины спирта.

Помимо систем, содержащих ионные жидкости как мицеллообразующий компонент и спирты в качестве добавок, была также рассмотрена система, которая содержит ионную жидкость в качестве добавки в малых концентрациях [59]. На рис. 14 приведена зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы DTAB – [odmim][Cl].





Рисунок 14. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы додецилтриметиламмоний бромид (DTAB) – хлорид 1,2-диметил-3-октилимидазолия ([odmim][Cl]). Точки – эксперимент [59], сплошная линия – расчет, штрих-пунктир – расчет по модели псевдофазного разделения в приближении идеального смешения в мицелле [65].

Можно заметить, что концентрационная зависимость ККМ в этой системе имеет сложный характер. При малых добавках ионная жидкость способствует мицеллообразованию, а с увеличением ее концентрации она начинает проявлять себя как сорастворитель. Модель очень слабо отражает этот переход в свойствах ионной жидкости, однако все же верно предсказывает ККМ чистого DTAB.

# Неклассическая модель

Рассмотрение неклассической модели мицеллообразования, как и в случае с классической моделью, логично начать с оценки данных о зависимости ККМ от длины углеводородного хвоста. На рис. 15 изображена зависимость ККМ от длины углеводородного хвоста для бромидов и хлоридов 1-алкил-3-метилимидазолия.



Рисунок 15. Зависимость ККМ от длины углеводородного хвоста для бромидов и хлоридов 1-алкил-3-метилимидазолия при 25оС. Точки – эксперимент: черные квадраты и пустые квадраты – [Cnmim]Br по данным [58], красные – [Cnmim]Cl [58, 66]; звездочки – результаты расчета работы [58]; линии – результаты расчета, полученные в настоящей работе: черная сплошная – [Cnmim]Br, красная пунктирная – [Cnmim]Cl. Толщина слоя *Н* для [Cnmim]Br *Н* = 11А, для [Cnmim]Cl *Н* = 10.02А

В литературе имеется большое количество данных по ККМ рассматриваемых чистых ионных жидкостей, у разных авторов они отличаются незначительно. Можно заметить, что неклассическая модель очень точно, лучше, чем классическая модель, описывает ККМ чистых ионных жидкостей. Различие в природе противоиона было учтено за счет изменения толщины слоя *Н*, что отражает изменение доли гидратной воды в «короне» мицеллы.

Неклассическая модель в данной работе была применена для систем двух ионных жидкостей в присутствии спиртов различной длины. На рис. 16 представлена зависимость ККМ от относительного состава раствора для систем, образованных бромидом 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) в присутствии спиртов.



Рисунок 16. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH). Точки – эксперимент [57], линии – результаты расчета.

Как было сказано ранее, спирты в данной системе способствуют мицеллообразованию и понижают ККМ. В отличие от классической модели, неклассическая верно передает эту тенденцию, а также предлагает другую зависимость ККМ от длины спирта, говоря, что более длинноцепочечные спирты будут повышать ККМ. Несмотря на то, что это не совпадает с данными для систем бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH), это, тем не менее, находится в согласии с некоторыми другими экспериментальными данными[63].

Также была дополнительно рассмотрена система, содержащая бромид 1-додецил-3-метилимидазолия и добавку в виде октанола [12], чтобы оценить влияние более длинных спиртов на ККМ системы. Зависимость ККМ от относительного состава системы бромид 1-додецил-3-метилимидазолия – алканол (CnH2n+1OH) приведена на рис. 17.



Рисунок 17. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH).

Видно, что октанол, обладая действительно длинным углеводородным хвостом, способствует мицеллообразованию в гораздо более широком диапазоне концентраций, чем более короткоцепочечные спирты. В то время как пропанол и бутанол, по мере их добавления в систему, начинают проявлять сорастворяющие свойства. Такая склонность октанола к мицеллообразованию безусловно сказывается на скорости роста и размере образующихся в системе мицелл. Зависимость числа агрегации от относительного состава раствора для системы бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH) представлена на рис. 18.



Рисунок 18. Зависимость числа агрегации от относительного состава раствора для системы бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH).

В случае добавки октанола модель предсказывает бурный рост мицелл и смену предпочтительной формы агрегатов от сферической к цилиндрической, в то время как добавки пропанола и бутанола вызывают лишь незначительный рост сферических мицелл, ввиду склонности этих спиртов к нахождению в окружающем растворе. Это качественно согласуется с данными, полученными методом молекулярной динамики в работе [12], а также подтверждается данными о коэффициентах распределения (рис. 19), предсказанными в рамках данной модели.



Рисунок 19. Зависимость коэффициента распределения от относительного состава раствора для системы бромид 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br) – алканол (CnH2n+1OH).

Как можно заметить, для короткоцепочечных спиртов все так же прослеживается вышеупомянутая тенденция к предпочтительному нахождению в окружающем растворе, а не в мицеллах. В то время как согласно предсказанию модели, октанол при определенной концентрации все же проявляет склонность к проникновению в мицеллы. Примерно в этом же диапазоне концентраций как раз наблюдается бурный рост мицелл, что еще раз подтверждает, что спирты с длинным углеводородным хвостом способствуют мицеллообразованию, не проявляя сорастворяющих свойств.

Неклассическая модель также была применена для системы бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) – алканол (CnH2n+1OH). Зависимость ККМ от относительного состава раствора для этой системы приведена на рис. 20.



Рисунок 20. Зависимость ККМ от относительного состава раствора для системы бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) – алканол (CnH2n+1OH). Точки – эксперимент [63, 64]: черные квадраты – пропанол, красные круги – бутанол, синие треугольники – пентанол; линии – расчет: черная сплошная – пропанол, красная пунктир – бутанол, синяя штрих-пунктир – пентанол.

Ввиду учета более объемной полярной головы, предсказанная в рамках неклассической модели зависимость ККМ от длины спирта выглядит иначе, чем для бромида 1-додецил-3-метилимидазолия (DDmim-Br). Более явно выражены сорастворяющие свойства этих спиртов, при их низких концентрациях не наблюдается области, в которой они способствуют мицеллообразованию. Однако предсказанные ККМ чистых ионных жидкостей не совпадают с экспериментальными данными, что говорит о необходимости более детального учета размера бутильного радикала в «короне» мицеллы.

И еще раз говоря о распределении алканолов между мицеллой ионной жидкости и водным окружением, следует обратить внимание на рис. 21, на котором изображена зависимость коэффициента распределения от относительного состава раствора для системы DDmim-Br – CnH2n+1OH.



Рисунок 21. Зависимость коэффициента распределения от относительного состава раствора для системы бромид 3-бутил-1-гексадецилимидазолия (HDBIm-Br) – алканол (CnH2n+1OH).

Как и классическая модель, неклассическая говорит о том, что короткоцепочечные спирты предпочитают находиться в окружающем растворе и не входить в состав мицеллы в широком диапазоне концентраций.

# ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложена новая «неклассическая» модель мицеллообразования для расчета агрегативных свойств смешанных мицелл, образованных ионной жидкостью в присутствии алканолов.

1. Впервые проведено систематическое исследование возможностей и пределов применимости классической модели мицеллообразования для смешанных мицелл ионной жидкости в водных растворах с добавками алканолов от С3H7OH до С8H17OH.
2. Получено несколько более точное описание ККМ чистых ионных жидкостей и смешанных мицелл, чем в опубликованных ранее работах[58]. Показано, что для водных растворов ионных жидкостей с добавками спирта модель верно передает свойства спиртов как сорастворителей или добавок, способствующих мицеллообразованию, но оказывается неспособной передать зависимость ККМ от длины спирта для некоторых систем.
3. Новая молекулярно-термодинамическая модель агрегации впервые применена для расчетов агрегативных характеристик систем [C8mim]Cl – C3H7OH; [C4mim][C8OSO3] – C3H7OH; SDS – [C10mim]Br; HDBIm-Br – C3H7OH, C4H9OH, C5H11OH; DDmim-Br – C3H7OH, C4H9OH; DTAB – odmim.
4. Разработаны алгоритмы и программное обеспечение для проведения расчетов агрегативных характеристик смешанных мицелл ионных жидкостей с добавками алканолов. Разработанное программное обеспечение протестировано с использованием классической модели. Продемонстрирована его работоспособность.
5. Оценены параметры неклассической модели. Продемонстрировано, что неклассическая модель описывает ККМ чистых ионных жидкостей лучше, чем используемая ранее классическая модель. При этом удается отразить специфический эффект противоиона, связанный с эффектами гидратации и дегидратации мицеллярной «короны».
6. Новая модель верно отражает концентрационную зависимость ККМ при добавлении спиртов описывая изменение роли коротких спиртов от способствующих мицеллообразованию к сорастворителю с повышением его концентрации. Однако экспериментальные данные разных авторов различаются, поэтому предсказанная зависимость нуждается в более подробном анализе и сравнении с существующей литературой для выявления более общих закономерностей.
7. В согласии с некоторыми экспериментальными данными предсказывается и влияние длины углеводородного радикала спирта на ККМ. Добавки длинноцепочечных спиртов (C8H17OH) понижают ККМ, вызывая сильный рост мицелл, сорастворяющего действия не наблюдается. Исключением из описанной картины является предсказанное поведение систем при низкой концентрации пропанола. Добавление маленьких количеств этого спирта понижает ККМ сильнее, чем в случае бутанола. Это может быть связано с тем, что метод групповых вкладов, применяемый в данной модели, становится менее точным для первых членов гомологического ряда. Тем не менее, исчерпывающее объяснение наблюдаемого поведения нуждается в специальном, более подробном исследовании.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ.Наука, Санкт-Петербург, 1992
2. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces.-San Diego, CA: Academic Press Ltd., 1995.
3. Dreiss, S.A. *Soft Matter*, 3, 956 (2007)
4. Ezrahi, S., Tuval, E., Aserin, A. *Adv. Colloid Interface Sci*.,128-130, 77 (2006)
5. Vanyúr, R., Biczók, L., Miskolczy, Z. Micelle formation of1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. *Colloids Surf*. A 299 (2007) 256–261.
6. Cornellas, A., Perez, L., Comelles, F., Ribosa, I., Manresa, A., Garcia, M. T. Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridiniumbased ionic liquids in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 355 (2011)164–171.
7. Zana, R. *Adv. Colliod Interfaces Sci.* 57 (1995) 1–64.
8. Victorov, A.I. Modeling of Micelle-Solution Equilibria for Mixed Nonionic Micelles with Strong Specific Interactions in Coronae: Group-Contribution Approach. *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 2995 – 3002.
9. Gelbart, W.M., Ben-Shaul, A., Roux, D. Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers. *Springer Science & Business Media*, 2012
10. Nagarajan, R., Ruckenstein, E. Critical micelle concentration: A transition point for micellar size distribution: A statistical thermodynamical approach. *J. Colloid Interface Sci.* - 1977.-V.60,N.2-P.221-231.
11. Evans, D.F., Ninham, B.W. Ion Binding and the Hydrophobic Effect. *J. Phys. Chem.* - 1983.-V.87-P.5025-5032.
12. Семенов, А.Н. К теории микрофазного расслоения в расплавах блок-сополимеров. *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* - 1985.-Т.88-С.1242-1256.
13. Semenov, A.N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Sov. Phys. JETP.* - 1985.-V.61,N.4-P.733-742.
14. Likhtman, A.E., Semenov, A.N. Stability of the OBDD Structure For Diblock Copolymer Melts in the Strong Segregation Limit. *Macromolecules.* - 1994.-V.27,N.11-P.3103-3106.
15. Victorov, A.I., Radke, C.J., Prausnitz, J.M. Molecular Thermodynamics for Swelling of a Bicontinuous Gel. *Mol. Phys.* - 2002.-V.100,N.14-P.2277-2297.
16. Nagarajan, R. Molecular theory for mixed micelles. *Langmuir.* - 1985.-V.1,N.3-P.331-341.
17. Nagarajan, R. Micellization, mixed micellization and solubilization: The role of interfacial interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* - 1986.-V.26-P.205-264.
18. Rao, I.V., Ruckenstein, E. Phase behavior of mixtures of sterically stabilized colloidal dispersions and free polymer. *J. Colloid Interface Sci.* - 1985.-V.108,N.2-P.389-402.
19. Rao, I.V., Ruckenstein, E. Micellization behavior in the presence of alcohols. *J. Colloid Interface Sci.* - 1986.-V.113,N.2-P.375-387.
20. Ruckenstein, E., Rao, I.V. Interfacial tension of oil--brine systems in the presence of surfactant and cosurfactant. *J. Colloid Interface Sci.* - 1987.-V.117,N.1-P.104-119.
21. Rao, I.V., Ruckenstein, E. On the validity of the optimum micelle size approach in the study of micellar solutions. *J. Colloid Interface Sci.* - 1987.-V.119,N.1-P.211-227.
22. Belyaeva, E.A., Vanin, A.A., Anufrikov, Y.A., Smirnova, N.A. Molecular-dynamic simulation of aliphatic alcohols distribution between the micelle of 3-methyl-1-dodecylimidazolium bromide and their aqueous surrounding. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 508 (2016) 93 – 100.
23. Nagarajan, R., Ruckenstein, E. Self-Assembled Systems. *In "Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures".* Eds.: Sengers, J.V., Kayser, R.F., Peters, C.J., White, H.J. - Amsterdam: Elsevier Science, 2000.-P.589-749.
24. Nagarajan, R. Micellization of Binary Surfactant Mixtures: Theory. *In "Mixed Surfactant Systems".* Eds.: Holland, P.M., Rubingh, D.N. - Washington DC: American Chemical Society, 1992.-P.54-95.
25. Nagarajan, R., Ruckenstein, E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir.* - 1991.-V.7,N.12-P.2934-2969.
26. Tanford, C. Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* - 1974.-V.78,N.24-P.2469-2479.
27. Mitchell, D.J., Ninham, B.W. Electrostatic Curvature Contributions to Interfacial Tension of Micellar and Microemulsion Phases. *J. Phys. Chem.* - 1983.-V.87-P.2996-2998.
28. Prausnitz, J.M., Lichtentahler, R.N., Azevedo, E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.-3 ed.-NJ: Prentice-Hall, 1999.
29. Hill, T.L. An introduction to statistical thermodynamics.-Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1960.- 508p.
30. Davis, H.T. Statistical mechanics of phases, interfaces, and thin films.-New York: Wiley-VCH, 1996.- 712p.
31. Puvvada, S., Blankschtein, D. Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. *J. Chem. Phys.* - 1990.-V.92,N.6-P.3710-3724.
32. Ben-Shaul, A., Szleifer, I., Gelbart, W.M. Chain organization and thermodynamics in micelles and bilayers. I. Theory. *J. Chem. Phys.* - 1985.-V.83,N.7-P.3597-3611.
33. Gruen, D.W.R. A model for the chains in amphiphilic aggregates. 1. Comparison with a molecular dynamics simulation of a bilayer. *J. Phys. Chem.* - 1985.-V.89,N.1-P.146 - 153.
34. Gruen, D.W.R. A model for the chains in amphiphilic aggregates. 2. Thermodynamic and experimental comparisons for aggregates of different shape and size. *J. Phys. Chem.* - 1985.-V.89,N.1-P.153 - 163.
35. Szleifer, I., Ben-Shaul, A., Gelbart, W.M. Chain organization and thermodynamics in micelles and bilayers. II. Model calculations. *J. Chem. Phys.* - 1985.-V.83,N.7-P.3612- 3620.
36. Szleifer, I., Ben-Shaul, A., Gelbart, W.M. Chain statistics in micelles and bilayers: Effects of surface roughness and internal energy. *J. Chem. Phys.* - 1986.-V.85,N.9-P.5345-5358.
37. Puvvada, S., Blankschtein, D. Thermodynamic description of micellization, phase behavior, and phase separation of aqueous solutions of surfactant mixtures. *J. Phys. Chem.* - 1992.-V.96,N.13-P.5567-5579.
38. Puvvada, S., Blankschtein, D. Theoretical and experimental investigations of micellar properties of aqueous solutions containing binary mixtures of nonionic surfactants. *J. Phys. Chem.* - 1992.-V.96,N.13-P.5579-5592.
39. Sarmoria, C., Puvvada, S., Blankschtein, D. Prediction of critical micelle concentrations of nonideal binary surfactant mixtures. *Langmuir.* - 1992.-V.8,N.11-P.2690 - 2697.
40. Carale, T.R., Pham, Q.T., Blankschtein, D. Salt effects on intramicellar interactions and micellization of nonionic surfactants in aqueous solutions. *Langmuir.* - 1994.-V.10,N.1-P.109-121.
41. Yuet, P.K., Blankschtein, D. Approximate Expressions for the Surface Potentials of Charged Vesicles. *Langmuir.* - 1995.-V.11,N.6-P.1925-1933.
42. Yuet, P.K., Blankschtein, D. Molecular-Thermodynamic Modeling of Mixed Cationic/Anionic Vesicles. *Langmuir.* - 1996.-V.12,N.16-P.3802-3818.
43. Shiloach, A., Blankschtein, D. Prediction of Critical Micelle Concentrations and Synergism of Binary Surfactant Mixtures Containing Zwitterionic Surfactants. *Langmuir.* - 1997.-V.13,N.15-P.3968-3981.
44. Shiloach, A., Blankschtein, D. Predicting Micellar Solution Properties of Binary Surfactant Mixtures. *Langmuir.* - 1998.-V.14,N.7-P.1618-1636.
45. Shiloach, A., Blankschtein, D. Measurement and Prediction of Ionic/Nonionic Mixed Micelle Formation and Growth. *Langmuir.* - 1998.-V.14,N.25-P.7166-7182.
46. Srinivasan, V., Blankschtein, D. Prediction of Conformational Characteristics and Micellar Solution Properties of Fluorocarbon Surfactants. *Langmuir.* - 2005.-V.21,N.4- P.1647-1660.
47. Goldsipe, A., Blankschtein, D. Molecular-Thermodynamic Theory of Micellization of pH-Sensitive Surfactants. *Langmuir.* - 2006.-V.22,N.8-P.3547-3559.
48. Klamt, A.; Huniar, U.; Spycher, S.; Keldenich, J. COSMOmic: A mechanistic approach to the calculation of membrane-water partition coefficients and internal distributions within membranes and micelles. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 12148 – 12157
49. Ingram, T., Storm, S., Kloss, L., Mehling, T., Jakobtorweihen, S., Smirnova, I. Prediction of micelle/water and liposome/water partition coefficients based on molecular dynamics simulations, COSMO-RS, and COSMOmic. *Langmuir* 2013, 29, 3527-3537.
50. Enders, S.; Kahl, H. Aggregation behavior of n-alkyl-β-D-glucopyranoside + water + alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 2007, 261, 221 – 229
51. Vega, L.F.; Jackson, G. SAFT. *Fluid Phase Equilib.* 2011, 306, 1 – 3
52. Andreev, V.A.; Victorov, A.I. Molecular thermodynamics for micellar branching in solutions of ionic surfactants. *Langmuir* 2006, 22, 8298 – 8310
53. Smirnova, N.; Victorov, A. Quasilattice equations of state for molecular fluids. In Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures; Sengers, J. V., Kayser, R. F., Peters, C. J., White, H. J., Eds.; *Elsevier Science: Amsterdam*, 2000; pp 255 – 289.
54. Tanford, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes.- 2nd ed.-New York: Wiley, 1980.
55. Reiss-Husson, F., Luzzati, V. The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques. *J. Phys. Chem.* - 1964.-V.68,N.12-P.3504 - 3511.
56. Girifalco, L.A., Good, R.J. A theory for estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *J. Phys. Chem.* - 1957.-V.61-P.904- 909.
57. Tahereh Nazemi, Rahmat Sadeghi, Effect of polar organic solvents on the surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solutions and comparison with the traditional cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 462 (2014) 271 – 279.
58. Smirnova, N.A., Vanin, A.A., Safonova, E.A., Pukinsky, I.B., Anufrikov, Y.A., Makarov, A.L. Self-assembly in aqueous solutions of imidazolium ionic liquids and their mixtures with an anionic surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 793 – 802.
59. Pal, A., Pillania, A. Thermodynamic and aggregation properties of aqueous dodecyltrimethylammonium bromide in the presence of hydrophilic ionic liquid 1,2-dimethyl-3-octylimidazolium chloride. *Journal of Molecular Liquids.* 212 (2015) 818 – 824.
60. Pal, A., Yadav, A. Modulations in the aggregation behavior of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium octylsulfate in aqueous alcohol solutions. *Journal of Molecular Liquids.* 212 (2015) 569-575.
61. Prokhodko, I.V., de Loos, Th.W., Victorov, A.I. Prediction of multiphase equilibria in associating fluids by a contact-site quasichemical equation of state. *Int J Thermophys* 16 (1995) 1287 – 1297.
62. Pal, A., Yadav, A. Modulating the Aggregation Behavior of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Chloride by Alcohols in Aqueous Media, *J. Surfact Deterg* (2016) 19:1053 – 1062.
63. Pino, V., Yao, C., Anderson, J.L*.* Micellization and interfacial behavior of imidazolium-based ionic liquids in organic solvent-water mixrutes. *J.Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 548 – 556.
64. Baltazar, Q.Q., Chandawalla, J., Sawyer, K., Anderson, J.L. Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 150 – 156.
65. Holland, P.M., Rubingh, D.N. Mixed Surfactant Systems. American Chemical Society, Washington, DC 1992
66. Ying Wei, Fang Wang, Zhiqing Zhang, Chengcheng Ren, Yan Lin, Micellization and Thermodynamic Study of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids in Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 1120 – 1129.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Разработанное программное обеспечение на языке программирования ФОРТРАН для расчета агрегативных характеристик смешанных мицелл.

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,gXgsph,g2Xgsph,&

minx,miny,micellesgXg,Xgsph,XAsph,Cadd

CHARACTER\*20 EX1,EX2

CHARACTER\*8 TY(2)

CHARACTER\*8 MDL

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

COMMON /Y/ H,VheadA,VheadB,VtailA,VtailB,CH2lgth

COMMON /C/ QT,RT,T1,TT,R(10),RS(10,10),Q(10),QS(10,10)

COMMON /word/ MDL

real\*8 volume,length, MA,MB,S0,S1,S2,XArod, nsph,lsinf,lssup,Y

logical Ybig1

REAL\*8, PARAMETER :: Lqvad = 4.6\*4.6

real\*8 X1A,X1B,alfaA1,cylopt(1,2),sphopt(1,2),alfaBmic,KoefRasp

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

common /lsformin/ lsinf,lssup

common /exitvalue/ S0,S1,S2,XArod, nsph,gXgsph,g2Xgsph,Xgsph,XAsph

common /geomopt/ cylopt,sphopt,Y

common /out/ ldamp

Cadd = 0. ! добавленная соль

T = 273.16d0+25.0d0

T1 = T

Pi = 3.1415926

psi = .55

k = 1.38d-16

e = 4.80286d-10

Nav = 6.022142d+23

OPEN(UNIT=11,FILE='COREsph.txt')

OPEN(UNIT=12,FILE='SHELLcyl.txt')

OPEN(UNIT=15,FILE='SHELLsph.txt')

OPEN(UNIT=14,FILE='COREcyl.txt')

OPEN(UNIT=17,FILE='nonidINshell.txt')

OPEN (2,file='CMCmix.txt')

write (2,\*) ' T = ', T

call datain (ex1,ex2)

sigmaw = 72. - .16 \* (T - 298.)

MA = 14.02709\*(MconstA(1) - 1.) + 15.03506

MB = 14.02709\*(MconstB(1) - 1.) + 15.03506

sigmaA = 35. - 325. \* MA \*\* (-2. / 3.) - .098 \* (T - 298.)

sigmaB = 35. - 325. \* MB \*\* (-2. / 3.) - .098 \* (T - 298.)

sigmasA = sigmaA + sigmaw - 2. \* psi \* sqrt(sigmaA \* sigmaw)

sigmasB = sigmaB + sigmaw - 2. \* psi \* sqrt(sigmaB \* sigmaw)

dchpotCH2 = 5.85 \* lOG(T) + 896. / T - 36.15 - .0056 \* T

dchpotCH3 = 3.38 \* LOG(T) + 4064. / T - 44.13 + .02595 \* T

epsilon = 87.74 \* EXP(-.0046 \* (T - 273.))

OPEN(UNIT=88,FILE='model.txt')

Read (88,\*) Mdl

if(Mdl.eq.'new') then

call indsurf (H,VheadA,VheadB,VtailA,VtailB,CH2lgth,ntailA,ntailB)

MconstA(2)=VtailA

MconstB(2)=VtailB

Atail = ntailA

Btail = ntailB

MconstA(3) = length (Atail)

MconstB(3) = length (Btail)

MconstA(1)=Atail

MconstB(1)=Btail

else

MconstA(2) = volume (MconstA(1), T)

MconstA(3) = length (MconstA(1))

MconstB(2) = volume (MconstB(1), T)

MconstB(3) = length (MconstB(1))

end if

If (MconstA(5)>lqvad) then

MconstA(4) = lqvad

else

MconstA(4) = MconstA(5)

end if

If (MconstB(5)>lqvad) then

MconstB(4) = lqvad

else

MconstB(4) = MconstB(5)

end if

MconstB(4) = lqvad !MconstB(5)

MconstA(4) = lqvad !MconstA(5)

write (2,\*) ''

write (2,\*) 'ComponentA=',EX1,'ComponentB=',EX2

write (2,\*) ' '

write (2,1002)

1002 format(22X,'Nc Vs',13X,'ls',12X,'a0',12X,'ap',8X,'Ion apprch',5X,'Solub Par',6X,'1=cationic, 2=anionic, 3=nonionic')

write (2,'(A12,8(4X,F10.4))') ' MconstA : ', MconstA

write (2,'(A12,8(4X,F10.4))') ' MconstB : ', MconstB

lsinf = 0.5\*min(MconstA(3),MconstB(3))

lssup = max(MconstA(3),MconstB(3))

write (2,'(2(A7,4X,E12.5))') 'lsinf=',lsinf,'lssup=',lssup

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

write (2,\*) ''

write (2,1001)

write (11,1011)

write (12,1012)

write (15,1012)

write (14,1011)

write (17,1017)

1017 format(4X,'XREM(1)',4X,'XREM(2)',4X,'XREM(3)',3X,'gmxbond',6X,'gmxwater',5X,'gmxbond+gmxwater')

1001 format(4X,'alAMon alAMic KoefRasp CMC(mol/l) ',5X,'gaverage gsphOPT ',8X,'X1A',10X,'X1B',10X,'tolerance,%')

1011 format(3X,'alAMic',10X,'Def',10X,'Transf',10X,'Mix',10X,'Interf',10X,'Ion',10X, 'Total',10X,'R',15X,'H')

1012 format(3X,'alAMic',6X,'FiA',6X,'FiB',6X,'water',8X,'Gloc',11X,'GMXbond',6X,'Gsh')

alfaA1=0.999999d0

do while (alfaA1.GT.0.590001d0)

ldamp=-2

call dihotom (1.3d-4, -5.d-6,1.d-12,minx,miny)

X1A = minx\*alfaA1

X1B = minx\*(1. - alfaA1)

call micelles(minx,Ybig1,micellesgXg)

alfaAmic=(XAsph + XArod)/(S1 + gXgsph)

alfaBmic=1.0d0-alfaAmic

KoefRasp=alfaBmic/(1-alfaA1)

print \*,minx, micellesgXg,micellesgXg/0.018,minx/0.025/0.018

print \*,alfaA1,(XAsph + XArod)/(S1 + gXgsph ),& ! printing solvent-free monomer fraction of comp A and fraction of A in micelle

(minx\*alfaA1 + XAsph + XArod)/(minx + gXgsph + S1 ) ,& ! printing gross (monomers+micelles) solvent-free fraction of comp A

(S1 + gXgsph)/(S0 + Xgsph),(S2 + g2Xgsph)/(S1 + gXgsph),& ! printing number-averaged and weight-averaged aggregation numbers

cylopt,sphopt ! printing optimal radius and optimal composition: for cylinders and then for spheres

write (2,'(3(2X,F8.5),6(2X,D13.5))') alfaA1,alfaAmic,KoefRasp,micellesgXg/0.018\*1000,(S1 + gXgsph)/(S0 + Xgsph),nsph,X1A,X1B,&

(100\*sqrt(miny\*(X1A+X1B)\*\*3/micellesgXg\*\*2))

ldamp=2

aa=chpot(sphopt)

aa=chpotcyl(cylopt)

alfaA1=alfaA1-0.01d0

end do

close(2)

close(11)

close(12)

close(14)

close(15)

close(17)

close(88)

end

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*gXg\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine datain (ex1,ex2)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd,CsurA,CsurB

CHARACTER\*20 EX1,EX2

CHARACTER\*8 TY(2)

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

OPEN(UNIT=13,FILE='infile.txt')

READ (13,507)

507 FORMAT (15X)

Read (13,\*) Ex1,Ex2

READ (13,507)

Read (13,\*) Ty

if(Ty(1).eq.'cationic')MconstA(ch)=1.0

if(Ty(1).eq.'anionic ')MconstA(ch)=2.0

if(Ty(1).eq.'nonionic')MconstA(ch)=3.0

if(Ty(2).eq.'cationic')MconstB(ch)=1.0

if(Ty(2).eq.'anionic ')MconstB(ch)=2.0

if(Ty(2).eq.'nonionic')MconstB(ch)=3.0

READ (13,507)

READ (13, 508) T

508 FORMAT (F15.0)

READ (13,507)

509 FORMAT (32X,F15.0)

510 FORMAT (45X,F15.0)

511 FORMAT (58X,F15.0)

512 FORMAT (22X,F15.0)

READ (13, 509) MconstA(1)

MconstA(2)=0.0

MconstA(3)=0.0

MconstA(4)=0.0

READ (13, 510) MconstA(5)

READ (13, 511) MconstA(6)

READ (13, 512) MconstA(7)

READ (13,507)

READ (13, 509) MconstB(1)

MconstB(2)=0.0

MconstB(3)=0.0

MconstB(4)=0.0

READ (13, 510) MconstB(5)

READ (13, 511) MconstB(6)

READ (13, 512) MconstB(7)

READ (13,507)

READ (13, 513) CsurA,CsurB,Cadd

513 FORMAT (3(E15.0/))

CLOSE(13)

end

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine micelles(X1,Ybig1,micellesgXg)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 X1A,X1B,alfaA1,X1

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

real\*8 lsinf,lssup

logical Ybig1

common /lsformin/ lsinf,lssup

real\*8 Xzero(1,2),S0,S1,S2,XArod, nsph,gXgsph,g2Xgsph,micellesgXg,Xgsph,XAsph

common /exitvalue/ S0,S1,S2,XArod, nsph,gXgsph,g2Xgsph,Xgsph,XAsph

X1A = X1\*alfaA1

X1B = X1\*(1. - alfaA1)

Xzero(1,1) = lsinf

Xzero(1,2) = 0.5

call gXgrod(Xzero,S0,S1,S2,XArod,nsph,Ybig1)

if (Ybig1 .eqv..true.) return

call gXgsphsub(nsph,gXgsph,g2Xgsph,Xgsph,XAsph)

micellesgXg = S1 + gXgsph

end

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine gXgrod(Xzero,S0,S1,S2,XArod,nsph,Ybig1)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 X1A,X1B,Xzero(1,2),fcyl,fsph,XXeps(1,2),chpotcyl

external fcyl,fsph

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

real\*8 S0,S1,S2,XArod,nsph,minX(1,2), minZ,Y,V

logical Ybig1

real\*8 lsinf,lssup

common /lsformin/ lsinf,lssup

real\*8 gcylopt,alfacylopt,Rcylopt,alfasphopt,Rsphopt,gsphopt

common /optcyl/ alfacylopt,Rcylopt,gcylopt

common /optsph/ alfasphopt,Rsphopt,gsphopt

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,chpot,J,lnK

real\*8 cylopt(1,2),sphopt(1,2)

common /geomopt/ cylopt,sphopt,Y

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

data XXeps/0.01,0.005/

Ybig1 = .false.

call coordsquare(fcyl,Xzero,lsinf,lssup,0.1d-01,0.1d-02,0.999d0,0.3d-2,XXeps,minX,minZ)

alfacylopt = minX(1,2)

Rcylopt = minX(1,1)

cylopt = minX

gcylopt = chpotcyl(minX)

Y = (X1A\*\*alfacylopt)\*(X1B\*\*(1. - alfacylopt))\*exp(-gcylopt)

if(Y>=1.) then

Ybig1 = .true.

return

end if

Xzero(1,1) = lssup\*0.9

call coordsquare(fsph,Xzero,lsinf,lssup,0.1d-01,0.1d-02,0.999d0,0.3d-2,XXeps,minX,minZ)

sphopt = minX

alfasphopt=minX(1,2)

Rsphopt= minX(1,1)

gsphopt=chpot(minX)

nsph = 4./3.\*Pi\*minX(1,1)\*\*3./(minX(1,2)\*MconstA(2) + (1. - minX(1,2))\*MconstB(2))

lnK = nsph\*(chpot(minX) - gcylopt)

J = nsph\*(minX(1,2) - alfacylopt)

V = 1./(exp(lnK))\*(X1A/X1B)\*\*J

S0 = V\*Y\*\*(nsph - 1.)\*(Y/(1. - Y))

S1 = (nsph + Y/(1. - Y))\*S0

S2 = (nsph + Y/(1. - Y))\*S1 + Y/(1. - Y)\*(1. + Y/(1. - Y))\*S0

XArod = alfacylopt\*S1 + J\*S0

!write(\*,\*) alfasphopt,Rsphopt,'gsph=',gsphopt

!write(\*,\*) alfacylopt,Rcylopt,'gcyl=',gcylopt

end subroutine

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine gXgsphsub(nsph,gXgsph,g2Xgsph,Xgsph,XAsph)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 nsph,gXgsph,g2Xgsph,alfa,chag,n,nsphint,Xgsph,Xgiteration,XAsph

integer, parameter :: ch = 8

integer nsphere, nn

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,chpot,R,gg(1,2)

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

real\*8 X1A,X1B,alfasphopt,Rsphopt,gsphopt

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

common /optsph/ alfasphopt,Rsphopt,gsphopt

XAsph = 0.

Xgsph = 0.

gXgsph = 0.

g2Xgsph = 0.

alfa = 0.02

chag = 0.02

nsphint = int(nsph)

alfa = alfasphopt

!do while(alfa<1.)

nsphere = nsphint

!do nn = 6,4\*nsphere

!do nn = 10,3\*nsphere

!n = nn

n = nsphere

R = (3./4./Pi\*n\*(alfa\*MconstA(2) + (1. - alfa)\*MconstB(2)))\*\*0.3333333

gg(1,1) = R

gg(1,2) = alfa

Xgiteration = (X1A\*\*(alfa))\*(X1B\*\*((1. - alfa)))\*exp(- chpot(gg))

Xgiteration = Xgiteration\*\*n

gXgsph = gXgsph + n\*Xgiteration

g2Xgsph = g2Xgsph + (n\*\*2.)\*Xgiteration

Xgsph = Xgsph + Xgiteration

XAsph = XAsph + n\*alfa\*Xgiteration

!print \*, alfa, n,gXgsph,chpot(gg)

!end do

!alfa = alfa + chag

!end do

!stop

end subroutine

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine CMC (X1,Ybig1,CMCfun)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 X1,CMCfun,micellesgXg

logical Ybig1

call micelles(X1,Ybig1,micellesgXg)

if (Ybig1 .eqv..true.) return

CMCfun = (micellesgXg - X1)\*\*2./X1\*\*3. !(0.025\*0.018 - X1 - micellesgXg)\*\*2. !(micellesgXg - X1)\*\*2./X1\*\*3. ! !(micellesgXg - X1)\*\*2./X1\*\*3.

end subroutine

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\* Main Functions: chemical potential \*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function chpot (gg) ! вычисление хим.

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 StericFrEn,DefFrEn,TransferFrEn,& ! потенциала, содерж i молекул

InterfacialFrEn,Ohshima\_g\_diff,MixFrEn ! длиннохвостого ПАВ и j короткохв.

real\*8 gg(1,2),Vmaqua ! малые молекулы - сферич.,

! большие - глобулы

! (ограничение - criter)

REAL\*8 a,Cadd,Cone,P,Rs,X1A,X1B,X1ionic,Vs,alfagA,DifStandChPot,g,alfaA1

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch) ! массив молекулярных данных

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

! logic = 1 - катионные ПАВ, 2 - анионные ПАВ, 3 - неионные ПАВ

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,vsurfmic

CHARACTER\*3 shape

CHARACTER\*8 MDL

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

COMMON /Y/ H,VheadA,VheadB,VtailA,VtailB,CH2lgth

COMMON /word/ MDL

real\*8 tip ! tip = 1 - вычисления для сфер, 2 - вычисления для цилиндров

common /tip/ tip

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

common /out/ ldamp

real\*8 alfagion, delta, adelta, adeltaion, s, x0

tip = 1.

!print \*, gg

If (MconstA(8)/=3.and.MconstB(8)/=3.) then

X1ionic = X1A + X1B

elseif (MconstA(8)==3.and.MconstB(8)/=3.) then

X1ionic = X1B

elseif (MconstB(8)==3.and.MconstA(8)/=3.) then

X1ionic = X1A

else

X1ionic = 0.

end if

if (MconstA(8)/=3.or.MconstB(8)/=3.) then

Vmaqua = 18.0152/998.2

Cone = X1ionic/Vmaqua

nzero = (Cone + Cadd)\*Nav/1000.

krDeb = sqrt(8.\*Pi\*nzero\*e\*\*2./ (epsilon \* k \* T))

end if

alfagA = gg(1,2)

If (MconstA(8)==3.and.MconstB(8)==3.) then

alfagion = 0.

elseif (MconstA(8)==3.and.MconstB(8)/=3.) then

delta = MconstB(6)

alfagion = (1. - alfagA)

elseif (MconstB(8)==3.and.MconstA(8)/=3.) then

delta = MconstA(6)

alfagion = alfagA

elseif (MconstA(8)\*MconstB(8)==1.or.MconstA(8)\*MconstB(8)==4.) then

alfagion = 1

delta = alfagA\*MconstA(6) + (1. - alfagA)\*MconstB(6)

else

delta = alfagA\*MconstA(6) + (1. - alfagA)\*MconstB(6)

alfagion = abs (2\*alfagA - 1.)

end if

Rs = gg(1,1)

Vs = 4./3.\*pi\*Rs\*\*3.

vsurfmic = (alfagA\*MconstA(2) + (1. - alfagA)\*MconstB(2))

g = Vs/vsurfmic

a = (4.\*pi\*Rs\*\*2.)/g

P = vsurfmic/a/Rs

adelta = (4.\*pi\*(Rs + delta)\*\*2.)/g

if(Mdl.eq.'new') then

adelta = (4.\*pi\*(Rs + H)\*\*2.)/g

shape = 'sph'

DifStandChPot = DefFrEn(Rs,P,alfagA) + TransferFrEn(alfagA) + MixFrEn(alfagA) +&

InterfacialFrEn(a,alfagA)

call shell (shape,alfagA,Rs,gsh)

if (MconstA(8)/=3.or.MconstB(8)/=3.) then

adeltaion = adelta/alfagion

s = 4 \* Pi \* e \*\* 2. / (epsilon \* krDeb \* adeltaion\*(1.0d-16) \* k \* T)

x0 = krDeb\*(Rs + H)\*1.d-8

DifStandChPot = DifStandChPot + Ohshima\_g\_diff(2.0d0, x0, s)

end if

chpot = gsh + DifStandChPot

if (ldamp.GT.0) write (11,'(2X,F8.4,8(2X,E12.5))') alfagA,DefFrEn(Rs,P,alfagA),TransferFrEn(alfagA),MixFrEn(alfagA),&

InterfacialFrEn(a,alfagA),Ohshima\_g\_diff(2.0d0, x0, s),chpot,Rs,H

return

end if

if (MconstA(8)/=3.or.MconstB(8)/=3.) then

adeltaion = adelta/alfagion

s = 4 \* Pi \* e \*\* 2. / (epsilon \* krDeb \* adeltaion\*(1.0d-16) \* k \* T)

x0 = krDeb\*(Rs + delta)\*1.d-8

DifStandChPot = StericFrEn(a,alfagA) + DefFrEn(Rs,P,alfagA) + TransferFrEn(alfagA) +&

InterfacialFrEn(a,alfagA) + MixFrEn(alfagA) + Ohshima\_g\_diff(2.0d0, x0, s)

else

DifStandChPot = StericFrEn(a,alfagA) + DefFrEn(Rs,P,alfagA) + TransferFrEn(alfagA) +&

InterfacialFrEn(a,alfagA) + MixFrEn(alfagA)

end if

chpot = DifStandChPot

end

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function chpotcyl(gg)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch) ,gg(1,2),Rc,alfagA,Vs,a,P,DifStandChPot

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

real\*8 StericFrEn,DefFrEn,TransferFrEn,InterfacialFrEn,MixFrEn,Ohshima\_g\_diff

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd,X1A,X1B,alfaA1

CHARACTER\*3 shape

CHARACTER\*8 MDL

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

COMMON /Y/ H,VheadA,VheadB,VtailA,VtailB,CH2lgth

COMMON /word/ MDL

real\*8 tip ! tip = 1 - вычисления для сфер, 2 - вычисления для цилиндров

common /tip/ tip

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

common /out/ ldamp

real\*8 alfagion, delta, adelta, adeltaion, s, x0, X1ionic, Cone,Vmaqua

tip = 2.

If (MconstA(8)/=3.and.MconstB(8)/=3.) then

X1ionic = X1A + X1B

elseif (MconstA(8)==3.and.MconstB(8)/=3.) then

X1ionic = X1B

elseif (MconstB(8)==3.and.MconstA(8)/=3.) then

X1ionic = X1A

else

X1ionic = 0.

end if

if (MconstA(8)/=3.or.MconstB(8)/=3.) then

Vmaqua = 18.0152/998.2

Cone = X1ionic/Vmaqua

nzero = (Cone + Cadd)\*Nav/1000.

krDeb = sqrt(8.\*Pi\*nzero\*e\*\*2./ (epsilon \* k \* T))

end if

Rc = gg(1,1)

alfagA = gg(1,2)

Vs = alfagA\*MconstA(2) + (1. - alfagA)\*MconstB(2)

a = 2.\*Vs/Rc

P = 0.5

If (MconstA(8)==3.and.MconstB(8)==3.) then

alfagion = 0.

elseif (MconstA(8)==3.and.MconstB(8)/=3.) then

delta = MconstB(6)

alfagion = (1 - alfagA)

elseif (MconstB(8)==3.and.MconstA(8)/=3.) then

delta = MconstA(6)

alfagion = alfagA

elseif (MconstA(8)\*MconstB(8)==1.or.MconstA(8)\*MconstB(8)==4.) then

alfagion = 1

delta = alfagA\*MconstA(6) + (1. - alfagA)\*MconstB(6)

else

delta = alfagA\*MconstA(6) + (1. - alfagA)\*MconstB(6)

alfagion = abs (2\*alfagA - 1.)

end if

adelta = a\*(Rc + delta)/Rc

if(Mdl.eq.'new') then

adelta = a\*(Rc + H)/Rc

shape = 'cyl'

DifStandChPot = DefFrEn(Rc,P,alfagA) + TransferFrEn(alfagA) + MixFrEn(alfagA) +&

InterfacialFrEn(a,alfagA)

call shell (shape,alfagA,Rc,gsh)

if (MconstA(8)/=3.or.MconstB(8)/=3.) then

adeltaion = adelta/alfagion

s = 4 \* Pi \* e \*\* 2. / (epsilon \* krDeb \* adeltaion\*(1.0d-16) \* k \* T)

x0 = krDeb\*(Rc + H)\*1.d-8

DifStandChPot = DifStandChPot + Ohshima\_g\_diff(1.0d0, x0, s)

end if

chpotcyl = gsh + DifStandChPot

if (ldamp.GT.0) write (14,'(2X,F8.4,8(2X,E12.5))') alfagA,DefFrEn(Rc,P,alfagA),TransferFrEn(alfagA),MixFrEn(alfagA),&

InterfacialFrEn(a,alfagA),Ohshima\_g\_diff(1.0d0, x0, s),chpotcyl,Rc,H

return

end if

if (MconstA(8)/=3.or.MconstB(8)/=3.) then

adeltaion = adelta/alfagion

s = 4 \* Pi \* e \*\* 2. / (epsilon \* krDeb \* adeltaion\*(1.0d-16) \* k \* T)

x0 = krDeb\*(Rc + delta)\*1.d-8

DifStandChPot = StericFrEn(a,alfagA) + DefFrEn(Rc,P,alfagA) + TransferFrEn(alfagA) +&

InterfacialFrEn(a,alfagA) + MixFrEn(alfagA) + Ohshima\_g\_diff(1.0d0, x0, s)

else

DifStandChPot = StericFrEn(a,alfagA) + DefFrEn(Rc,P,alfagA) + TransferFrEn(alfagA) +&

InterfacialFrEn(a,alfagA) + MixFrEn(alfagA)

end if

chpotcyl = DifStandChPot

end function

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*minimization\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function fcyl (gg)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 gg(1,2), X1A,X1B,chpotcyl

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

fcyl = -(X1A\*\*gg(1,2))\*(X1B\*\*(1. - gg(1,2)))\*exp(- chpotcyl(gg))

!aaa=chpotcyl(gg)

!write (\*,\*) gg(1,1),gg(1,2),'fcyl=',fcyl

end function

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function fsph (gg)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 gg(1,2)

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,chpot,nsph,J,lnK

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

real\*8 alfacylopt,Rcylopt,gcylopt

common /optcyl/ alfacylopt,Rcylopt,gcylopt

real\*8 X1A,X1B

common /monomers/ X1A,X1B,alfaA1

nsph = 4./3.\*Pi\*gg(1,1)\*\*3./(gg(1,2)\*MconstA(2) + (1. - gg(1,2))\*MconstB(2))

J = nsph\*(gg(1,2) - alfacylopt)

lnK = nsph\*(chpot(gg) - gcylopt)

!fsph = -(X1A\*\*J)\*(X1B\*\*(1. - J))\*exp(- lnK)

fsph = - (J\*log(X1A) + (1.- J)\*log(X1B) - lnK)

!write (\*,\*) gg(1,1),gg(1,2),'fsph=',fsph,nsph,lnK

end function

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*All basic Functions\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 FUNCTION volume(Nc, T)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 T,volCH3,volCH2, Nc

volCH3 = 54.6 + 0.124\*(T - 298.)

volCH2 = 26.9 + 0.0146\*(T - 298.)

volume = volCH3 + (Nc - 1.)\*volCH2

END FUNCTION

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 FUNCTION length(Nc)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 Nc

length = 1.50 + 1.265\*Nc

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 FUNCTION StericFrEn(a, alfagA)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 a,alfagA

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,otn

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDEb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

otn = (alfagA\*MconstA(5) + (1. - alfagA)\*MconstB(5)) / a

if (otn<1.) then

StericFrEn = -LOG(1. - (alfagA\*MconstA(5) + (1. - alfagA)\*MconstB(5)) / a)

else

StericFrEn = 100.

end if

END FUNCTION

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 FUNCTION DefFrEn(Rs, P, alfagA)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8, PARAMETER :: L = 4.6

real\*8 NsegmA,NsegmB, Rs, P, alfagA,Bg,Qg,const

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDEb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

real\*8 tip ! tip = 1 - вычисления для сфер, 2 - вычисления для цилиндров

common /tip/ tip

const = 9.

if(tip==2.) const = 10.

NsegmA = MconstA(3) / L

NsegmB = MconstB(3) / L

Bg = (const\*P\*Pi\*\*2.)/80.

If (Rs < MconstB(3)) then

Qg = Rs

else

Qg = MconstB(3)

end if

DefFrEn = Bg\*( (alfagA/NsegmA)\*(Rs/L)\*\*2. + ((1. - alfagA)/NsegmB)\*(Qg/L)\*\*2. )

END FUNCTION

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 FUNCTION TransferFrEn(alfagA)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

Real\*8 dchA,dchB,alfagA

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDEb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

dchA = ( MconstA(1)- 1.)\*dchpotCH2 + dchpotCH3

dchB = ( MconstB(1)- 1.)\*dchpotCH2 + dchpotCH3

TransferFrEn = alfagA\*dchA + (1. - alfagA)\*dchB

END FUNCTION

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 FUNCTION InterfacialFrEn(a, alfagA)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 a, alfagA,ettaA,sigmaagg

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDEb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

ettaA = alfagA\*MconstA(2)/(alfagA\*MconstA(2) + (1. - alfagA)\*MconstB(2))

sigmaagg = ettaA\*sigmasA + (1. - ettaA)\*sigmasB

InterfacialFrEn = ( sigmaagg/(k\*T) ) \* (a - alfagA\*MconstA(4) - (1. - alfagA)\*MconstB(4))\*1.0d-16

END FUNCTION

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function MixFrEn(alfagA)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 ettaA,deltaHmix,alfagA

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

REAL\*8 T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3

COMMON /A/ T,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDEb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

ettaA = alfagA\*MconstA(2)/(alfagA\*MconstA(2) + (1. - alfagA)\*MconstB(2))

if (ettaA==0.or.ettaA==1.) then

MixFrEn = 0.

return

end if

deltaHmix = ettaA\*MconstA(7) + (1. - ettaA)\*MconstB(7)

MixFrEn = alfagA \* log(ettaA) + (1. - alfagA) \* log(1. - ettaA) + &

(alfagA\*MconstA(2)\*(MconstA(7) - deltaHmix)\*\*2. + &

(1. - alfagA)\*MconstB(2)\*(MconstB(7) - deltaHmix)\*\*2.)/k/T\*1.d-17

end function

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine Ohshima\_f(sh, y0, x0, f, df)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 sh, y0, x0, f, df

! On entry:

! y0 - variable

! x0, sh - parameters

! On exit:

! f, df - function and its derivative

real\*8 t

t = tanh(0.25\*y0)

f = 2.0\*sinh(0.5\*y0)+2.0\*sh/x0\*t

df = cosh(0.5\*y0)+0.5\*sh/x0\*(1.0-t\*t)

end

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function Ohshima\_g\_diff(sh, x0, s)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 sh, x0, s,nom

!

! On entry:

! sh - shape factor, 2 for spheres and 1 for cylinders

! x0 - reduced radius of the surface (x0=kappa\*R)

! s - reduced surface charge density

!

! On exit:

! returns reduced electric free energy per CHARGE

!

real\*8 f, df, dy0, y0, z, integral

!print \*, 'Ohshima'

z=1.+sh/x0

nom = 1.

z=sqrt(z\*z+0.25\*s\*s)-sh/x0

!print \*, sh,x0, s, z

! Начальное приближение по Эвансу

y0=2.\*log(z+sqrt(z\*z-1.))

do

call Ohshima\_f(sh,y0,x0,f,df)

dy0 =-(f-s)/df

y0 = y0+dy0

! write (\*,\*) y0, " ", f

if(abs(dy0) < 1.0d-6) exit

if (nom>1.d+3) exit

nom = nom + 1.

enddo

integral = 4.0\*cosh(0.5\*y0)+8.0\*sh/x0\*log(cosh(0.25\*y0))-4.0

Ohshima\_g\_diff = y0 - integral/s

end function

!\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\* Numerical \*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine coordsquare(FF,Xzero,a,b,epsab,c,d,epscd,XXeps,minXX,minZ)

! минимизация f = FF(XX), где XX =( XX(1,1), XX(1,2) ) - вектор

! XX(1,1) принадлежит [a,b]

! XX(1,2) принадлежит [c,d]

! epsab - точность поиска по первой составляющей вектора XX

! epscd - -- // -- второй -- // --

! XXeps - точность определения минимума

! ( одномерный поиск - метом золотого сечения)

! minXX,minZ - выходные параметры

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 logicalcoord,Xzero(1,2),minXX(1,2),minZ,XX(1,2),X0(1,2),delX(1,2)

real\*8 a,b,epsab,c,d,epscd,XXeps(1,2)

real\*8 FF,miny,minx

external FF

common /coordsquarecom / logicalcoord,XX

X0 = Xzero

do

!print \*, X0

XX = X0

logicalcoord = 1.

call golden (FF,c,d,epscd,minx,miny)

XX(1,2) = minx

!print \*, XX

logicalcoord = 2.

call golden (FF,a,b,epsab,minx,miny)

XX(1,1) = minx

!print \*, XX

delX = XX - X0

if ((abs(delX(1,1))<= XXeps(1,1)).and.(abs(delX(1,2))<= XXeps(1,2))) exit

X0 = XX

end do

minXX = XX

minZ = FF(XX)

end subroutine

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

real\*8 function f(x,FF)

real\*8 x,XX(1,2),logicalcoord,ff

external ff

common /coordsquarecom / logicalcoord,XX

if (logicalcoord == 1.) then

XX(1,2) = x

f = FF(XX)

else

XX(1,1) = x

f = FF(XX)

end if

end function

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine golden (FF,left,right,eps,minx,miny)

real\*8 ff,a,b,eps,minx,miny,x1,x2,y1,y2,h,left,right,f

external ff

! нахождение минимума функции одной переменной

! методом золотого сечения

! left,right,eps - входные параметры

! minx,miny - выходные параметры

a = left

b = right

x1 = a + 0.382\*(b - a)

x2 = a + 0.618\*(b - a)

y1 = f(x1,ff)

y2 = f(x2,ff)

do

if(y1>y2) then

a = x1

h = (b - a)/2.

if(h<= eps) exit

x1 = x2

y1 = y2

x2 = a + 0.618\*(b - a)

y2 = f(x2,ff)

elseif (y1<y2) then

b = x2

h = (b - a)/2.

if(h<= eps) exit

x2 = x1

y2 = y1

x1 = a + 0.382\*(b - a)

y1 = f(x1,ff)

else

a = x1

b = x2

h = (b - a)/2.

if(h<= eps) exit

x1 = a + 0.382\*(b - a)

x2 = a + 0.618\*(b - a)

y1 = f(x1,ff)

y2 = f(x2,ff)

end if

!print \*, a,b

end do

minx = (a + b)/2.

miny = f(minx,ff)

end subroutine

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

subroutine dihotom (a, del, eps,minx,miny)

implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

real\*8 a, del, eps,minx,miny

real\*8 x1,x2,y1,y2,chag

logical Ybig1

!CMC (X1,Ybig1,CMCfun)

! одномерная минимизация методом

! дихотомии

! a - начальная точка

! del - веществ. число,

! начальная величина шага

! a, del, eps - входные параметры

! minx,miny - выходные параметры

chag = del

x1 = a

x2 = x1 + chag

do

if(abs(x1 - x2)<eps) exit

call CMC (x1,Ybig1,y1)

if (Ybig1 .eqv..true.) then

if(x1<=abs(2\*chag)) chag = chag/2.

x1 = x1 + chag

x2 = x1 + chag

cycle

end if

call CMC (x2,Ybig1,y2)

if(y1>y2) then

if(x2<=abs(chag)) chag = chag/2.

x1 = x2

x2 = x1 + chag

else

x1 = x2

chag = - chag/2.

x2 = x1 + chag

end if

end do

miny = y2

minx = (x1 + x2)/2.

end subroutine

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*NEW MODEL\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

REAL\*8 FUNCTION add(n,unrept,unterm)

Implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

add=(n-1.0)\*unrept+unterm

RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

SUBROUTINE PARAM(T,TT)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

COMMON /B/ W(10,10),WT(10,10),WTT(10,10),REDT(10,10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

C1=TT/T

C2=C1-1.0

C1=DLOG(C1)-C2

DO 5 I=1,NG

DO 5 J=1,NG

5 ET(I,J)=DEXP(-W(I,J)-WT(I,J)\*C2-WTT(I,J)\*C1)

RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

SUBROUTINE IKS

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 RXX(10)

COMMON /S/ X(10),X1(10),X2(10),XX(10),Y(10),GAM1(10),GAM2(10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

RE=1.0

J1=0

DO 1 K=1,NG

XX(K)=RE

1 RE=RE-1.0D-04

19 J1=J1+1

DO 2 K=1,NG

2 XX(K)=DABS(XX(K))

DO 3 K=1,NG

BB=0.0

DO 4 I=1,NG

4 BB=BB+AL(I)\*XX(I)\*ET(K,I)

3 RXX(K)=1.0/BB

DO 6 K=1,NG

6 XX(K)=(XX(K)+RXX(K))/2.0

DO 7 K=1,NG

IF (DABS(XX(K)-RXX(K)).GT.1.0D-12) GO TO 19

7 CONTINUE

20 RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

Subroutine shell(shape,XA,Rc,gsh)

! input: shape - cyl or sphere

! XA -core composition

! Rc- core radius

! output gsh - shell free energy

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

CHARACTER\*3 shape

COMMON /S/ X(10),X1(10),X2(10),XX(10),Y(10),GAM1(10),GAM2(10)

COMMON /B/ W(10,10),WT(10,10),WTT(10,10),REDT(10,10)

COMMON /C/ QT,RT,T,TT,R(10),RS(10,10),Q(10),QS(10,10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

COMMON /E/ P,CP,CV,CO,RO

COMMON /Z/ UM,VEC,HEC,GMC,GGA(10)

COMMON /Y/ H,VheadA,VheadB,VtailA,VtailB,CH2lgth

common /out/ ldamp

if(shape.eq.'sph') k=2.0

if(shape.eq.'cyl') k=1.0

FiA=XA\*fisurf(Rc,k,H,VheadA,VtailA)

FiB=(1.0-XA)\*fisurf(Rc,k,H,VheadB,VtailB)

!FiA=0.0

fisolv=1.0-FiA-FiB

! write (\*,\*) fisolv,FiA,FiB

! calculate mol fractions from volume fractions

XNR=FiA/R(1)+FiB/R(2)+fisolv/R(3)

!write (\*,\*) fisolv,FiA,FiB

X(3)=fisolv/(R(3)\*XNR)

X(2)=FiB/(R(2)\*XNR)

X(1)=FiA/(R(1)\*XNR)

! call ACTCF(X,GAM2)

gloc=ANCOR (Rc,k,H,CH2lgth)

! call bondmix(gmix,gbond)

call bondmixshell(gmxbond)

gsh=gmxbond !+gloc

if (ldamp.GT.0) then

if(shape.eq.'sph') write (15,'(4(2X,F8.4),3(2X,E12.5))') XA,FiA,FiB,fisolv,gloc, gmxbond, gsh

if(shape.eq.'cyl') write (12,'(4(2X,F8.4),3(2X,E12.5))') XA,FiA,FiB,fisolv,gloc, gmxbond, gsh

endif

return

end

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

SUBROUTINE bondmixshell(gmxbond)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 QREM(10),XREM(10),GPR(10),QSREM(10,10),RREM(10),XXRE(10)

COMMON /S/ X(10),X1(10),X2(10),XX(10),Y(10),GAM1(10),GAM2(10)

COMMON /B/ W(10,10),WT(10,10),WTT(10,10),REDT(10,10)

COMMON /C/ QT,RT,T,TT,R(10),RS(10,10),Q(10),QS(10,10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

COMMON /E/ P,CP,CV,CO,RO

COMMON /Z/ UM,VEC,HEC,GMC,GGA(10)

common /out/ ldamp

! store composition and parameters:

QTR=QT

DO 111 J=1,NG

111 XXRE(J)=XX(J)

DO 1 I=1,NK

XREM(I)=X(I)

RREM(I)=R(I)

QREM(I)=Q(I)

GPR(I)=GP(I)

DO 2 J=1,NG

2 QSREM(I,J)=QS(I,J)

1 CONTINUE

NKREM=NK

! infinite dilution X's unsymmetric residual reference act coef.- GP(I)

X(1)=0.0

X(2)=0.0

X(3)=1.0

DO 1600 I=1,NK

DO 1600 J=1,NG

1600 AL(J)=QS(I,J)\*X(I)/Q(3)

CALL IKS

DO 1500 I=1,NK

GP(I)=0.0

DO 1500 J=1,NG

1500 GP(I)=GP(I)-ZZ\*QS(I,J)\*DLOG(XX(J))

! call ACTCF(X,GAM1)

! GGA- act coeff with symmetric reference combinatorial and unsymmetric reference residual parts

! this is OK for solvent

call ACTSHELL(XREM,GGA)

! for surfactants - correct for bonding and different ref.state in combinatorial, see page11

AAC=XREM(1)+XREM(2)

gmxbond=0.0

DO 13 I=1,NK-1

13 gmxbond=gmxbond+XREM(I)\*Dlog( GGA(I) )/AAC

call ACTCF(XREM,GAM1)

gmxwater=XREM(3)\*Dlog( GAM1(3)\*XREM(3) )/AAC

if (ldamp.GT.0) write (17,'(3(2X,F8.4),3(2X,E12.5))') XREM(1),XREM(2),XREM(3),gmxbond,gmxwater,(gmxbond+gmxwater)

gmxbond=gmxbond+gmxwater

333 format(2X,F10.4,4(4X,E14.6))

RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

SUBROUTINE ACTSHELL(DX,GAM)

! calulates activity coeff., not LN(Gam) !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 DX(10),GAM(10)

COMMON /S/ X(10),X1(10),X2(10),XX(10),Y(10),GAM1(10),GAM2(10)

COMMON /C/ QT,RT,T,TT,R(10),RS(10,10),Q(10),QS(10,10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

RT=0.0

QT=0.0

!write (\*,\*) DX(1),DX(2),DX(3),Q(3),R(3)

!stop

DO 1 I=1,NK

RT=RT+R(I)\*DX(I)

1 QT=QT+Q(I)\*DX(I)

DO 2 I=1,NK

A=R(3)/RT

BB=A\*QT/Q(3)

2 GAM(I)=-ZR\*Q(I)\*DLOG(BB)

DO 3 L=1,NG

A=0.0

DO 4 J=1,NK

4 A=A+QS(J,L)\*DX(J)

3 AL(L)=A/QT

CALL IKS

DO 5 I=1,NK

DO 6 L=1,NG

6 GAM(I)=GAM(I)+ZZ\*QS(I,L)\*DLOG(XX(L))

GAM(I)=DEXP(GAM(I)+GP(I))

! GAM(I)=GAM(I)+GP(I)

5 continue

RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

REAL\*8 FUNCTION ANCOR (Rc,k,H,SegL)

Implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

!I---------------------------------------------------------

!I SegL-segment length, Rc-core radius; k=2 for sphere, k=1 for cylinder

!I---------------------------------------------------------

k1=k+1.0

ANCOR=dlog( ((Rc+H)\*\*k1-Rc\*\*k1)/(k1\*SegL\*Rc\*\*k) )

RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

SUBROUTINE ACTCF(DX,GAM)

! calulates activity coeff., not LN(Gam) !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 DX(10),GAM(10)

COMMON /S/ X(10),X1(10),X2(10),XX(10),Y(10),GAM1(10),GAM2(10)

COMMON /C/ QT,RT,T,TT,R(10),RS(10,10),Q(10),QS(10,10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

RT=0.0

QT=0.0

DO 1 I=1,NK

RT=RT+R(I)\*DX(I)

1 QT=QT+Q(I)\*DX(I)

DO 2 I=1,NK

A=R(I)/RT

BB=A\*QT/Q(I)

2 GAM(I)=-ZR\*Q(I)\*(1.0-BB+DLOG(BB))+1.0-A+DLOG(A)

DO 3 L=1,NG

A=0.0

DO 4 J=1,NK

4 A=A+QS(J,L)\*DX(J)

3 AL(L)=A/QT

CALL IKS

DO 5 I=1,NK

DO 6 L=1,NG

6 GAM(I)=GAM(I)+ZZ\*QS(I,L)\*DLOG(XX(L))

5 GAM(I)=DEXP(GAM(I)+GP(I))

RETURN

END

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

REAL\*8 FUNCTION fisurf(Rc,k,H,Vhead,Vtail)

Implicit REAL\*8 (A-H,O-Z)

!I---------------------------------------------------------

!I Rc-core radius; k=2 for sphere, k=1 for cylinder

!I---------------------------------------------------------

k1=k+1.0

VA=H\*(1.0+0.5\*k\*(H/Rc)\*\*2.0+k\*(k-1.0)\*(H/Rc)\*\*3.0/6.0)

fisurf=Vhead\*Rc/(k1\*VA\*Vtail)

RETURN

END

subroutine indsurf(H,VheadA,VheadB,VtailA,VtailB,CH2lgth,ntailA,ntailB)

! divides surfactant A, surfactant B into head and tail portion

! assignes H-shell thickness and functional groups to surfA, surfB and solvent(water)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

integer, parameter :: ch = 8

real\*8 MconstA(ch), MconstB(ch)

! 1 2 3 4 5 6 7 8

! Nc Vs ls a0 ap delta deltaH logic

REAL\*8 T2,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

COMMON /A/ T2,Pi,psi,k,e,Nav,sigmaw,sigmaA,sigmaB,sigmasA,sigmasB,epsilon,MconstA, MconstB,&

nzero,krDeb,dchpotCH2,dchpotCH3,Cadd

COMMON /S/ X(10),X1(10),X2(10),XX(10),Y(10),GAM1(10),GAM2(10)

COMMON /B/ W(10,10),WT(10,10),WTT(10,10),REDT(10,10)

COMMON /C/ QT,RT,T,TT,R(10),RS(10,10),Q(10),QS(10,10)

COMMON /D/ ZZ,ZR,NK,NG,JX,IJ

COMMON /H/ BLIS(10,10),AL(10),ALI(10),ET(10,10),GP(10)

TT=298.16d0

CH3lgth = 1.50

CH2lgth = 1.265

OHlgth = 1.17

CMIMlgth = 11.0 !10.02 (Cl) !6.02 !11.0 (Br)

volCH3 = 54.6 + 0.124\*(T - 298.)

volCH2 = 26.9 + 0.0146\*(T - 298.)

volOH=25.0\*1.0076

volMIM=25.0\*5.1893

nAch2=1.0

nBch2=3.0

PolAlgth= nAch2\*CH2lgth+CMIMlgth

PolBlgth= nBch2\*CH2lgth+OHlgth

volPolarA=volMIM+nAch2\*volCH2

volPolarB=volOH+nBch2\*volCH2

! solvent-water:

vsolv=30.0

nheadA=1.0 !(only ch2-groups count)

nheadB=2.0

NcA=MconstA(1)

NcB=MconstB(1)

ntailA=NcA-nheadA ! all polar groups in the head: 1-polar group and several repaeted CH2 groups

ntailB=NcB-nheadB

nheadA=nheadA+1

nheadB=nheadB+1

VheadA=add(nheadA,volCH2,volMIM)

VheadB=add(nheadB,volCH2,volOH)

H=add(nheadA,CH2lgth,CMIMlgth)

! H=add(nheadA,oxylgth,PolAlgth)

VtailA=add(ntailA,volCH2,volCH3)

VtailB=add(ntailB,volCH2,volCH3)

NK=3.0

NG= 7.0

ZZ=10.0

ZR=0.5\*ZZ

! READ 74,((BLIS(I,J),J=1,NG),I=1,NK)

! READ 74,((RS(I,J),J=1,NG),I=1,NK)

do I=1,NG

do J=1,NG

W(I,J)=0.0d0

WT(I,J)=0.0d0

WTT(I,J)=0.0d0

end do

end do

! GROUP # 1 2 3 4 5 6 7

! GROUPS CH3 CH2 O(OH) H(OH) O(water) 2H(water) MIM

do 1300 I=1,NK

do 1300 J=1,NG

W(J,J)=0.0

! if there's no group in the molecule then Rs=0 and Ls=1

RS(I,J)=0.0

1300 BLIS(I,J)=1.0

! surfactant A (MIM) - head partion

RS(1,1)= 0.0d0 !1.9621

BLIS(1,1)=1.0d0 !0.5

RS(1,2)=nAch2\*1.0865

! RS(1,7)=5.1893

RS(1,7)= 3.1893 !3.1893 works

BLIS(1,7)=0.5

! propanol

RS(2,1)=0.0d0 !1.9621

BLIS(2,1)=1.0d0 !0.5

RS(2,2)=nBch2\*1.0865

RS(2,3)=1.0076

BLIS(2,3)=0.9

RS(2,4)=0

BLIS(2,4)=0.5

! solvent : water

RS(3,5)=1.1903

BLIS(3,5)=1.0

RS(3,6)=0.0

BLIS(3,6)=0.0

! CH3- other groups:

W(1,2)=0.0256

W(1,3)=0.2639

W(1,4)=0.2639

W(1,5)=0.0345

W(1,6)=0.0345

W(1,7)=-0.45

! CH2- other groups:

W(2,3)=0.0345

W(2,4)=0.0345

W(2,5)=0.0345

W(2,6)=0.0345

W(2,7)=-0.45

! O(OH)- other groups:

W(3,4)=-4.2668

W(3,6)=-4.2693

W(3,7)=-5.5

! H(OH)- other groups:

W(4,5)=-5.7439

W(4,7)=0.0

! O(H2O)- other groups:

W(5,6)=-4.988

W(5,7)=-3.5

! H(H2O)-mim:

W(6,7)=0.0

do 1400 I=1,NG-1

do 1400 J=I+1,NG

1400 W(J,I)=W(I,J)

call param(T,TT)

DO 1000 I=1,NK

R(I)=0.0

Q(I)=0.0

GP(I)=0.0

DO 1000 J=1,NG

QS(I,J)=RS(I,J)-2.0\*(BLIS(I,J)+RS(I,J)-1.0)/ZZ

R(I)=R(I)+RS(I,J)

1000 Q(I)=Q(I)+QS(I,J)

DO 1500 I=1,NK

DO 1600 J=1,NG

1600 AL(J)=QS(I,J)/Q(I)

CALL IKS

DO 1500 J=1,NG

1500 GP(I)=GP(I)-ZZ\*QS(I,J)\*DLOG(XX(J))

! for debugging: test call

! X1(1)=0.5

! X1(2)=0.5

! X1(3)=0.0

! call ACTCF(X1,GAM1)

! continue

return

end