

Санкт-Петербургский государственный университет

***СОРИНА Полина Олеговна***

**Выпускная квалификационная работа**

***Молекулярно-термодинамическое моделирование локальной структуры в  
неоднородных флюидах со специфическими взаимодействиями***

Уровень образования: магистратура

Направление 04.04.01 «Химия»

Основная образовательная программа ВМ.5512.2021 «Химия»

Научный руководитель: профессор  
кафедры физической химии,  
Институт химии СПбГУ, д. х. н.,  
профессор, Викторов Алексей  
Исмаилович

Рецензент: ведущий научный  
сотрудник, Институт  
высокомолекулярных соединений  
РАН, д. ф-м. н., профессор РАН,  
Полоцкий Алексей Александрович

Санкт-Петербург

2023

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1 Обзор литературы .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Теоретическая часть .....</b>	<b>9</b>
2.1 Статистическая сумма неоднородного флюида в квазихимическом приближении .....	9
2.2 Наиболее вероятное число пар. Квазихимические уравнения .....	12
2.3 Равновесный ориентационный профиль.....	14
2.4 Равновесный концентрационный профиль .....	16
2.5 Локальный химический потенциал смешения мономерных молекул.....	17
2.6 Градиентная модель межфазной границы .....	22
2.7 Равновесные ориентации химических связей в системах с цепочечными молекулами .....	26
2.8 Локальное равновесие в системах с цепочечными молекулами .....	30
<b>3 Обсуждение результатов .....</b>	<b>35</b>
3.1 Сравнение с градиентной теорией .....	35
3.2 Система мономер+«вода» .....	36
3.3 Плоские границы раздела в системах г-мер+«вода» .....	39
3.4 Плоская граница в системе 3-мер+«вода» с добавкой амфифильного компонента .....	43
3.5 Сферическая обратная мицелла в системе амфифил+«вода» .....	45
3.6 Ламеллярная структура в системе амфифил+«вода» .....	46
<b>Выводы .....</b>	<b>49</b>
<b>Благодарности .....</b>	<b>51</b>
<b>Список цитированной литературы .....</b>	<b>52</b>
<b>Приложения .....</b>	<b>55</b>
Приложение А. Вывод выражения для свободной энергии смешения неоднородной системы .....	55
Приложение Б. Вывод выражений, определяющих равновесный ориентационный профиль .....	57
Приложение В. Вывод условия локального равновесия в неоднородной системе ...	59
Приложение Г. Вывод выражения для остаточной части локального химического потенциала мономерных молекул .....	60

Приложение Д. Сравнение локального условия равновесия с выражением, полученным в теории Н. А. Смирновой .....	63
Приложение Е. Вывод соотношения, определяющего равновесную ориентацию химической связи .....	65
Приложение Ж. Вывод вклада химических связей в условие локального равновесия .....	67
Приложение З. Вычислительный алгоритм для проведения расчетов.....	70

## Введение

Пространственно неоднородные системы широко распространены в природе и потому встречаются повсеместно: межфазные границы, капли, микроэмульсии, растворы поверхностно-активных веществ. Значительная часть таких систем содержит цепочечные молекулы и ассоциирующие компоненты, использование которых играет важную роль для решения различных практических задач и находит применение в таких областях, как экология, биология, медицина, бытовая химия, мицеллярный катализ [1–6].

Для неоднородных флюидов имеется хорошо разработанный аппарат феноменологической термодинамики [7–9]. При этом для неоднородных флюидов из сферически-симметричных молекул сформулированы и строгие методы статистической термодинамики [10]. Однако строгий статистико-механический подход не может быть применен для описания многих практически значимых систем, ввиду их сложности. Поэтому актуальной задачей является развитие приближенных молекулярно-термодинамических моделей, которые позволяют предсказывать локальную структуру и свойства неоднородных флюидов на основе молекулярных характеристик их компонентов.

Подавляющее большинство используемых в практических приложениях систем является водными растворами, для получения свойств которых необходим учет специфических взаимодействий. К настоящему времени наибольшего успеха в описании локальной структуры систем, содержащих молекулы-цепи, достигла модель iSAFT (interfacial statistical associating fluid theory) [11], которая позволяет учитывать образование ассоциатов в растворе. Недостатком модели является то, что ее применение связано с большими вычислительными затратами.

Более экономичным в вычислительном плане подходом является теория Н. А. Смирновой [12], которая способна описывать специфические взаимодействия в неоднородных системах с молекулами-цепями в рамках квазихимического приближения Гуггенгейма. Однако теория была сформулирована только для растворов на границе с плоской твердой поверхностью.

Целью данной работы является распространение подхода Н. А. Смирновой на границы раздела флюидных фаз разной симметрии, разработка алгоритма и программного обеспечения для проведения расчетов, а также прогнозирование и анализ структуры межфазных границ жидкость-жидкость и молекулярных агрегатов в растворах со специфическими взаимодействиями, содержащих молекулы-цепи.

## 1 Обзор литературы

Одним из распространенных способов предсказания структуры межфазных границ является градиентная теория Ван-дер-Ваальса, основанная на разложении локальной свободной энергии системы в ряд по градиентам концентраций компонентов [8], [10], [13]. Указанное разложение широко используется в литературе [14], причем параметры теории выступают в качестве подгоночных констант (называемых *influence parameters*). Для флюидов сферически-симметричных молекул рассматриваемые параметры выводились из молекулярных характеристик [15], [16], причем в классической работе Кана и Хиллиарда [16] для получения этих параметров использовалась квазирешеточная модель в приближении Брэгга-Вильямса (пренебрежение межчастичными корреляциями). В этом же приближении градиентная теория была успешно применена для расчета поверхностного натяжения в однокомпонентных флюидах молекул-цепочек [17]. Однако условие слабого изменения локальных концентраций компонентов в пространстве значительно ограничивает применимость градиентной теории.

В работах Схойтёнса, Флира [18], [19] предложена теория самосогласованного поля, в рамках которой для моделирования адсорбции полимеров на межфазных поверхностях использовалась решеточная теория в приближении Флори-Хаггинса. Подход заключался в дискретизации пространства путем его деления на слои определенной толщины и расчете термодинамических свойств неоднородной системы через ее локальные характеристики. Для учета конформаций макромолекул разработан метод на основе статистики марковских процессов.

Далее в работах Леермакерса и сотр. [20] подход распространен на системы с амфифильными молекулами: плоские и искривленные бислои [21], [22], червеобразные мицеллы [23]. Недостатком данных теорий является невозможность учета специфических взаимодействий, в частности, образования водородных связей между молекулами воды и другими гидрофильными компонентами. Однако именно эти взаимодействия вносят существенный вклад в структурные и термодинамические свойства такого рода систем.

Для объемно-однородных фаз учесть межчастичные корреляции позволяет статистическая теория ассоциированных флюидов (SAFT, Statistical Associating Fluid Theory), выведенная в рамках термодинамической теории возмущений. Уравнения состояния семейства SAFT широко применяются для описания фазовых равновесий и термодинамических свойств однородных флюидов с цепочечными молекулами [24–26]. Позже эта модель была обобщена Чапменом и сотр. на межфазные границы (iSAFT) [11], [27] и мицеллярные растворы [28], [29]. В методе семейства SAFT макромолекулы разбиваются на сегменты, которые получают при «разрезании» цепей в местах химических связей. При этом задание бесконечно сильного притяжения между химическими участками гарантирует замыкание сегментов обратно в цепь. Модель iSAFT позволяет с хорошей точностью описать локальную структуру неоднородных систем, но требует для этого больших вычислительных затрат, поскольку для каждой точки пространства необходимо численное решение системы интегро-дифференциальных уравнений.

Аналогичный подход использовался и ранее, в 1970-х годах, в пионерских работах Н. А. Смирновой [12] для описания поверхностного слоя растворов, содержащих молекулы-цепи. В данной модели так же, как и в iSAFT, цепочки «разрезаются» на мономерные единицы, химические связи между которыми представляются как бесконечное сильное притяжение, что позволяет описывать пространственные неоднородности на масштабах, меньших длины молекулярных цепей. В методе Смирновой для описания парных корреляций использовано квазихимическое приближение Гуггенгейма в рамках многослойной решеточной теории. Таким образом, модель позволяет учесть корреляции на сходимом с iSAFT уровне приближений, однако формулируется только для несжимаемых систем. Следовательно, теория не позволяет получить уравнение состояния, но более экономична в вычислительном отношении, поскольку требует решения системы алгебраических, а не интегро-дифференциальных уравнений. Кроме того, подавляющее большинство практически важных жидких систем с амфифильными молекулами, включая микроэмульсии и мицеллярные растворы, являются несжимаемыми.

Несмотря на то что обсуждаемый подход Н. А. Смирновой является весьма общим, он применялся для моделирования лишь плоского поверхностного слоя растворов на границе с твердой поверхностью. Другие неоднородные системы - межфазные границы жидкость-жидкость, микроэмульсии, мицеллярные агрегаты - не рассматривались. Поэтому интересной перспективой является распространение данного подхода на перечисленные выше объекты.

Таким образом, в рамках настоящей работы были поставлены следующие задачи:

- формулировка теории Н. А. Смирновой для описания границ раздела флюидных фаз (плоских и искривленных) и мезомасштабных структур, таких как капли и мицеллярные агрегаты,
- разработка алгоритма и программного обеспечения для решения полученных систем нелинейных уравнений,
- апробация подхода на плоских границах раздела флюидных фаз в системах, включающих ассоциирующие и цепочечные компоненты,
- сопоставление результатов, получаемых на основе квазихимической решеточной модели, с данными, рассчитанными по градиентной теории Ван-дер-Ваальса, для систем мономеров со слабыми различиями во взаимодействиях.



## 2 Теоретическая часть

### 2.1 Статистическая сумма неоднородного флюида в квазихимическом приближении

Рассмотрим несжимаемую систему, состоящую из  $NK$  компонентов, в каноническом ансамбле. Запишем конфигурационную часть статистической суммы:

$$Z(V, T, \{N_k\}_{k=1, \dots, NK}) = \sum_m e^{-\frac{U_m}{k_B T}} \quad (1)$$

где  $V$  – объем системы,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $\{N_k\}_{k=1, \dots, NK}$  – набор чисел частиц каждого из  $NK$  компонентов в системе,  $U_m$  – потенциальная энергия системы в микросостоянии  $m$ , суммирование проводится по всем микросостояниям системы.

Для однородных фаз модель позволяет рассматривать в качестве компонентов как молекулы в целом (цепочечные и нецепочечные), так и сегменты, получаемые при «разрезании» молекул-цепей на мономерные фрагменты [30]. Поскольку для неоднородной системы различия в локальных свойствах проявляются на масштабах меньше длины молекулярной цепи, разобьем цепочечные молекулы на сегменты и будем считать их самостоятельными компонентами.

В квазирешеточной модели взаимодействия учитываются только между парами ближайших (контактирующих) функциональных групп. Потенциальная энергия микросостояния  $m$  определяется набором чисел пар ближайших групп  $\{A_{st}\}_{s,t=1, \dots, NG}$  и их энергией взаимодействия  $\{u_{st}\}_{s,t=1, \dots, NG}$ , где  $NG$  – число различных функциональных групп, входящих в молекулы компонентов системы.

Это позволяет записать конфигурационную часть статистической суммы следующим образом:

$$Z(V, T, \{N_k\}_{k=1, \dots, NK}) = \prod_{\{A_{st}\}_{s,t=1, \dots, NG}} g(\{A_{st}\}, \{N_k\}) e^{-\frac{\sum_{s \leq t} A_{st} u_{st}}{k_B T}} \quad (2)$$

где  $g(\{A_{st}\}, \{N_k\})$  – число микросостояний с одинаковой потенциальной энергией,

$A_{st}$  – число пар контактирующих групп  $s$  и  $t$  в системе.

Для неоднородных систем высокой симметрии (плоскость, цилиндр, сфера) квазирешетку можно разбить на параллельные слои так, что изменение локальных свойств системы будет происходить только по нормали к граничной поверхности слоев. При этом каждый слой различается по составу  $\{N_k(i)\}$  и ориентациям функциональных групп в направлениях вверх ( $\uparrow$ ), вниз ( $\downarrow$ ) и вдоль ( $\leftrightarrow$ ) относительно текущего слоя  $i$ . В рамках данной работы будут рассматриваться монослои, толщина которых будет равна диаметру мономерных сегментов.

Квазирешеточная модель предполагает сохранение общей площади (числа пар) межмолекулярных контактов при разных способах контактирования, поэтому числа пар (площади) контактов групп  $\{A_{st}^\uparrow(i), A_{st}^\downarrow(i), A_{st}^\leftrightarrow(i)\}$  не являются независимыми, а подчинены следующим уравнениям связи:

$$A_s^\uparrow(i) = A_{ss}^\uparrow(i) + \sum_{t \neq s} A_{st}^\uparrow(i) \quad (3.1)$$

$$A_s^\downarrow(i) = A_{ss}^\downarrow(i) + \sum_{t \neq s} A_{st}^\downarrow(i) \quad (3.2)$$

$$A_s^\leftrightarrow(i) = 2A_{ss}^\leftrightarrow(i) + \sum_{t \neq s} A_{st}^\leftrightarrow(i) \quad (3.3)$$

Здесь  $A_s^\uparrow(i)$ ,  $A_s^\downarrow(i)$  и  $A_s^\leftrightarrow(i)$  - общие площади поверхности функциональных групп типа  $s$  в слое  $i$ , развернутых поперек ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ) и вдоль ( $\leftrightarrow$ ) этого слоя.

Рассматриваемые уравнения связи позволяют выразить статсумму через основной параметр теории, связанный с энергиями взаимодействия функциональных групп  $s, t$  - энергию взаимообмена  $\omega_{st} = u_{st} - u_{ss}/2 - u_{tt}/2$ .

Оценивая наиболее вероятное число микросостояний неоднородной многокомпонентной системы в рамках квазихимического приближения (Приложение А), запишем свободную энергию смешения системы:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{\Delta F^{comb}}{k_B T} + \frac{\Delta F^{res}}{k_B T} - f(\{N_k\}) \quad (4)$$

где  $\Delta F^{comb}$  – комбинаторная часть свободной энергии смешения, зависящая только от формы частиц и профиля их концентраций,

$\Delta F^{res}$  - остаточная часть свободной энергии смешения, зависящая от ориентации групп и их взаимодействия между собой:

$$\Delta F^{res} = - \sum_i \ln \prod_{s,t=1,\dots,NG; s \neq t} \frac{\frac{A_s^{\uparrow}(i)! A_s^{\downarrow}(i)! A_s^{\leftrightarrow}(i)! A_{ss}^{\uparrow}(i)! A_{ss}^{\downarrow}(i)! A_{ss}^{\leftrightarrow}(i)!}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2}}{\frac{A_s^{\uparrow}(i)! A_s^{\downarrow}(i)! A_s^{\leftrightarrow}(i)! A_{ss}^{\uparrow}(i)! A_{ss}^{\downarrow}(i)! A_{ss}^{\leftrightarrow}(i)!}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2}} +$$

$$+ \sum_{\substack{s,t \\ s \neq t}} \frac{\omega_{st} \frac{1}{2} (A_s^{\uparrow}(i) + A_s^{\downarrow}(i) + A_s^{\leftrightarrow}(i))}{k_B T} \quad (5),$$

$f(\{N_k\})$  - часть, зависящая только от группового состава однородных систем, образованных чистыми компонентами:

$$f(\{N_k\}) = - \sum_k \ln \prod_{s,t=1,\dots,NG; s \leq t} \frac{A_{st}^*(pure\ k)!}{A_{st}(pure\ k)!} + \sum_{\substack{s,t \\ s < t}} \frac{\omega_{st} A_{st}(pure\ k)}{k_B T} \quad (6)$$

Наиболее вероятному микросостоянию системы отвечает экстремум функции (4). При нахождении этого микросостояния необходимо учесть следующее. Одному и тому же пространственному распределению  $\{N_k(i)\}$  (концентрационному профилю) могут отвечать различные ориентационные распределения функциональных групп  $A_s^{\uparrow}(i)$ ,  $A_s^{\downarrow}(i)$  и  $A_s^{\leftrightarrow}(i)$ , а фиксированный ориентационный профиль  $A_s^{\uparrow}(i)$ ,  $A_s^{\downarrow}(i)$ ,  $A_s^{\leftrightarrow}(i)$  может быть реализован различными наборами контактирующих пар (см. уравнения (3.1), (3.2), (3.3)).

При выводе условий равновесия найдем наиболее вероятное число пар взаимодействующих групп  $\{A_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}$  для фиксированного ориентационного профиля  $A_s^{\uparrow}(i)$ ,  $A_s^{\downarrow}(i)$ ,  $A_s^{\leftrightarrow}(i)$  затем сформулируем требования к равновесным ориентациям групп  $(A_s^{\uparrow}(i), A_s^{\downarrow}(i), A_s^{\leftrightarrow}(i))$  для заданного произвольного концентрационного профиля (метастабильная система) и после этого обратимся к выводу соотношений, определяющих равновесный профиль концентраций  $\{N_k(i)\}$ . Заметим, что часть свободной энергии смешения  $f(\{N_k\})$ , относящаяся к чистым компонентам, не зависит от способов распределения молекул внутри неоднородной несжимаемой системы и потому не входит в ответ (см. Приложение В).

## 2.2 Наиболее вероятное число пар. Квазихимические уравнения

Для нахождения набора значений наиболее вероятных чисел пар взаимодействующих групп  $\{A_{st}^\uparrow(i)\}, \{A_{st}^\downarrow(i)\}, \{A_{st}^\leftrightarrow(i)\}$  необходимо найти минимум энергии Гельмгольца смешения (из уравнения (4)). Рассмотрим производную  $\Delta F$  по числам пар в направлении «вверх»:

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} \right)_{\{A_{mn}^\downarrow(i)\}, \{A_{mn}^\leftrightarrow(i)\}, \{A_{\nu\lambda}^\uparrow(i)\}; \nu, \lambda \neq s, t} = \frac{\partial \Delta F^{comb}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} + \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} = \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} \quad (7)$$

Для упрощения обозначений условия закрепления при частной производной далее будут опускаться.

Выделим зависимые от  $A_{st}^\uparrow(i)$  переменные. Из уравнения (3.1) следует, что при неизменных величинах  $A_s^\uparrow(i)$  изменение числа пар  $A_{st}^\uparrow(i)$  вызывает изменение  $A_{ss}^\uparrow(i)$ . Одновременно меняется и  $A_{ts}^\downarrow(i+1) = A_{st}^\uparrow(i)$ , что при неизменных  $A_t^\downarrow(i+1)$  влечет изменение  $A_{tt}^\downarrow(i+1) = A_{tt}^\uparrow(i)$ . Вариация  $A_{tt}^\uparrow(i)$  при постоянных  $A_t^\uparrow(i)$  приводит к вариации  $A_{ts}^\uparrow(i)$ . Обсуждаемую связь переменных удобно выразить, комбинируя уравнения (3.1), (3.2) для соседних слоев:

$$A_{ts}^\uparrow(i) = A_{st}^\uparrow(i) + A_s^\downarrow(i+1) - A_s^\uparrow(i) + \sum_{n \neq s, t} [A_{sn}^\uparrow(i) - A_{ns}^\uparrow(i)] \quad (8)$$

Оптимальное значение  $A_{st}^\uparrow(i)$ , отвечающее минимуму свободной энергии, можно найти, записав производную (7) с использованием соотношений (3.1)-(3.3), (8):

$$\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} = \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} \Big|_{A_{ss}^\uparrow(i), A_{ts}^\uparrow(i), A_{tt}^\uparrow(i)} - \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{ss}^\uparrow(i)} + \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{ts}^\uparrow(i)} - \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{tt}^\uparrow(i)} = 0 \quad (9)$$

Выражения для частных производных найдем из уравнения (5) и формулы Стирлинга для производной логарифма факториала  $(\ln P!)' = P' \ln P$ . Получаем соотношения:

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)} \Big|_{A_{ss}^\uparrow(i), A_{ts}^\uparrow(i), A_{tt}^\uparrow(i)} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{ss}^\uparrow(i)} = \frac{\omega_{st}}{k_B T} + \ln \frac{A_{st}^\uparrow(i)}{2} - \ln \frac{A_{ss}^\uparrow(i)}{2}$$

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{ts}^\uparrow(i)} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{tt}^\uparrow(i)} = \frac{\omega_{st}}{k_B T} + \ln \frac{A_{ts}^\uparrow(i)}{2} - \ln \frac{A_{tt}^\uparrow(i)}{2} \quad (10)$$

Таким образом, уравнение (9) для наиболее вероятных чисел пар контактирующих групп между слоями  $i$  и  $i + 1$  сводится к следующему:

$$\frac{A_{st}^\uparrow(i)A_{ts}^\uparrow(i)}{A_{ss}^\uparrow(i)A_{tt}^\uparrow(i)} = e^{-2\frac{\omega_{st}}{k_B T}} \quad (11)$$

Приравнивая к нулю производные  $\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i)}$  и  $\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\leftrightarrow(i)}$ , получаем аналогичные выражения для межслойных («вниз») и внутрислойных контактов:

$$\frac{A_{st}^\downarrow(i)A_{ts}^\downarrow(i)}{A_{ss}^\downarrow(i)A_{tt}^\downarrow(i)} = e^{-2\frac{\omega_{st}}{k_B T}} \quad (12)$$

$$\frac{A_{st}^\leftrightarrow(i)^2}{A_{ss}^\leftrightarrow(i)A_{tt}^\leftrightarrow(i)} = 4e^{-2\frac{\omega_{st}}{k_B T}} \quad (13)$$

Система квазихимических уравнений (11) переписывается в новых переменных, отражающих парные корреляции взаимодействующих групп в разных направлениях  $\{X_s^\uparrow(i), X_s^\downarrow(i), X_s^\leftrightarrow(i)\}$ . Далее будем называть эти переменные квазихимическими. Выражения для чисел пар представляются в виде:

$$A_{st}^\uparrow(i) = A^\uparrow(i)\alpha_s^\uparrow(i)\alpha_t^\downarrow(i+1)X_s^\uparrow(i)X_t^\downarrow(i+1)\eta_{st} \quad (14)$$

где  $\alpha_s^\uparrow(i) = \frac{A_s^\uparrow(i)}{A^\uparrow(i)}$  – доля поверхности групп типа  $s$  в слое  $i$ , развернутых в направлении  $\uparrow$ , от общей поверхности слоя в этом направлении,

$$\eta_{st} = \exp\left(-\frac{\omega_{st}}{k_B T}\right).$$

Аналогично в других направлениях:

$$A_{st}^\downarrow(i) = A^\downarrow(i)\alpha_s^\downarrow(i)\alpha_t^\uparrow(i-1)X_s^\downarrow(i)X_t^\uparrow(i-1)\eta_{st} \quad (15)$$

$$A_{st}^\leftrightarrow(i) = A^\leftrightarrow(i)\alpha_s^\leftrightarrow(i)\alpha_t^\leftrightarrow(i)X_s^\leftrightarrow(i)X_t^\leftrightarrow(i)\eta_{st} \quad (16)$$

В направлении вдоль слоя система изотропна, величина  $A_{st}^\leftrightarrow(i)$  есть суммарное значение чисел пар  $s$ - $t$  и  $t$ - $s$  (множитель 2 в уравнении (3.3)).

В новых переменных уравнение (3.1) запишется как:

$$A^\uparrow(i)\alpha_s^\uparrow(i)X_s^\uparrow(i)\sum_t \alpha_t^\downarrow(i+1)X_t^\downarrow(i+1)\eta_{st} = A_s^\uparrow(i) = A^\uparrow(i)\alpha_s^\uparrow(i) \quad (17),$$

а вся совокупность квазихимических уравнений (11)-(13) примет вид:

$$X_s^\uparrow(i) \sum_t \alpha_t^\downarrow(i+1) X_t^\downarrow(i+1) \eta_{st} = 1 \quad (18.1)$$

$$X_s^\downarrow(i) \sum_t \alpha_t^\uparrow(i-1) X_t^\uparrow(i-1) \eta_{st} = 1 \quad (18.2)$$

$$X_s^\leftrightarrow(i) \sum_t \alpha_t^\leftrightarrow(i) X_t^\leftrightarrow(i) \eta_{st} = 1 \quad (18.3)$$

Полученные уравнения определяют наиболее вероятные числа пар контактирующих групп для слоя при фиксированном ориентационном профиле  $\{\alpha_t^\downarrow(i+1), \alpha_t^\uparrow(i-1), \alpha_t^\leftrightarrow(i)\}$ . Эти уравнения могут рассматриваться для каждого слоя  $i$  как система NG уравнений относительно NG переменных  $\{X_s^\leftrightarrow(i)\}$  и система 2NG уравнений относительно 2NG переменных  $\{X_s^\uparrow(i), X_s^\downarrow(i+1)\}$ .

### 2.3 Равновесный ориентационный профиль

Равновесная ориентация функциональных групп по трем направлениям в слое  $i$  определяется набором величин  $\{A_s^\uparrow(i), A_s^\downarrow(i), A_s^\leftrightarrow(i)\}_{s=1, \dots, NG}$ , для нахождения которых необходимо получить условия экстремума функции  $\Delta F$  при закреплённом компонентном составе слоя  $\{N_k(i)\}_{k=1, \dots, NK}$ .

Из фиксации состава слоя следует, что ориентация групп по одному из направлений будет зависимой величиной, поскольку общая площадь контактирования для каждой группы должна сохраняться:

$$A_s^\uparrow(i) + A_s^\downarrow(i) + A_s^\leftrightarrow(i) = A_s(i) \quad (19)$$

При этом общая площадь поверхности групп  $s$  в слое  $i$  однозначно определяется его составом:

$$A_s(i) = z \sum_k q_{sk} N_k(i) \quad (20)$$

где  $q_{sk}$  – площадь поверхности группы  $s$  в молекуле компонента  $k$ ,

$z$  – координационное число квазирешетки.

Выберем в качестве независимых переменных ориентации в направлениях «вверх» и «вниз» в текущем слое:  $\{A_s^\uparrow(i), A_s^\downarrow(i)\}_{s=1, \dots, NG}$ .

Фиксированный состав и геометрия слоя закрепляют общую контактную площадь поверхности слоя в каждом из направлений:

$$A^\uparrow(i) = \sum_s A_s^\uparrow(i) \quad (21.1)$$

$$A^\downarrow(i) = \sum_s A_s^\downarrow(i) \quad (21.2)$$

Из уравнений (21.1), (21.2) следует, что ориентация одной выбранной функциональной группы (например, группы с номером NG) всегда будет зависеть от ориентации остальных. Таким образом, для определения равновесного ориентационного профиля необходимо выполнение следующих условий:

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial A_s^\uparrow(i)} \right)_{\{N_k(i)\}, \{A_v^\downarrow(i)\}, \{A_l^\uparrow(i)\}, l \neq s, NG} = 0, s = 1, \dots, NG - 1 \quad (22.1)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial A_s^\downarrow(i)} \right)_{\{N_k(i)\}, \{A_v^\uparrow(i)\}, \{A_l^\downarrow(i)\}, l \neq s, NG} = 0, s = 1, \dots, NG - 1 \quad (22.2)$$

Вычисление приведенных выше производных (Приложение Б) дает:

$$\frac{A_s^\uparrow(i) X_s^\uparrow(i)}{A_{NG}^\uparrow(i) X_{NG}^\uparrow(i)} = \frac{A_s^\leftrightarrow(i) X_s^\leftrightarrow(i)}{A_{NG}^\leftrightarrow(i) X_{NG}^\leftrightarrow(i)}, s = 1, \dots, NG - 1 \quad (23.1)$$

$$\frac{A_s^\downarrow(i) X_s^\downarrow(i)}{A_{NG}^\downarrow(i) X_{NG}^\downarrow(i)} = \frac{A_s^\leftrightarrow(i) X_s^\leftrightarrow(i)}{A_{NG}^\leftrightarrow(i) X_{NG}^\leftrightarrow(i)}, s = 1, \dots, NG - 1 \quad (23.2)$$

Для заданного состава слоя  $\{N_k(i)\}_{k=1, \dots, NK}$ , уравнения (19), (21.1), (21.2), (23.1), (23.2) образуют систему  $2(NG - 1) + NG + 2 = 3NG$  уравнений относительно  $3NG$  неизвестных  $\{A_s^\uparrow(i), A_s^\downarrow(i), A_s^\leftrightarrow(i)\}_{s=1, \dots, NG}$ . Выполнение уравнений (23.1), (23.2) гарантирует, что найденный набор  $\{A_s^\uparrow(i), A_s^\downarrow(i), A_s^\leftrightarrow(i)\}_{s=1, \dots, NG}$  отвечает равновесному ориентационному профилю групп в данном слое.

Условия (23.1), (23.2) могут быть представлены в терминах чисел пар (см. Приложение Б):

$$\left(\frac{A_{SS}^{\uparrow}(i)}{A_{SS}^{\leftrightarrow}(i)}\right) / \left(\frac{A_{NG\ NG}^{\uparrow}(i)}{A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i)}\right) = \frac{A_{NGS}^{\uparrow}(i)}{A_{SNG}^{\uparrow}(i)}$$

$$\left(\frac{A_{SS}^{\downarrow}(i)}{A_{SS}^{\leftrightarrow}(i)}\right) / \left(\frac{A_{NG\ NG}^{\downarrow}(i)}{A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i)}\right) = \frac{A_{NGS}^{\downarrow}(i)}{A_{SNG}^{\downarrow}(i)} \quad (24)$$

Выражения (24) показывают, как наличие анизотропии в системе относительно латеральных контактов функциональных групп одного типа (скобки в левой части равенств) влияет на распределение разнотипных контактов в направлении неоднородности (по нормали к поверхности слоя). Для изотропной однородной системы  $A_{SNG}^{\uparrow}(hom) = A_{NGS}^{\uparrow}(hom)$ ,  $A_{SS}^{\uparrow}(hom) = A_{SS}^{\leftrightarrow}(hom)$  (аналогично для направления «вниз»), следовательно, уравнения (24) становятся тождествами.

## 2.4 Равновесный концентрационный профиль

Для определения равновесного распределения компонентов системы по слоям  $\{N_k(i)\}$ , необходимо найти экстремум функции  $\Delta F$  при условии постоянства общего числа частиц каждого компонента в системе  $N_k = \sum_i N_k(i)$ ,  $k = 1, \dots, NK$ . Согласно методу неопределенных множителей Лагранжа условному экстремуму функции  $\Delta F$  соответствует безусловный экстремум большого термодинамического потенциала:

$$\Omega \equiv \Delta F - \sum_k \Delta\mu_k \sum_i N_k(i) \quad (25)$$

где  $\{\Delta\mu_k\}$  – набор неопределенных множителей Лагранжа.

Равновесные значения чисел частиц  $\{N_k(i)\}$  удовлетворяют условиям:

$$\frac{d\Omega}{dN_k(i)} = 0 \quad k = 1, \dots, NK \quad (26),$$

которые представляют собой дискретную форму записи уравнений Эйлера-Лагранжа и выражают требования постоянства локального химического потенциала  $\Delta\mu_k(i) = \Delta\mu_k$  в каждом слое  $i$  неоднородной системы. При этом в качестве граничного условия вдали от границы раздела можно использовать однородность фазы  $\Delta\mu_k = \Delta\mu_k(hom)$ ; выражения квазихимической модели для химических потенциалов компонентов однородных фаз  $\Delta\mu_k(hom)$  хорошо известны [30] и будут использованы ниже.



Так как мы рассматриваем только несжимаемые системы, изменение числа частиц  $dN_k(i)$  не меняет объем слоя:

$$dV(i) = \sum_k r_k dN_k(i) = 0 \quad (27)$$

где  $r_k$  – безразмерный объем сегмента  $k$ .

Поэтому можно выделить зависимый компонент, например, растворитель ( $sol$ ):

$$dN_{sol}(i) = -\frac{r_k}{r_{sol}} dN_k(i) \quad (28)$$

Равновесный концентрационный профиль неоднородной системы определяется уравнениями для каждого слоя  $i$ , вывод которых представлен в Приложении В:

$$\Delta\mu_k(i) - \Delta\mu_{sol}(i) \frac{r_k}{r_{sol}} = \Delta\mu_k(hom) - \Delta\mu_{sol}(hom) \frac{r_k}{r_{sol}} \quad (29)$$

где  $\Delta\mu_k(i)$  – локальный химический потенциал смешения компонента  $k$  в слое  $i$ ,

$\Delta\mu_k(hom)$  – химический потенциал смешения компонента  $k$  в однородной фазе  $hom$ .

Для мономерных молекул величину  $\Delta\mu_k(i)$  представим в виде суммы вкладов  $\Delta\mu_k^{comb}(i)$ ,  $\Delta\mu_k^{res}(i)$  и перепишем уравнение (29) в следующем виде:

$$\Delta\mu_k^{comb}(i) + \Delta\mu_k^{res}(i) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(i) + \Delta\mu_{sol}^{res}(i)\} \frac{r_k}{r_{sol}} = \Delta\mu_k^{comb}(hom) + \Delta\mu_k^{res}(hom) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(hom) + \Delta\mu_{sol}^{res}(hom)\} \frac{r_k}{r_{sol}} \quad (30)$$

Здесь  $\Delta\mu_k^{comb}(i)$  – комбинаторная часть локального химического потенциала, рассчитываемая по формуле Ставермана-Гуггенгейма;  $\Delta\mu_k^{res}(i)$  – остаточная часть локального химического потенциала, расчет которой представлен в следующем разделе. Правая часть уравнения (30) вычисляется для однородного раствора (обозначение  $hom$ ).

## 2.5 Локальный химический потенциал смешения мономерных молекул

Для однородного флюида комбинаторная часть химического потенциала смешения компонента описывается хорошо известным выражением Ставермана-

Гуггенгейма [31]. Подстановка в это выражение локального состава приводит к уравнению для комбинаторной части локального химического потенциала смешения в слое  $i$  неоднородной системы:

$$\frac{\Delta\mu_k^{comb}(i)}{k_B T} = \ln\varphi_k(i) + \frac{z}{2}q_k \ln \frac{\theta_k(i)}{\varphi_k(i)} + l_k - \frac{\varphi_k(i)}{x_k(i)} \sum_j x_j(i) l_j \quad (31)$$

где  $q_k = \sum_s q_{sk}$  – безразмерная площадь поверхности молекулы компонента  $k$ ,

$x_k(i)$  – мольная доля компонента  $k$  в слое  $i$ ,

$\varphi_k(i) = \frac{r_k x_k(i)}{\sum_j x_j(i) r_j}$  – объемная доля компонента  $k$  в слое  $i$ ,

$\theta_k(i) = \frac{q_k x_k(i)}{\sum_j x_j(i) q_j}$  – поверхностная доля компонента  $k$  в слое  $i$ ,

$l_k = 1 - r_k - \frac{z}{2}(q_k - r_k)$  – фактор объемности, равен 0 для линейного сегмента.

Заметим, что для мономерных частиц ( $q_k = r_k = 1$ ) уравнение (31) дает химический потенциал смешения компонента идеального раствора. Для неоднородной системы мономерных частиц (31) вырождается в логарифм локальной концентрации компонента:

$$\frac{\Delta\mu_k^{comb}(i)}{k_B T} = \ln x_k(i) \quad (32)$$

Для определения остаточной части локального химического потенциала, необходимо получить выражение для производной  $\left(\frac{d\Delta F^{res}}{dN_k(i)}\right)_{\{N_m(i)\}, m \neq k, sol}$  при фиксированной геометрии слоя ( $A^\uparrow(i)$ ,  $A^\downarrow(i)$ ,  $V(i) = const$ ).

Поскольку мы рассматриваем систему в виде квазирешетки, объем слоя  $V(i)$  играет роль количества мест, которые могут занять мономеры ( $r_k = 1$ ) в слое  $i$ . Система является несжимаемой, следовательно, площадь решетки,  $A_{lattice}(i)$ , имеющую смысл общей площади контактирования в слое  $i$ , можно представить в виде:

$$A_{lattice}(i) = zV(i) = z \sum_k r_k N_k(i) \quad (33)$$

где  $V(i)$  – общее число мономеров в слое (объем),  $z$  - координационное число. Если система состоит из мономеров, площадь слоя совпадает с площадью решетки  $A(i) = A_{lattice}(i)$ .

При этом межслойные площади поверхности  $A^\uparrow(i)$  и  $A^\downarrow(i)$  однозначно задаются геометрией слоя и не зависят от того, размещаем ли мы в слое  $i$  мономерные сегменты или сегменты разного размера:

$$A^\uparrow(i) \equiv A_{lattice}(i)m^\uparrow(i)$$

$$A^\downarrow(i) \equiv A_{lattice}(i)m^\downarrow(i) \quad (34)$$

где  $m^\uparrow(i)$ ,  $m^\downarrow(i)$  - величины, которые определяют морфологию слоя (сферическая, цилиндрическая или плоская) и тем самым задают долю поверхности контактирования групп между слоями  $i$ ,  $(i + 1)$  и  $i$ ,  $(i - 1)$  соответственно.

Для системы мономеров латеральная площадь поверхности также определяется геометрией:  $A^\leftrightarrow(i) \equiv A_{lattice}(i)l(i)$ , где  $l(i) \equiv 1 - (m^\downarrow(i) + m^\uparrow(i))$ . Однако если в системы присутствуют сегменты разного размера  $A(i) \neq A_{lattice}(i)$  и  $A^\leftrightarrow(i) \neq A_{lattice}(i)l(i)$ , латеральная площадь зависит от  $A(i)$  и, как следствие, от состава слоя:

$$A(i) = A^\leftrightarrow(i) + A^\uparrow(i) + A^\downarrow(i) = z \sum_k q_k N_k(i) \quad (35)$$

Очевидно, что замена некоторого числа частиц  $dN_k(i)$  на  $dN_{sol}(i)$  с учетом сохранения объема слоя (28) влияет на общую площадь контактов в слое  $i$ :

$$dA(i) = z \sum_{k,s} q_{sk} dN_k(i) = z \sum_s (q_{sk} - q_{ssol} \frac{r_k}{r_{sol}}) dN_k(i) \quad (36)$$

Для определения зависимости изменения ориентаций групп  $\{A_s^\uparrow(i), A_s^\downarrow(i), A_s^\leftrightarrow(i)\}_{s=1, \dots, NG}$  от числа частиц  $N_k(i)$  запишем уравнения (21.1), (21.2) следующим образом:

$$\sum_s dA_s^\uparrow(i) = m^\uparrow(i) dA(i)$$

$$\sum_s dA_s^\downarrow(i) = m^\downarrow(i) dA(i) \quad (37)$$

Изменения площадей групп в определенной ориентации связаны с геометрическими постоянными слоя:

$$\begin{aligned}\sum_s dA_s^\uparrow(i) &= \sum_s zm^\uparrow(i)Q_s^{k,sol}dN_k(i) \\ \sum_s dA_s^\downarrow(i) &= \sum_s zm^\downarrow(i)Q_s^{k,sol}dN_k(i)\end{aligned}\quad (38)$$

Аналогично для ориентации «вдоль» получим выражение:

$$\sum_s dA_s^\leftrightarrow(i) = dA^\leftrightarrow(i) = \sum_s zl(i)Q_s^{k,sol}dN_k(i)\quad (39)$$

Поскольку при вычислении производной  $\left(\frac{d\Delta F^{res}}{dN_k(i)}\right)_{\{N_m(i)\},m\neq k,sol}$  площади контактирования слоев предполагаются фиксированными:

$$\begin{aligned}dA^\uparrow(i) &= d\sum_s A_s^\uparrow(i) = 0 \\ dA^\downarrow(i) &= d\sum_s A_s^\downarrow(i) = 0\end{aligned}\quad (40),$$

изменение количества частиц  $dN_k(i)$  в слое  $i$  может влиять только на площадь поверхности латеральных контактов:

$$dA^\leftrightarrow(i) = d\{A(i) - A^\uparrow(i) - A^\downarrow(i)\} = dA(i) = z\sum_s Q_s^{k,sol}dN_k(i)\quad (41)$$

где введено обозначение:  $Q_s^{k,sol} = q_{sk} - q_{ssol}\frac{r_k}{r_{sol}}$ .

При этом  $z\sum_s Q_s^{k,sol}dN_k(i) = zr_k\left[\frac{q_k}{r_k} - \frac{q_{sol}}{r_{sol}}\right]dN_k(i)$ , откуда видно, что для систем, в которых  $r_1 = r_2 = \dots = r_{sol}$ ,  $q_1 = q_2 = \dots = q_{sol}$ , и в частности для мономеров,  $dA^\leftrightarrow(i) = 0$ . Однако это не исключает возможности ненулевых вариаций площадей контактов для отдельных функциональных групп  $s$  ( $\delta A_s^\uparrow(i) \neq 0$ ,  $\delta A_s^\downarrow(i) \neq 0$  и  $\delta A_s^\leftrightarrow(i) \neq 0$ ) за счет различного содержания этих групп в молекулах компонента  $k$  и растворителя:  $q_{sk} \neq q_{ssol}$ .

Для упрощения рассмотрим случай, когда все компоненты системы одинаковы по размеру  $r_1 = r_2 = \dots = r_{sol}$ ,  $q_1 = q_2 = \dots = q_{sol}$ . Таким образом, производную можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{d\Delta F^{res}}{dN_k(i)}\right)_{\{N_m(i)\},m\neq k,sol} = \frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial N_k(i)} + \sum_s \left(\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) \frac{\partial A_s^\uparrow(i)}{\partial N_k(i)} + \left(\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial A_s^\downarrow(i)}\right) \frac{\partial A_s^\downarrow(i)}{\partial N_k(i)} + \left(\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial A_s^\leftrightarrow(i)}\right) \frac{\partial A_s^\leftrightarrow(i)}{\partial N_k(i)}\quad (42)$$

где производная  $\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial N_k(i)}$  учитывает зависимость чисел пар в атермической смеси от числа частиц  $N_k(i)$ . С помощью преобразований, представленных в Приложении Г, из уравнения (42) можно получить следующее выражение для разности остаточных частей (индекс res) локальных химических потенциалов:

$$\frac{\Delta \mu_k^{res}(i) - \Delta \mu_{sol}^{res}(i)}{k_B T} = z \sum_s Q_s^{k,sol} \{ m^\uparrow(i) \ln [X_s^\uparrow(i) \alpha_s^\uparrow(i)] + m^\downarrow(i) \ln [X_s^\downarrow(i) \alpha_s^\downarrow(i)] + l(i) \ln [X_s^\leftrightarrow(i) \alpha_s^\leftrightarrow(i)] - \ln \alpha_s(i) \} \quad (43)$$

Если рассматриваемый слой  $i$  находится внутри объемно-однородной фазы, то в силу ее изотропности  $X_s^\uparrow(i) \alpha_s^\uparrow(i) = X_s^\downarrow(i) \alpha_s^\downarrow(i) = X_s^\leftrightarrow(i) \alpha_s^\leftrightarrow(i) = X_s(hom) \alpha_s(hom)$  для любой группы  $s$ , и уравнение (43) вырождается в известное ранее для однородных систем [30]:

$$\frac{\Delta \mu_k^{res}(hom) - \Delta \mu_{sol}^{res}(hom)}{k_B T} = z \sum_s Q_s^{k,sol} \ln X_s(hom) \quad (44)$$

Таким образом, нами определены все величины, входящие в уравнение (30), определяющее равновесный концентрационный профиль:  $\Delta \mu_k^{comb}(i)$ ,  $\Delta \mu_{sol}^{comb}(i)$ ,  $\Delta \mu_k^{comb}(hom)$ ,  $\Delta \mu_{sol}^{comb}(hom)$  – см. уравнение (32),  $(\Delta \mu_k^{res}(i) - \Delta \mu_{sol}^{res}(i))$  – см. уравнение (43),  $(\Delta \mu_k^{res}(hom) - \Delta \mu_{sol}^{res}(hom))$  – см. уравнение (44). Для смесей мономерных сегментов перечисленные соотношения позволяют представить условие равновесия (30) в следующем виде:

$$\ln \frac{x_k(i)}{x_{sol}(i)} + z \sum_s Q_s^{k,sol} \{ m^\uparrow(i) \ln [X_s^\uparrow(i) \alpha_s^\uparrow(i)] + m^\downarrow(i) \ln [X_s^\downarrow(i) \alpha_s^\downarrow(i)] + l(i) \ln [X_s^\leftrightarrow(i) \alpha_s^\leftrightarrow(i)] - \ln \alpha_s(i) \} = \ln \frac{x_k(hom)}{x_{sol}(hom)} + z \sum_s Q_s^{k,sol} \ln X_s(hom) \quad (45)$$

Из уравнения (45) видно, что локальное равновесие для слоя  $i$  учитывает составы и ориентации групп в соседних слоях  $(i-1)$  и  $(i+1)$  через соответствующие ориентационные и квазихимические переменные. Для однородного флюида левая часть уравнения (45) эквивалентна правой.

Выражение (45) полезно сопоставить с условием равновесия, полученным в работе Н. А. Смирновой [32] для раствора мономеров А+В на границе с плоской

твердой поверхностью. Как показано в Приложении Д, уравнение (45) идентично локальному условию равновесия раствора [32] на удалении от границы.

## 2.6 Градиентная модель межфазной границы

Как известно, градиентная теория Ван-дер-Ваальса применима для межфазных границ при условии малости градиентов концентраций. Интересно сравнить результаты, получаемые с помощью градиентной теории и развиваемого нами подхода. Для получения параметров теории с учетом корреляций воспользуемся квазихимическим приближением.

В рамках теории Ван-дер-Ваальса полагают, что пространственное изменение концентрации компонентов на расстояниях порядка молекулярного диаметра мало, и локальную свободную энергию системы  $f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots)$  разлагают в ряд по градиенту концентрации  $\nabla c$ . Тогда полная свободная энергия будет определяться интегрированием локальной энергии по объему системы  $V$  [16]:

$$F = \int_V f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) dV = \int_V [f_0(c) + k_1 \nabla^2 c + k_2 (\nabla c)^2] dV \quad (46)$$

где  $F$  – свободная энергия неоднородной системы,

$$k_1 = \left. \frac{\partial f}{\partial \nabla^2 c} \right|_{c(hom)},$$

$$k_2 = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial |\nabla c|^2} \right|_{c(hom)},$$

$c(hom)$  – состав одной из однородных фаз,

$f_0(c)$  – удельная свободная энергия однородной системы с концентрацией компонентов  $c \equiv c_A = \frac{N_A}{V}$  и  $c_B = \frac{N_B}{V}$ . Здесь и далее описываются двухкомпонентные несжимаемые флюиды, образованные мономерами А и В.

Теорема Остроградского-Гаусса позволяет свести уравнение (46) к следующему виду:

$$F = \int_V [f_0(c) + k(\nabla c)^2] dV \quad (47)$$

где  $k = -\frac{dk_1}{dc} + k_2$ .

Перейдем к большому термодинамическому потенциалу  $\Delta f(c) = f_0 - c_A \mu_A(hom) - c_B \mu_B(hom)$  и определим поверхностное натяжение системы с плоской границей раздела двух фаз:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \Delta f(c) + k \left( \frac{dc}{dr} \right)^2 \right] dr \quad (48)$$

где  $r$  – пространственная координата, направленная по нормали к границе раздела фаз.

В равновесии  $\Delta f(c)$  имеет минимум, что может быть выражено через уравнение Эйлера-Лагранжа, по своему виду аналогичное условию наименьшего действия в механике. Откуда следует, что:

$$\Delta f(c) - k \left( \frac{dc}{dr} \right)^2 = const \quad (49)$$

Поскольку при переходе в однородные фазы ( $r \rightarrow \pm\infty$ )  $\Delta f(c) \rightarrow 0$  и  $\frac{dc}{dr} \rightarrow 0$ ,  $const = 0$ :

$$\Delta f(c) = k \left( \frac{dc}{dr} \right)^2 \quad (50)$$

Уравнение (48) для расчета межфазного натяжения принимает вид:

$$\sigma = 2 \int_{c(hom1)}^{c(hom2)} [k\Delta f(c)]^{1/2} dc \quad (51)$$

где  $c(hom1)$ ,  $c(hom2)$  – составы равновесных фаз.

Равновесный профиль находят в виде обратной функции  $r(c)$  интегрированием уравнения (49):

$$r(c) = \int_{c_0}^c [k/\Delta f(c)]^{1/2} dc \quad (52)$$

где начало отсчета,  $r = 0$ , обычно выбирают в точке, отвечающей полусумме концентраций компонента в объемных фазах,  $c_0$ , и проводят два интегрирования, меняя концентрацию в направлении каждой из фаз. Удобно поменять удельную

величину  $\Delta f(c)$  на молярную, а объемную концентрацию  $c$  на мольную долю. Формула (48) показывает, что размерность  $k$  тогда станет  $[\text{Дж} \cdot \text{м}^2]$ . При этом обозначения далее в тексте сохраняем.

Для проведения расчетов необходимы значения коэффициента  $k$ , уравнение (47). Величины  $k_1$  и  $k_2$  можно выразить через параметры модели, описывающей зависимость локальной плотности свободной энергии от концентрации, поскольку для точек R и S, отстоящих на малое расстояние  $r$ , справедливо:

$$c(R) = c(S) + (\vec{r} \cdot \nabla)c(S) + \frac{1}{2!}(\vec{r} \cdot \nabla)^2 c(S) + \dots \quad (53)$$

Тогда производные от локальной свободной энергии по градиентам концентрации можно выразить через ее производные по локальной концентрации, причем производные от концентрации по градиентам имеют простой вид для плоской границы раздела фаз (одномерный случай):

$$\frac{dc}{d\nabla c} = r, \frac{d^2c}{d\nabla c^2} = 0, \frac{dc}{d\nabla^2 c} = \frac{1}{2}r^2 \quad (54)$$

Рассматриваемый подход применен в работах Кана, Хиллиарда [16] и Позера, Санчеса [33], в которых локальная свободная энергия оценивалась в рамках решеточной модели в приближении Брэгга-Вильямса. Ниже этот подход реализован с учетом межчастичных корреляций в рамках квазихимического приближения, которое приводит к аналитическим выражениям для двухкомпонентной смеси мономеров А+В.

Вероятность образования взаимодействующей пары А-В в неоднородной системе записывается как:

$$P_{AB} = c(S)[1 - c(R)]\Gamma_{AB} \left( c(S), 1 - c(S) - (\vec{r} \cdot \nabla)c(S) - \frac{1}{2!}(\vec{r} \cdot \nabla)^2 c(S), \omega \right) \quad (55)$$

где  $\omega$  – энергия взаимообмена. При этом концентрационная зависимость коррелятора  $\Gamma_{AB}$  полагается той же, что в однородном флюиде:

$$\Gamma(c) = c[1 - c]e^{\frac{-\omega}{k_B T}} = \frac{2}{\beta+1} \quad (56)$$



$$\text{где } \beta = \sqrt{1 + 4c(1 - c) \left( e^{\frac{2\omega}{k_B T}} - 1 \right)}.$$

Вычисляя локальные значения энергии смешения (на частицу) в неоднородной системе:

$$u(S) = zc(S)[1 - c(S)]\Gamma(c(S))\omega + k_1\omega\nabla^2c + k_2\omega(\nabla c)^2 \quad (57)$$

где  $z$  – координационное число, и полагая локальную энтропию смеси мономеров чисто локальной величиной, зависящей только от локальных значений концентраций, но не от их градиентов, после громоздких алгебраических преобразований получим следующее выражения для  $k$ :

$$k = \frac{1}{6} z r_0^2 \omega \left[ \Gamma(c) - \frac{d\Gamma}{dc} (1 - c) \right] = \frac{1}{6} z r_0^2 \omega \frac{2}{\beta+1} \left[ 1 + \frac{2(1-2c) \left( e^{\frac{2\omega}{k_B T}} - 1 \right)}{(\beta+1)\beta} (1 - c) \right] \quad (58)$$

где  $r_0$  – расстояние между мономерами.

В отсутствие корреляций ( $\Gamma(c) = 1$ ,  $\frac{d\Gamma}{dc} = 0$ ), полученное выражение вырождается в известное ранее [16]:  $k = \frac{1}{6} z r_0^2 \omega$ .

Для расчета профиля концентраций получим выражение:

$$r = \frac{z\omega}{2} \frac{r_0}{\sqrt{3}} \int_{c_0}^c \frac{2}{\beta+1} \left[ 1 + \frac{2(1-2c) \left( e^{\frac{2\omega}{k_B T}} - 1 \right)}{(\beta+1)\beta} (1 - c) \right] \frac{1}{\Delta f(c)} dc \quad (59)$$

где начало отсчета  $r = 0$  отвечает  $c_0 = \frac{c(hom1)+c(hom2)}{2}$ , а значения  $\Delta f(c)$  при текущей локальной концентрации вычисляются согласно:

$$\Delta f(c) = c[\mu_A(c) - \mu_A(hom)] + (1 - c)[\mu_B(1 - c) - \mu_B(hom)] \quad (60)$$

Концентрационная зависимость химического потенциала компонента двухкомпонентной смеси в рассматриваемом приближении выражается явно:

$$\mu_A(c) = \mu_A^0 + k_B T \left[ \ln c + \frac{z}{2} \ln \frac{\beta-1+2c}{c(1+\beta)} \right] \quad (61)$$

При этом для  $\mu_B$  записывается аналогичное выражение, в котором  $c$  следует всюду заменить на  $(1 - c)$ . Концентрации  $c(hom1)$ ,  $c(hom2)$  в объеме равновесных фаз, необходимые для установления значений химических потенциалов  $\mu_A(hom)$  и  $\mu_B(hom)$  в системе, находим решением системы нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned}\mu_A(hom1) &= \mu_A(hom2) \\ \mu_B(hom1) &= \mu_B(hom2)\end{aligned}\tag{62}$$

Таким образом, сформулированный подход позволяет рассчитать поверхностные свойства плоской границы фаз по известной концентрационной зависимости свободной энергии однородной системы.

Отметим, что квазихимический подход не связан с предположением о малом градиенте концентраций компонентов системы. Однако при условии небольших различий во взаимодействиях мономерных молекул и градиентная, и квазихимическая модели должны давать схожие результаты, благодаря чему мы сможем проверить корректность данных, получаемых с помощью многослойной решеточной модели.

## **2.7 Равновесные ориентации химических связей в системах с цепочечными молекулами**

Для описания систем, содержащих молекулы-цепи, в качестве компонентов удобно рассматривать сегменты, которые образуются, если мы умозрительно «порезем» цепочки в местах химических связей. Рассмотрим линейный  $r$ -мер, в котором каждый сегмент с номером  $\alpha = 1, 2, \dots, r - 1$  связан с последующим сегментом  $(\alpha + 1)$  химической связью. Для молекулы  $r$ -мера число химических связей равно  $N_{chem} = r - 1$ . Таким образом, на поверхности компонентов, помимо обычных функциональных групп, появятся также химические участки с бесконечно сильным притяжением по отношению друг к другу. При этом в выбранной химической связи участвуют лишь два сегмента с определенными номерами:  $\alpha$  и  $\alpha + 1$ . Для этой связи энергии взаимообмена  $\omega_{chem \alpha \rightarrow chem \alpha+1} = -\infty$ . Химические участки сегментов замыкаются в эту связь стехиометрически и не образуют контакты с другими

участками (как химическими, так и нехимическими). Это находит отражение в системе квазихимических уравнений (11) для чисел контактирующих пар:

$$A_{ss}^{\uparrow}(i)A_{tt}^{\uparrow}(i) = \frac{e^{\frac{2\omega_{chem\alpha \rightarrow chem\alpha+1}}{k_B T}}}{A_{st}^{\uparrow}(i)A_{ts}^{\uparrow}(i)} = 0 \quad (63)$$

где  $s = chem\alpha, t = chem\alpha + 1$  – химические участки, взаимодействующие друг с другом.

Аналогичным образом можно представить квазихимические уравнения в направлениях «вниз» и «вдоль». Отсюда следуют, что все числа пар  $\{A_{chem\alpha m}^{\uparrow}(i)\}$ ,  $\{A_{chem\alpha m}^{\downarrow}(i)\}$ ,  $\{A_{chem\alpha m}^{\leftrightarrow}(i)\}$ , где  $m \neq chem\alpha + 1$ , равны нулю. Поэтому для химических групп  $s = chem\alpha, t = chem\alpha + 1$  уравнения (3.1)-(3.3) будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{st}^{\uparrow}(i) &= A_s^{\uparrow}(i) \\ A_{st}^{\downarrow}(i) &= A_s^{\downarrow}(i) \\ A_{st}^{\leftrightarrow}(i) + A_{ts}^{\leftrightarrow}(i) &= A_s^{\leftrightarrow}(i) \end{aligned} \quad (64)$$

Поскольку химические группы способны взаимодействовать только между соседними сегментами г-мера, для ориентированных площадей химических связей между сегментами  $\alpha$  и  $\alpha + 1$  всегда должны выполняться условия:

$$\begin{aligned} A_{chem\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\downarrow}(i+1) &= A_{chem\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ A_{chem\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\uparrow}(i-1) &= A_{chem\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) \\ A_{chem\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\leftrightarrow}(i) &= A_{chem\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \end{aligned} \quad (65)$$

где  $A_{chem\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{chem\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)$ ,  $A_{chem\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)$  – площади химических участков на сегменте  $\alpha$  в слое  $i$ , образующих химические связи с сегментом  $\alpha + 1$  в направлении «вверх» к слою  $(i + 1)$ , «вниз» к слою  $(i - 1)$  и «вдоль» слоя  $i$  соответственно.

Для упрощения формул далее индекс  $chem$  будет опускаться, индекс  $\alpha$  будет относиться исключительно к контактам, участвующим в образовании химических связей.

Из уравнений (65) следует, что для определения ориентаций химических связей между сегментами  $\gamma$ -мера в слое  $i$  достаточно определить набор переменных  $\{A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i), A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i), A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)\}$ , где  $\alpha = 1, \dots, N_{chem}$ .

Суммарная площадь химических участков  $\alpha$  и  $\alpha + 1$  в слое  $i$  определяется локальным составом так же, как и для нехимических участков, см. уравнения (19), (20):

$$A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}(i) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) = zq_{chem \alpha} N_{\alpha}(i) \quad (66)$$

$$A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}(i) = A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\downarrow}(i) + A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\leftrightarrow}(i) = zq_{chem \alpha+1} N_{\alpha+1}(i) \quad (67)$$

Положим, что в химической связи участвует лишь один из  $z$  контактов мономера:  $zq_{chem \alpha} = 1$  для любого  $\alpha$ . Перепишем уравнение (67) с учетом (65):

$$A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) = N_{\alpha+1}(i) \quad (68)$$

Свяжем уравнения (68) и (66) через общее слагаемое  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)$ :

$$(N_{\alpha+1}(i) - N_{\alpha}(i)) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) \quad (69)$$

Запишем аналогичное выражение для разности числа сегментов  $(N_{\alpha+1}(i-1) - N_{\alpha}(i-1))$  в слое  $i-1$ :

$$(N_{\alpha+1}(i-1) - N_{\alpha}(i-1)) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-2) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i-1) \quad (70)$$

В уравнениях (69) и (70) присутствуют общие слагаемые  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1)$ ,  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)$  с разными знаками, которые сокращаются при сложении этих уравнений:

$$(N_{\alpha+1}(i-1) - N_{\alpha}(i-1) + N_{\alpha+1}(i) - N_{\alpha}(i)) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-2) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i-1) \quad (71)$$

Схожим образом можно просуммировать  $(N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p))$  для всех слоев от 1 до  $j$ :

$$\sum_{p=1, j} (N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p)) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(j+1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(j) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(0) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(1) \quad (72)$$

Для сфер и цилиндров первый слой является их центром, слой 0 отсутствует:  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(0) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(1) = 0$ . Для плоской геометрии полагаем, что первый слой

соответствуют либо центру бислоя в растворе, либо объемно-однородной фазе (при рассмотрении границы раздела равновесных флюидных фаз). В таком случае направление «вниз» и «вдоль» для первого слоя становится неразличимым, поэтому для плоской геометрии также полагаем  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(0) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(1)$ . Следовательно, выражение (72) упрощается до:

$$\sum_{p=1,j} (N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p)) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(j+1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(j) \quad (73)$$

Найдем равновесные ориентации химических участков  $\{A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)\}$  при условии закрепления составов всех слоев и ориентаций  $\{A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(j)\}$  всех слоев  $j \neq i$ . Тогда согласно (73), записанного для слоя  $j = i - 1$ , величина  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)$  является константой:

$$A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) + \sum_{p=1,i-1} (N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p)) \quad (74)$$

В таком случае независимой величиной будет  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)$ , а ориентация  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)$  определяется через уравнение (66). При этом от величины  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)$  будет также зависеть ориентация соседнего слоя  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)$  (см. (73)), а значит, и  $A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)$ . Поскольку общая площадь контактирования является постоянной, дополнительными зависимыми переменными будут:  $A_{NG}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{NG}^{\leftrightarrow}(i)$ ,  $A_{NG}^{\downarrow}(i+1)$ ,  $A_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)$ . Здесь NG – номер нехимической функциональной группы, выбранной произвольно в качестве зависимой.

Поиск экстремума  $\frac{d\Delta F}{dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)} = 0$  (см. Приложение Е) приводит к условию, определяющему равновесный ориентационный профиль для химических групп:

$$\frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}}{X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i) X_{NG}^{\downarrow}(i+1) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i+1)} = \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)}}{X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)} \quad (75)$$

где  $\alpha = 1, \dots, N_{chem}$ , а  $N_{chem} = r - 1$  число химических связей в  $r$ -мере.

Здесь  $\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) = \frac{A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)}{A^{\uparrow}(i)}$ , при этом в общую площадь  $A^{\uparrow}(i) = \sum_s A_s^{\uparrow}(i) + \sum_{\alpha} [A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\uparrow}(i)]$  включены площади всех нехимических и химических групп (первая и вторая сумма соответственно).

Уравнение (75) показывает, что равновесные ориентации химической связи  $\{A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)\}$  задают распределение однотипных латеральных и межслойных контактов для нехимических функциональных групп в слоях  $i$  и  $(i + 1)$ .

Для однородного флюида различные ориентации химических связей равновероятны, что отвечает случайным блужданиям при пространственном распределении цепи  $r$ -мера. В неоднородной системе эти вероятности перенормируются геометрическими постоянными решетки  $m^{\uparrow}(i)$ ,  $m^{\downarrow}(i)$  и  $l(i)$ , а также долей свободных мест для размещения сегмента  $r$ -мера, которая определяется локальным составом слоя, зависящим от взаимодействия нехимических групп. Сходные физические представления сформулированы в различных приближениях в модели iSAFT [11] и теории Схойтгенса-Флира [19].

## 2.8 Локальное равновесие в системах с цепочечными молекулами

Получим условие, определяющее равновесный концентрационный профиль сегментов с химическими участками. Как известно, в равновесной системе химические потенциалы молекул в объемно-однородных фазах одинаковы, поскольку в фазовом равновесии работы по переносу молекулы из вакуума в фазы  $hom1$  и  $hom2$  равны (уравнения (62)). При этом химические потенциалы сегментов  $\alpha$ , являющихся частью молекулярной цепи, могут не сохраняться, так как при их переносе из вакуума в фазы  $hom1$  и  $hom2$  они попадают в разное локальное окружение [7]. Химический потенциал молекулы может быть представлен через сумму химических потенциалов образующих ее сегментов, следовательно, для молекулы  $r$ -мера должно выполняться равенство:

$$\sum_{\alpha=1,r} \Delta\tilde{\mu}_{\alpha}(hom1) = \sum_{\alpha=1,r} \Delta\tilde{\mu}_{\alpha}(hom2) \quad (76)$$

где  $\Delta\tilde{\mu}_{\alpha}(hom1)$ ,  $\Delta\tilde{\mu}_{\alpha}(hom2)$  – химические потенциалы смешения сегмента  $\alpha$ , являющегося частью молекулярной цепи, в однородных фазах  $hom1$  и  $hom2$  соответственно.

Поскольку работа переноса сегмента  $\alpha$  в слой  $i$  из вакуума не зависит от способа переноса, локальный химический потенциал смешения  $\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i)$  будет равен сумме работ переноса сегмента из вакуума в однородную фазу  $hom$  и из фазы  $hom$  в слой  $i$ :

$$\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i) = \Delta\widetilde{\mu}_\alpha(hom) + W_\alpha(hom \rightarrow i) \quad (77)$$

где  $\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i)$  - локальный химический потенциал смешения сегмента  $\alpha$ , являющегося частью молекулярной цепи, в слое  $i$ ,

$W_\alpha(hom \rightarrow i)$  – работа переноса сегмента  $\alpha$  из фазы  $hom$  в слой  $i$ .

Величина  $W_\alpha(hom \rightarrow i)$  не равна нулю только для сегментов с химическими участками, поскольку перенос сегмента  $\alpha$  из фазы  $hom$  в слой  $i$  заставляет поменять ориентации химических связей соседних с  $\alpha$  сегментов молекулы-цепи в слоях между фазой  $hom$  и слоем  $i$ .

Таким образом, уравнение (29), являющееся условием локального равновесия для произвольного сегмента  $k$ , для мономерного сегмента  $\alpha$  выглядит следующим образом:

$$\Delta\mu_\alpha(i) - \Delta\mu_{sol}(i) = \Delta\widetilde{\mu}_\alpha(hom) - \Delta\widetilde{\mu}_{sol}(hom) \quad (78)$$

$$\text{где } \Delta\mu_\alpha(i) = \Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i) + W_\alpha(i \rightarrow hom) \quad (78.1)$$

В рамках данной работы полагаем, что растворитель нецепочечный, поэтому для него  $\Delta\mu_{sol}(i) = \Delta\widetilde{\mu}_{sol}(i)$ ,  $\Delta\mu_{sol}(hom) = \Delta\widetilde{\mu}_{sol}(hom)$ .

Величину  $\Delta\mu_\alpha(i)$  найдем, рассчитав производную:

$$\left( \frac{d\Delta F}{dN_\alpha(i)} \right)_{\{N_m(i)\}, m \neq \alpha, sol} = \Delta\mu_\alpha(i) - \Delta\mu_{sol}(i) \quad (79)$$

Комбинаторная часть химического потенциала смешения  $\Delta\mu_\alpha^{comb}(i)$  зависит только от концентрации и формы компонента, потому для сегмента  $\alpha$  остается той же (уравнение (32)). Для функциональных групп, не являющихся химическими участками, вклад в локальный химический потенциал смешения  $\Delta\mu_\alpha^{res nonchem}(i)$  также определяется выражением (43). Следовательно, величина  $\Delta\mu_\alpha(i)$  определяется как:

$$\Delta\mu_\alpha(i) = \Delta\mu_\alpha^{comb}(i) + \Delta\mu_\alpha^{res nonchem}(i) + \Delta\mu_\alpha^{res chem}(i) \quad (80)$$

где  $\Delta\mu_{\alpha}^{res\ chem}(i)$  – вклад химических участков на сегменте  $\alpha$  в производную  $\left(\frac{d\Delta F}{dN_{\alpha}(i)}\right)_{\{N_m(i)\}, m \neq \alpha, sol}$ .

Рассмотрим сегмент  $\alpha$  с одним химическим участком. Пусть он образует химическую связь только с сегментом  $(\alpha + 1)$ . Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\alpha}^{res\ chem}(i) &= \frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial N_{\alpha}(i)} + \left(\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)}\right) \frac{dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)}{dN_{\alpha}(i)} + \left(\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)}\right) \frac{dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)}{dN_{\alpha}(i)} + \\ &+ \left(\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}\right) \frac{dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}{dN_{\alpha}(i)} \end{aligned} \quad (81)$$

где  $\frac{\partial\Delta F^{res}}{\partial N_{\alpha}(i)}$  отражает зависимость от изменения  $N_{\alpha}(i)$  площадей пар с химической группой сегмента  $\alpha$  в атермическом растворе.

Если сегмент  $\alpha$  связан химическим взаимодействием с сегментом  $(\alpha + 1)$ , то изменение количества сегментов  $dN_{\alpha}(i)$  приводит к изменению площадей контактных участков, ориентированных в разных направлениях:  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)$ ,  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)$ ,  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)$ . Из уравнения (74) следует, что изменится также площадь  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) = dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)$ , а значит, и  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1) = -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)$ . Согласно (73)  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) = dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) - dN_{\alpha}(i)$ . Тогда  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) = -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)$ .

Записав уравнения (73) для любого слоя  $j > i + 1$ , получим:  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(j) = -dN_{\alpha}(i)$ . Следовательно, для  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(j) = dN_{\alpha}(i)$ .

Учет указанных зависимостей и последующие преобразования, приведенные в Приложении Ж, позволяют представить выражение (81) в следующем виде:

$$\frac{\Delta\mu_{\alpha}^{res\ chem}(i)}{k_B T} = \frac{\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i)}{k_B T} + \frac{W_{\alpha}(i \rightarrow hom)}{k_B T} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \frac{\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i)}{k_B T} &= m^{\uparrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i) X_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2} \right] + \\ &+ m^{\downarrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1) X_{NG}^{\downarrow}(i) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2} \right] + \ln \left[ \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}}{\alpha_{chem\ \alpha}(i)} \right] \end{aligned}$$



– вклад химических участков на сегменте  $\alpha$  в локальный химический потенциал  $\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i)$ ,

$$W_\alpha(i \rightarrow hom) = k_B T \sum_{p=i, NL} \ln \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\uparrow(p)} \sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\downarrow(p+1)} X_{NG}^\uparrow(p) \alpha_{NG}^\uparrow(p) X_{NG}^\downarrow(p+1) \alpha_{NG}^\downarrow(p+1)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\downarrow(p+1) X_{NG}^\uparrow(p) \alpha_{NG}^\uparrow(p) X_{NG}^\downarrow(p+1) \alpha_{NG}^\downarrow(p+1)}$$

– работа по переносу сегмента  $\alpha$  из слоя  $i$  в слой с номером  $NL$ , находящийся внутри однородной фазы  $hom$ ;  $\alpha_{chem \alpha}(i)$  – локальная доля поверхности, занимаемая одной химической группой на сегментах  $\alpha$  в слое  $i$ .

В работах Н. А. Смирновой условие локального равновесия для системы с цепочечными молекулами имеет аналогичный вид, но сформулировано только для систем с плоской твердой межфазной границей; не обсуждаются понятия локального химического потенциала и работы переноса сегмента с химическими связями.

Согласно уравнениям (78.1), (80), (82) локальный химический потенциал смешения сегмента  $\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i)$  равен:

$$\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i) = \Delta\mu_\alpha(i) - W_\alpha(i \rightarrow hom) = \Delta\mu_\alpha^{comb}(i) + \Delta\mu_\alpha^{res \ nonchem}(i) + \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i) \quad (83)$$

В случае равновесного ориентационного профиля (уравнение (75)) оба слагаемых уравнения (82) упрощаются, и оно принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_\alpha^{res \ chem}(i)}{k_B T} &= m^\uparrow(i) \ln \left[ \frac{X_{NG}^\uparrow(i) \alpha_{NG}^\uparrow(i)}{X_{NG}^\downarrow(i) \alpha_{NG}^\downarrow(i)} \right] + m^\downarrow(i) \ln \left[ \frac{X_{NG}^\downarrow(i) \alpha_{NG}^\downarrow(i)}{X_{NG}^\uparrow(i) \alpha_{NG}^\uparrow(i)} \right] + \ln \left[ \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\uparrow(i)}}{\alpha_{chem \alpha}(i)} \right] + \\ &+ \sum_{p=i, NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\uparrow(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\downarrow(p+1)}} \end{aligned} \quad (84)$$

Видно, что работа  $W_\alpha(i \rightarrow hom) = \sum_{p=i, NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\uparrow(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\downarrow(p+1)}}$  зависит от того, каким образом ориентирована химическая связь между сегментами  $\alpha$  и  $\alpha + 1$  в равновесной системе. Для однородной системы ориентации групп не зависят от направления в пространстве  $\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\uparrow(p) = \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\downarrow(p + 1)$  для любого  $p$  и  $\alpha$ , следовательно, работа по переносу сегмента внутри гомогенной фазы  $W_\alpha(i \rightarrow hom) = 0$ . Вклад химической связи упрощается до:

$$\frac{\Delta\mu_\alpha^{res \ chem}(hom)}{k_B T} = \frac{\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(hom)}{k_B T} = -\ln \left[ \sqrt{\alpha_{chem \alpha}(hom)} \right] \quad (85)$$

Если сегмент  $\alpha$  находится в середине молекулярной цепи, он образует связи как с сегментом  $(\alpha + 1)$ , так и с  $(\alpha - 1)$ , и в величину  $\Delta\mu_\alpha(i)$  добавляется вклад на связывание с предыдущим сегментом:

$$\Delta\mu_\alpha(i) = \Delta\mu_\alpha^{comb}(i) + \Delta\mu_\alpha^{res\ nonchem}(i) + \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i) + \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^{bond}(i) + k_B T \sum_{p=i,NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\uparrow(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^\downarrow(p+1)}} + k_B T \sum_{p=i,NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\uparrow(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\downarrow(p+1)}} \quad (86)$$

Для последнего сегмента  $r$ -мера величина  $\Delta\mu_\alpha(i)$  имеет вид:

$$\Delta\mu_\alpha(i) = \Delta\mu_\alpha^{comb}(i) + \Delta\mu_\alpha^{res\ nonchem}(i) + \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^{bond}(i) + k_B T \sum_{p=i,NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\uparrow(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\downarrow(p+1)}} \quad (87)$$

При рассмотрении фазового равновесия, когда первый слой находится в фазе  $hom1$ , а последний  $NL$  – в фазе  $hom2$ , связь между локальными химическими потенциалами смешения для сегмента  $\alpha$  следующая:

$$\Delta\widetilde{\mu}_\alpha(hom1) + W_\alpha(hom1 \rightarrow hom2) = \Delta\widetilde{\mu}_\alpha(hom2) \quad (88)$$

Из первого уравнения (65) следует, что  $\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\uparrow(p) = \alpha_{\alpha-1 \rightarrow \alpha}^\downarrow(p+1)$ . Значит, верно равенство:

$$\sum_{p=i,NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\uparrow(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha-1}^\downarrow(p+1)}} = - \sum_{p=i,NL} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{\alpha-1 \rightarrow \alpha}^\downarrow(p)}{\alpha_{\alpha-1 \rightarrow \alpha}^\uparrow(p+1)}} \quad (89)$$

Таким образом, для каждого слоя  $i$  сумма работ  $W_\alpha(i \rightarrow hom)$  по переносу всех сегментов  $r$ -мера  $\alpha = 1, \dots, r$  в однородную фазу равна нулю:

$$\sum_{\alpha=1,\dots,r} W_\alpha(i \rightarrow hom) = 0 \quad (90)$$

Следовательно, сумма величин  $\Delta\mu_\alpha(i)$ , равная локальному химическому потенциалу смешения молекулы-цепи, является постоянной в любой точке пространства, как и требовалось в уравнении (76):

$$\sum_{\alpha=1,\dots,r} \Delta\mu_\alpha(i) = \sum_{\alpha=1,\dots,r} \Delta\widetilde{\mu}_\alpha(i) = \sum_{\alpha=1,\dots,r} \Delta\widetilde{\mu}_\alpha(hom) \quad (91)$$

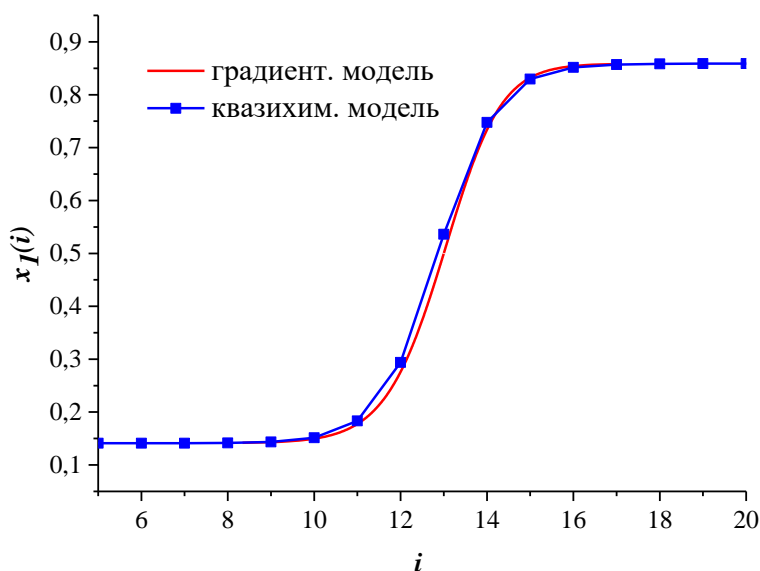
### 3 Обсуждение результатов

Для проведения расчетов с помощью сформулированной теории разработан вычислительный алгоритм и программное обеспечение на языке FORTRAN. Схема алгоритма вычислений представлена в Приложении 3.

#### 3.1 Сравнение с градиентной теорией

Рассмотрим смесь молекул двух сортов и одинакового размера  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $q_1 = q_2 = 1$  с одной функциональной группой на каждой  $zq_{11} = zq_{22} = z$ . Чтобы система разделилась на две равновесные фазы, подберем такую энергию взаимодействия между функциональными группами компонентов, чтобы взаимодействия между однотипными молекулами были бы выгоднее (но не очень сильно), чем между разнотипными:  $\omega_{12} = 0,27 k_B T$ . Здесь и далее температура в системе  $T = 298,16 K$ .

Полагаем, что система имеет плоскую границу раздела фаз, где для любого слоя  $i$ :  $m^\uparrow(i) = m^\downarrow(i) = \frac{1}{6}$ ,  $l(i) = \frac{2}{3}$ ,  $z = 10$ . Рассматриваются монослои, толщина которых равна диаметру мономера. Равновесные концентрационные профили, полученные с помощью квазихимической модели и градиентной теории ( $r_0$  также равен диаметру мономера), представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимость мольной доли одного из компонентов системы мономер+мономер с энергией взаимодействия  $\omega_{12} = 0,27 k_B T$  от пространственной

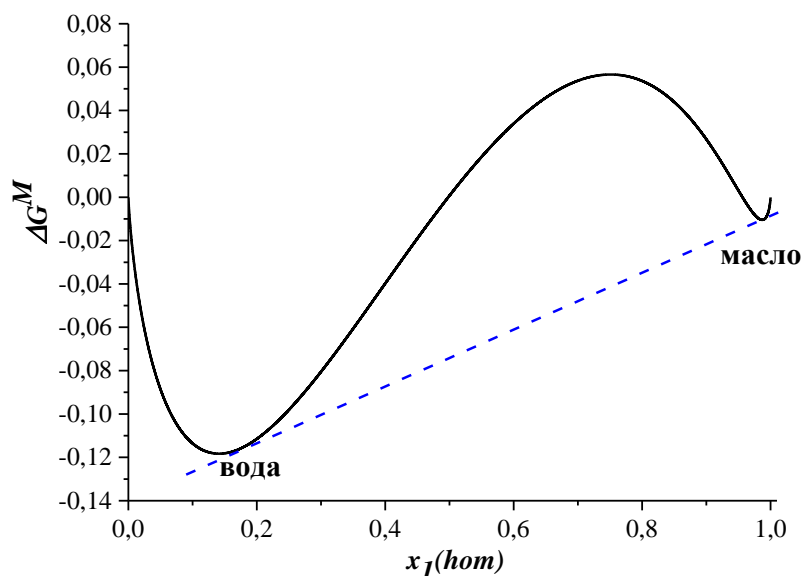
координаты для плоской границы раздела фаз. Для градиентной модели  $i = \frac{r}{r_0}$ , где  $r_0$  – диаметр мономера; в квазихимической модели  $i$  – номер слоя.

Из представленного графика видно, что полученные профили практически идентичны с учетом того, что квазихимическая модель дает дискретное распределение компонентов по слоям, а градиентная – непрерывную зависимость. Отсюда можно сделать вывод, что квазихимическая модель дает надежные результаты для систем со слабыми различиями во взаимодействиях между компонентами.

### 3.2 Система мономер+«вода»

Рассмотрим двухкомпонентную систему со следующими параметрами:  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $q_1 = q_2 = 1$ . На первом компоненте одна функциональная группа:  $zq_{11} = z$ ; на втором – две:  $zq_{22} = z - 2$ ,  $zq_{32} = 2$ . Энергии взаимодействия:  $\omega_{12} = \omega_{13} = 0,00$ ,  $\omega_{23} = -2,50 k_B T$ . Таким образом, молекулы второго компонента ассоциируют между собой (аналог воды с двумя водородными связями). Далее ассоциирующий мономер будет называться «водой», группа 2 – О, группа 3 – Н. Полагаем, что система имеет плоскую границу раздела фаз, где для любого слоя  $i$ :  $m^\uparrow(i) = m^\downarrow(i) = \frac{1}{6}$ ,  $l(i) = \frac{2}{3}$ ,  $z = 10$ .

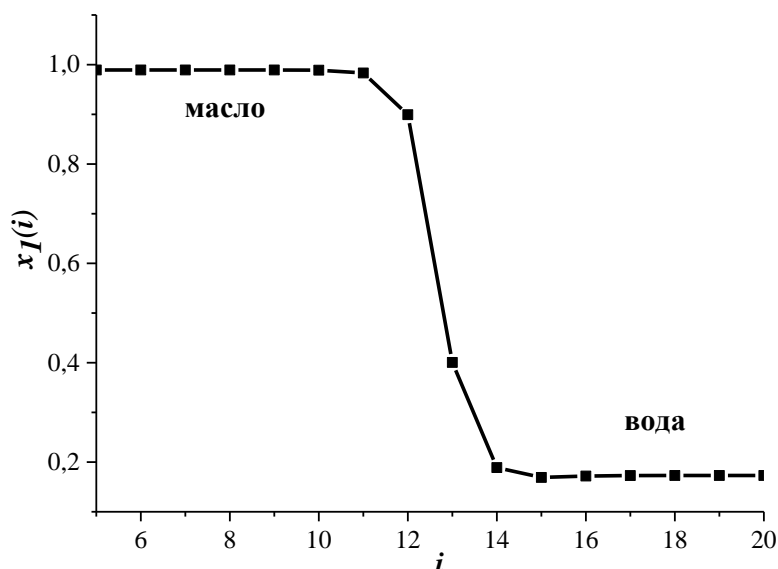
Рассматриваемая система состоит из ассоциирующего и неассоциирующего компонента; она расслаивается на две жидкие фазы, которые далее на графиках будем обозначать как вода и масло. Расчет химических потенциалов компонентов для объемно-однородного флюида позволяет построить график зависимости свободной энергии смешения  $\Delta G^M = x_1(hom)\Delta\mu_1(hom) + (1 - x_1(hom))\Delta\mu_2(hom)$  от состава (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость свободной энергии смешения  $\Delta G^M$  от мольной доли первого компонента для двухкомпонентной системы мономер+«вода» с параметрами:  $zq_{11} = z$ ,  $zq_0 = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ ;  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

Из рис. 2 видно, что растворимость первого компонента в фазе воды больше, чем «воды» в фазе масла. Согласно экспериментальным данным, такая же тенденция наблюдается в системах углеводород+вода [34], [35]. Также на графике проиллюстрировано, что точки, отвечающие составам равновесных фаз, соединяет общая касательная и отсекает значения химических потенциалов смешения на оси ординат (метод отрезков).

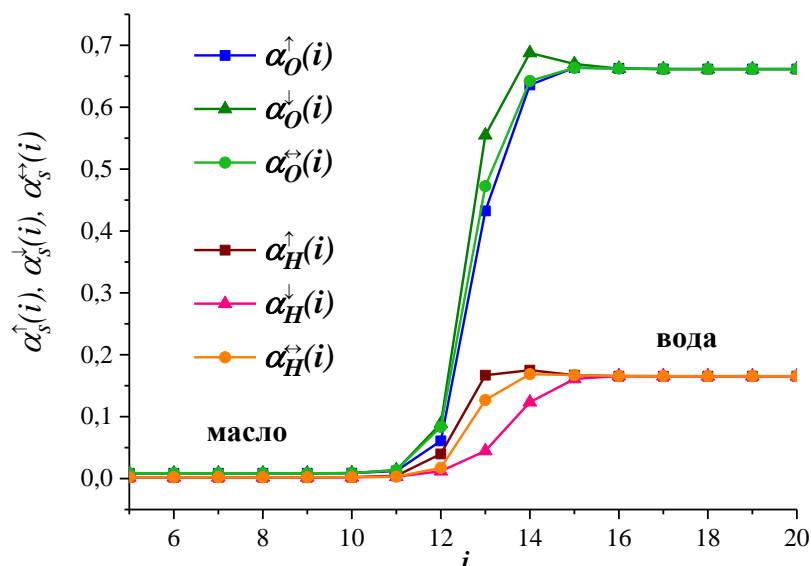
Составы равновесных фаз найдены путем решения системы уравнений (62). Полученные таким образом концентрации  $x_1(hom1) = 0,98930$ ,  $x_1(hom2) = 0,17306$  затем используются для расчета концентрационного профиля в неоднородной области (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость мольной доли первого компонента системы мономер+«вода» от номера слоя для плоской границы раздела фаз. Параметры системы:  $zq_{11} = z$ ,  $zq_0 = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ ;  $\omega_{1-0} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{0-H} = -2,50 k_B T$ . Составы равновесных фаз:  $x_1(hom1) = 0,98930$ ,  $x_1(hom2) = 0,17306$ .

Из концентрационного профиля видно, что переходная область между двумя равновесными фазами находится в пределах 2-3 монослоев. При этом концентрации компонентов меняются монотонно при движении от одной фазы к другой.

Поскольку на молекуле «воды» находятся две функциональные группы, возможно построение равновесного ориентационного профиля, определяющего их направленность в пространстве (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимость ориентационных переменных групп О, Н системы мономер+«вода» от номера слоя для плоской границы раздела фаз. Параметры системы:  $zq_{11} = z, zq_O = z - 2, zq_H = 2; \omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00, \omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

Из построенного графика можно отметить, что в фазе, богатой первым компонентом (маслом), поверхностные доли групп О и Н постоянны и близки к 0. При переходе к фазе, богатой вторым компонентом («водой»), соответственно увеличиваются доли обеих групп. При этом поскольку площадь группы Н существенно меньше группы О, в поверхностном слое группа Н ориентируется преимущественно «вверх», так как в последующих слоях находится значительно большее количество групп О, к которым они притягиваются, нежели в предыдущих. В однородных фазах ориентации групп в разных направлениях становятся эквивалентными в силу их изотропности.

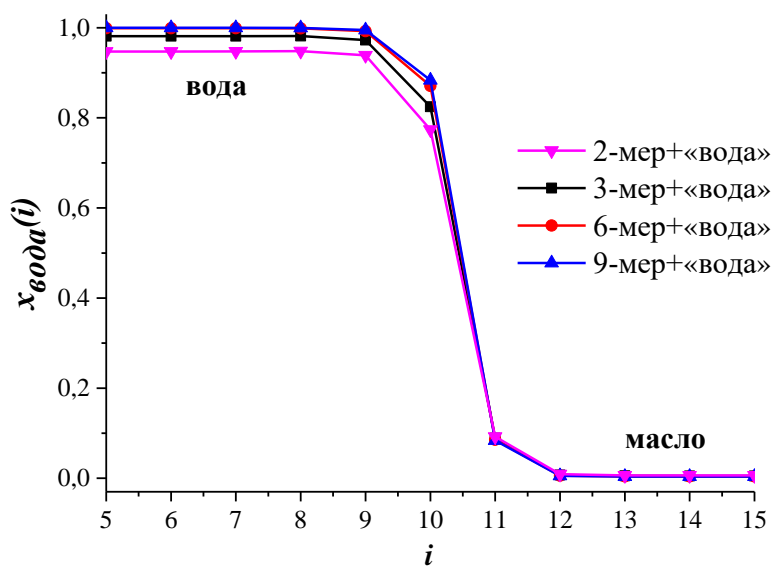
Далее перейдем к рассмотрению систем, содержащим «воду» и цепочечные молекулы.

### 3.3 Плоские границы раздела в системах г-мер+«вода»

Рассмотрим фазовое равновесие в системе г-мер+«вода». Поскольку каждый сегмент г-мера в рамках используемой модели рассматривается как самостоятельный компонент, имеем систему из  $r+1$  компонента со следующими параметрами. Для

концевых сегментов  $r$ -мера:  $zq_{11} = zq_{1r} = z - 1$ ,  $zq_{chem\ 1 \rightarrow 2} = zq_{chem\ r \rightarrow r-1} = 1$ , для остальных сегментов  $\alpha = 2, \dots, r - 1$ :  $zq_{1\alpha} = z - 2$ ,  $zq_{chem\ \alpha \rightarrow \alpha-1} = zq_{chem\ \alpha \rightarrow \alpha+1} = 1$ . Параметры для мономера «воды» остаются теми же:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ . Энергии взаимодействия:  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ . Полагаем, что система имеет плоскую границу раздела фаз, где для любого слоя  $i$ :  $m^\uparrow(i) = m^\downarrow(i) = \frac{1}{6}$ ,  $l(i) = \frac{2}{3}$ ,  $z = 10$ .

Сравним концентрационные профили «воды» для нескольких систем  $r$ -мер+«вода», где  $r = 2, 3, 6, 9$  (рис. 5).

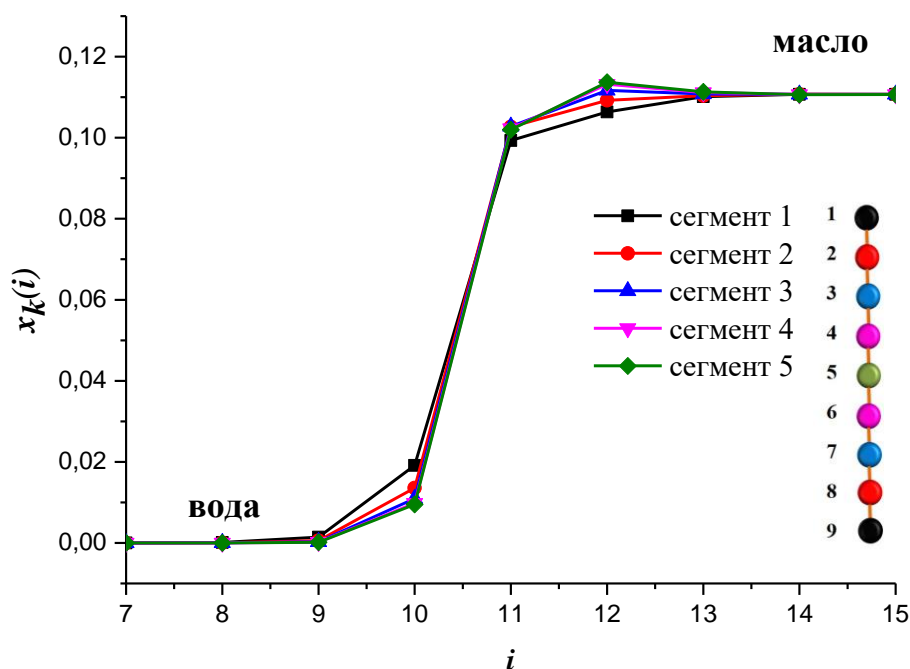


**Рис. 5.** Зависимость мольной доли воды от номера слоя в системах  $r$ -мер+«вода», где  $r = 2, 3, 6, 9$ . Параметры системы:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ ;  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

Как видно из рис. 5, при увеличении длины цепи растворимость  $r$ -мера в фазе воды уменьшается, и концентрация «воды» меняется более резко при переходе к следующему слою в неоднородной области.

Так как используемая модель позволяет получить информацию о распределении сегментов молекул-цепей в неоднородной системе, построим концентрационные профили (рис. 6) для первых пяти сегментов 9-мера (в силу симметрии профили последних четырех сегментов повторяют профили первых четырех).

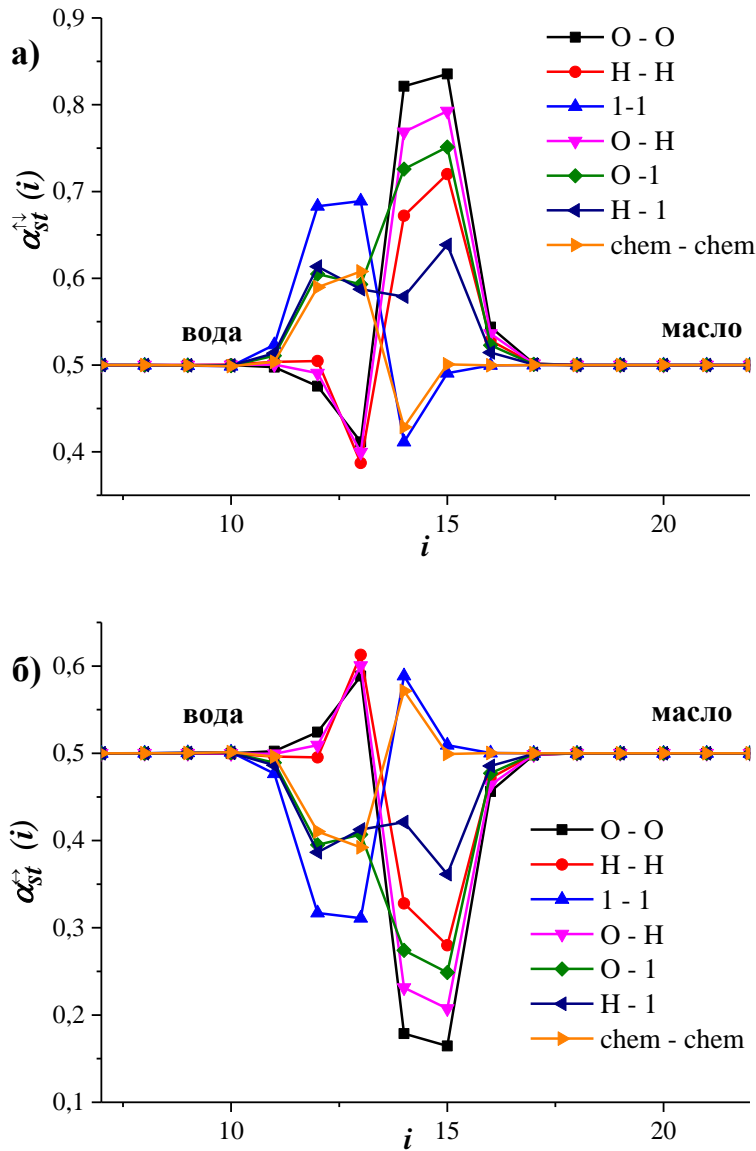




**Рис. 6.** Зависимость мольных долей первых пяти сегментов 9-мера от номера слоя в системе 9-мер+«вода» для плоской границы раздела фаз. Параметры системы:  $zq_0 = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ ;  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ . В правой части рисунка дано схематическое изображение линейного 9-мера с раскрашенными мономерными сегментами.

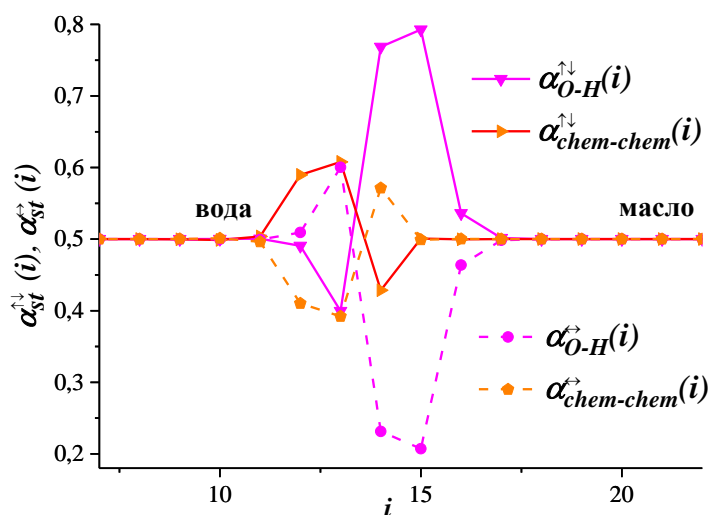
Из рис. 6 следует, что вблизи однородной фазы, обогащенной «водой», концентрация сегментов тем больше, чем ближе они находятся к концу цепочечной молекулы. Это объясняется тем, что «воде» невыгодно взаимодействовать с 9-мером, поэтому предпочтительнее расположить рядом с водной фазой концевой сегмент, который требует наличия поблизости лишь одного сегмента 9-мера, а не двух.

Рассмотрим равновесные ориентации групп в пространстве в терминах чисел пар в системе 2-мер+«вода». Для этого построим график зависимости доли пар контактных участков, направленных к соседним слоям,  $A_{st}^{\uparrow\downarrow}(i) = A_{st}^{\uparrow}(i) + A_{ts}^{\uparrow}(i) + A_{st}^{\downarrow}(i) + A_{ts}^{\downarrow}(i)$  к общему числу пар между различными группами данного слоя  $\alpha_{st}^{\uparrow\downarrow}(i) = \frac{A_{st}^{\uparrow\downarrow}(i)}{A_{st}^{\uparrow\downarrow}(i) + A_{st}^{\leftrightarrow}(i)}$  от номера слоя и аналогичный график для пар латерального направления  $\alpha_{st}^{\leftrightarrow}(i) = \frac{A_{st}^{\leftrightarrow}(i)}{A_{st}^{\uparrow\downarrow}(i) + A_{st}^{\leftrightarrow}(i)}$  (рис. 7).



**Рис. 7.** Зависимость доли чисел пар  $\{\alpha_{st}^{\uparrow\downarrow}(i)\}$  (а) и  $\{\alpha_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}$  (б) от номера слоя для плоской границы раздела фаз системы 2-мер+«вода». Параметры системы:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ ;  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

Из рис. 7 можно проследить тенденцию, что вблизи объемно-однородной фазы в латеральном направлении преимущественно ориентированы пары групп того компонента, каким обогащена эта фаза. Рассмотрим это конкретнее на отдельном графике с долями чисел пар  $\{\alpha_{st}^{\uparrow\downarrow}(i)\}$  и  $\{\alpha_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}$  на примере водородных и химических связей (рис. 8).



**Рис. 8.** Зависимость доли чисел пар  $\{\alpha_{st}^{\uparrow\downarrow}(i)\}$  и  $\{\alpha_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}$  между группами О-Н и chem-chem от номера слоя для плоской границы раздела фаз системы 2-мер+«вода». Параметры системы:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ ;  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

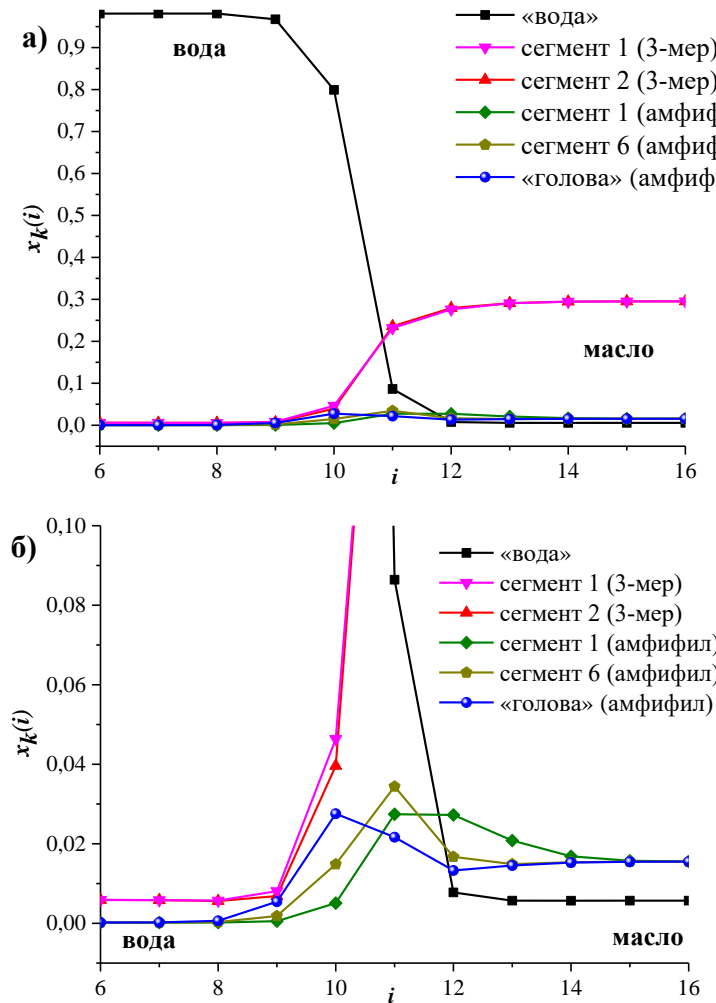
Из рис. 8 можно увидеть, что вблизи водной фазы химические связи сегментов 2-мера начинают ориентироваться преимущественно к соседним слоям, поскольку концентрация сегментов 2-мера растет с увеличением номера слоя в неоднородной области. По аналогии вблизи фазы, обогащенной 2-мером, резко возрастает доля межслойных водородных связей. При этом данный рост существенно больше, чем тот, который отмечается у химических связей 2-мера, что связано с асимметрией площадей групп  $q_O$  и  $q_H$ .

### 3.4 Плоская граница в системе 3-мер+«вода» с добавкой амфифильного компонента

Рассмотрим двухфазное равновесие в системе 3-мер+«вода» с добавкой амфифильного компонента (соотношение концентраций 3-мера и амфила в фазе масла ( $hom2$ ):  $\frac{x_{3-мер}(hom2)}{x_{амф}(hom2)} = 0,95/0,05$ ). Молекулу амфила представим как 7-мер, у которого один концевой сегмент слабо ассоциирует с «водой» (далее этот сегмент будем называть «головой»).

Зададим параметры для «головы» амфифила:  $zq_{1\text{голова}} = z - 1$ ,  $zq_{chem\text{ голова}} = 1$ . Для остальных концевых сегментов r-меров:  $zq_{21} = zq_{2r} = z - 1$ ,  $zq_{chem\ 1\rightarrow 2} = zq_{chem\ r\rightarrow r-1} = 1$ , для сегментов  $\alpha = 2, \dots, r - 1$ :  $zq_{2\alpha} = z - 2$ ,  $zq_{chem\ \alpha\rightarrow\alpha-1} = zq_{chem\ \alpha\rightarrow\alpha+1} = 1$ . Параметры для мономера «воды» остаются теми же:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ . Энергии взаимодействия:  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = -0,50 k_B T$ ,  $\omega_{2-O} = \omega_{2-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ . Полагаем, что система имеет плоскую границу раздела фаз, где для любого слоя  $i$ :  $m^\uparrow(i) = m^\downarrow(i) = \frac{1}{6}$ ,  $l(i) = \frac{2}{3}$ ,  $z = 10$ .

Построим концентрационные профили (рис. 9) «воды», двух сегментов 3-мера и трех сегментов амфифила («головы», ближайшего к ней сегмента (номер 6) и максимально отдаленного (номер 1)) для границы раздела фаз вода-масло рассматриваемой системы.



**Рис. 9.** Зависимость мольных долей компонентов системы 3-мер+«вода»+амфирил от номера слоя для плоской границы раздела двух фаз

$\left(\frac{x_{3\text{-мер}}(\text{hom2})}{x_{\text{амф}}(\text{hom2})} = 0,95/0,05\right)$  в меньшем (а) и большем (б) масштабе. Параметры системы:

$$\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = -0,50 k_B T, \omega_{2-O} = \omega_{2-H} = 0,00, \omega_{O-H} = -2,50 k_B T.$$

Из представленного рис. 9 видно, как распределяется амфифильный компонент между водной и масляной фазой. Поскольку «голова» является гидрофильной, ее концентрация вблизи водной фазы (слои 8-10) больше, чем других сегментов цепи амфифила. При этом в данной области количество ближайшего к «голове» сегмента (номер 6) больше, чем отдаленного от нее (номер 1), поскольку «голова» образует с ним химическую связь и «тянет» за собой в ближайшие слои.

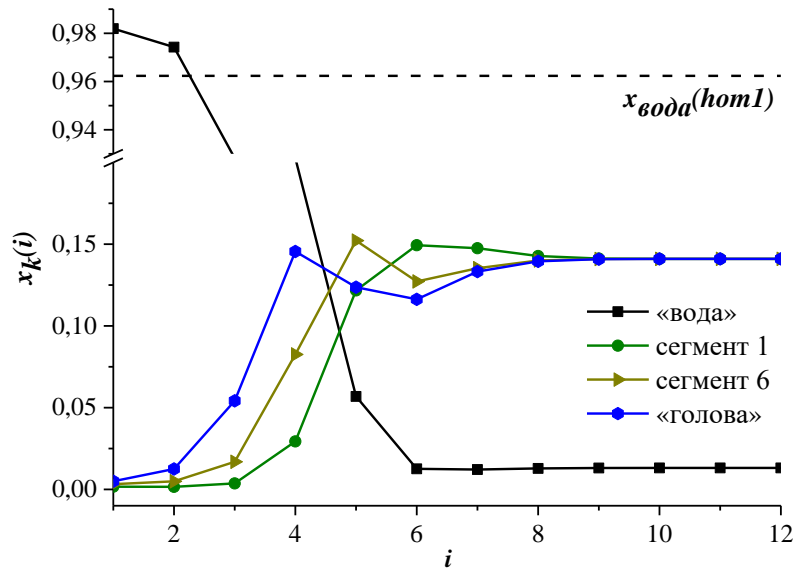
### 3.5 Сферическая обратная мицелла в системе амфифил+«вода»

Рассмотрим систему амфифил+«вода». Молекулу амфифила представим как 7-мер, у которого седьмой сегмент является «головой». Зададим параметры для «головой» амфифила:  $zq_{1\text{голова}} = z - 1$ ,  $zq_{\text{chem голова}} = 1$ . Для концевой сегмента амфифила:  $zq_{21} = z - 1$ ,  $zq_{\text{chem } 1 \rightarrow 2} = 1$ , для сегментов  $\alpha = 2, \dots, 6$ :  $zq_{2\alpha} = z - 2$ ,  $zq_{\text{chem } \alpha \rightarrow \alpha-1} = zq_{\text{chem } \alpha \rightarrow \alpha+1} = 1$ . Параметры для мономера «воды» остаются теми же:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ . Энергии взаимообмена:  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = -0,50 k_B T$ ,  $\omega_{2-O} = \omega_{2-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ . Расчет показывает, что рассматриваемая система расслаивается с образованием двух жидких фаз (*hom1* и *hom2*).

Полагаем, что система имеет сферическую границу раздела фаз, где  $i = 1$  является центром сферы. Тогда для любого слоя  $i$ :  $z = 10$ ,  $m^\uparrow(i) = m^\uparrow(\text{plane}) \frac{V(i)}{A^\uparrow(i)} = \frac{1}{6} \frac{3i^2}{i^3 - (i-1)^3}$ ,  $m^\downarrow(i) = m^\downarrow(\text{plane}) \frac{V(i)}{A^\downarrow(i)} = \frac{1}{6} \frac{3(i-1)^2}{i^3 - (i-1)^3}$ ,  $l(i) = 1 - m^\uparrow(i) - m^\downarrow(i)$ ; где  $m^\uparrow(\text{plane}) = m^\downarrow(\text{plane}) = \frac{1}{6}$  – параметры для плоской симметрии, к значениям которых стремятся  $m^\uparrow(i)$  и  $m^\downarrow(i)$  при бесконечном  $i \rightarrow \infty$  отдалении в однородную фазу *hom2*.

Определим равновесные профили концентрации сферической структуры, находящейся в равновесии с однородной фазой *hom2*, обогащенной амфифилом. Полученные профили для «воды» и трех сегментов амфифила («голова», ближайшего

к ней сегмента (номер 6) и максимально отдаленного (номер 1)) для системы сферической симметрии представлены на рис. 10.



**Рис. 10.** Зависимость мольных долей компонентов системы амфирил+«вода» от номера слоя для сферического агрегата ( $i = 1$  является центром сферы). Пунктирной линия обозначена концентрация «воды» в объемной фазе *hom1*, равновесной с фазой *hom2*, обогащенной амфирилом. Параметры системы:  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = -0,50 k_B T$ ,  $\omega_{2-O} = \omega_{2-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

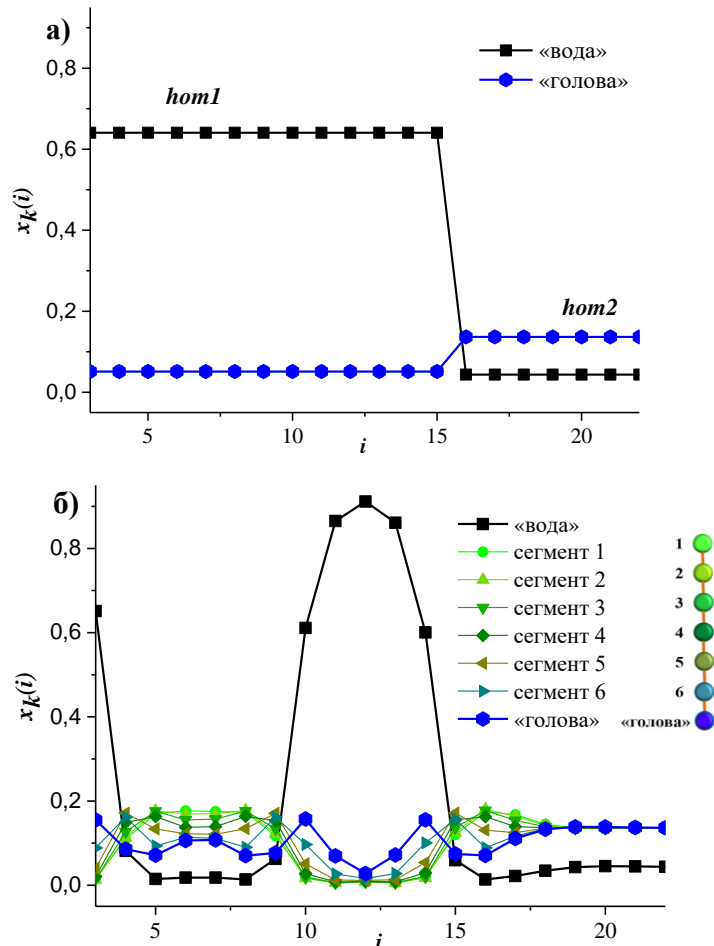
Результаты, представленные на рис. 10, свидетельствуют об образовании обратной сферической мицеллы. При этом содержание «воды» внутри мицеллы больше концентрации, полученной при расчете фазового равновесия (пунктирная линия на рис. 10), что говорит о влиянии искривления поверхностного слоя на равновесный состав. Об этом влиянии говорится и в литературе по термодинамике поверхностных явлений [7].

### 3.6 Ламеллярная структура в системе амфирил+«вода»

Рассмотрим плоскую межфазную границу в аналогичной системе амфирил+«вода», что и в разделе 3.5, но сделаем «голову» (группа номер 1) более гидрофильной (уменьшим энергии взаимодействия между группами 1, H и 1, O с  $-0,50$  до  $-0,80 k_B T$ ).

Молекулу амфифила представим как 7-мер, у которого седьмой сегмент является «головой». Параметры для «головой» амфифила:  $zq_{1\text{голова}} = z - 1$ ,  $zq_{chem\text{ голова}} = 1$ . Для другого концевой сегмента амфифила:  $zq_{21} = z - 1$ ,  $zq_{chem\ 1\rightarrow 2} = 1$ , для сегментов  $\alpha = 2, \dots, 6$ :  $zq_{2\alpha} = z - 2$ ,  $zq_{chem\ \alpha\rightarrow\alpha-1} = zq_{chem\ \alpha\rightarrow\alpha+1} = 1$ . Параметры для мономера «воды» остаются теми же:  $zq_O = z - 2$ ,  $zq_H = 2$ . Энергии взаимодействия:  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = -0,80 k_B T$ ,  $\omega_{2-O} = \omega_{2-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ . Геометрические параметры слоев:  $m^\uparrow(i) = m^\downarrow(i) = \frac{1}{6}$ ,  $l(i) = \frac{2}{3}$ ,  $z = 10$ .

В ходе расчетов определены равновесные концентрации компонентов в фазах и проведен расчет локальной структуры, для которой рассматривалось равновесие с фазой *hom2*, обогащенной амфифилом. Исходные и итоговые концентрационные профили для системы плоской симметрии представлены на рис. 11.



**Рис. 11.** Исходные (а) и итоговые (б) концентрационные профили системы амфирил+«вода» для плоской границы раздела. Параметры системы:  $\omega_{1-O} = \omega_{1-H} = -0,80 k_B T$ ,  $\omega_{2-O} = \omega_{2-H} = 0,00$ ,  $\omega_{O-H} = -2,50 k_B T$ .

Как видно из рис. 11, для более гидрофильной «головы» амфифила модель предсказывает образование периодической ламеллярной структуры. При этом содержание воды внутри ламелл выше, чем в объемной водной фазе (*hom1*), головы амфифила сдвинуты в сторону водных слоев, концентрация гидрофобных цепей увеличивается по направлению к середине углеводородных слоев, а молекулы амфифила в основном ориентируются перпендикулярно границе.

Предсказанные по модели локальные структуры для всех рассмотренных нами модельных систем находятся в качественном согласии с современными представлениями, сформировавшимися на основе обобщения доступных данных эксперимента и компьютерного моделирования. Это свидетельствует о перспективности продолжения исследований, направленных на применение развиваемого подхода для прогнозирования равновесных структур агрегатов в реальных растворах поверхностно-активных веществ.



## Выводы

В настоящей работе обобщен подход, предложенный Н. А. Смирновой, на межфазные границы флюидных фаз разной симметрии, а также мезоскопические структуры, такие как мицеллярные агрегаты и ламеллы. Представлены выражения, определяющие равновесный концентрационный профиль (78), равновесный ориентационный профиль функциональных групп (23.1), (23.2) и химических связей (75) в цепочечных молекулах в пространственно неоднородных системах.

На основе полученных уравнений введены понятия локального химического потенциала сегмента, являющегося частью молекулы-цепи, и работы по переносу этого сегмента внутри неоднородной системы (уравнение (77)).

В рамках градиентной теории впервые получено аналитическое выражение (59) для концентрационного профиля в двухкомпонентной смеси мономеров с учетом межчастичных корреляций в квазихимическом приближении.

Разработан алгоритм и программное обеспечение на языке FORTRAN, которые позволяют решать систему нелинейных уравнений новой теории (23.1), (23.2), (75), (78).

Для модельных систем  $\gamma$ -мер-«вода» с молекулами-цепями разной длины получены детальные данные о локальной структуре границ раздела между равновесными флюидными фазами, на качественном уровне согласующиеся с современными представлениями о структуре межфазных границ углеводород-вода. Предсказаны профили ориентаций водородных и химических связей в неоднородных областях двухфазных систем, свидетельствующие об их преимущественной ориентации в направлении фазы, обогащенной  $\gamma$ -мером и «водой» соответственно.

Результаты прогноза для систем «вода»-масло с добавкой амфифильного компонента, в соответствии с ожиданиями, свидетельствуют о стремлении амфифильных молекул к выходу из объемных фаз на поверхность, причем гидрофильная группа цепочечной молекулы ориентируется в направлении водной фазы, а гидрофобные сегменты цепи – в направлении масляной. Продемонстрировано,

что модель способна предсказать образование обратных сферических мицелл (система 3-мер+«вода»+амфифил), а также ламеллярных структур (система «вода»+амфифил).

Продемонстрировано хорошее согласие результатов, полученных с помощью многослойной квазихимической модели и градиентной теории для систем со слабыми различиями во взаимодействиях компонентов.

Представленные в настоящей работе результаты открывают большие перспективы для проведения дальнейших исследований:

- приложение теории для прогнозирования локальной структуры более широкого круга систем, включая прямые и обратные многокомпонентные мицеллы, микроэмульсии, а также описание термодинамических характеристик рассматриваемых неоднородных флюидов,

- сопоставление предсказаний теории с экспериментальными данными и результатами численного моделирования,

- доработка модели, алгоритма и программного обеспечения для проведения расчетов в технологических целях.

## **Благодарности**

Работы выполнялась при финансовой поддержке РФФ, грант 20-13-00038.

## Список цитированной литературы

- [1] M. Gradzielski, M. Duvail, P. M. De Molina, M. Simon, Y. Talmon, and T. Zemb, “Using Microemulsions: Formulation Based on Knowledge of Their Mesostucture,” *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 10. American Chemical Society, pp. 5671–5740, May 26, 2021. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00812.
- [2] M. Ghezzi *et al.*, “Polymeric micelles in drug delivery: An insight of the techniques for their characterization and assessment in biorelevant conditions,” *Journal of Controlled Release*, vol. 332. Elsevier B.V., pp. 312–336, Apr. 10, 2021. doi: 10.1016/j.jconrel.2021.02.031.
- [3] L. Gong *et al.*, “Oil solubilization in sodium dodecylbenzenesulfonate micelles: New insights into surfactant enhanced oil recovery,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 569, pp. 219–228, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.02.083.
- [4] S. Sargazi *et al.*, “Synthesis, characterization, toxicity and morphology assessments of newly prepared microemulsion systems for delivery of valproic acid,” *J Mol Liq*, vol. 338, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116625.
- [5] F. Schmidt, B. Zehner, W. Korth, A. Jess, and M. Cokoja, “Ionic liquid surfactants as multitasking micellar catalysts for epoxidations in water,” *Catal Sci Technol*, vol. 10, no. 13, pp. 4448–4457, Jul. 2020, doi: 10.1039/d0cy00673d.
- [6] J. Forth, P. Y. Kim, G. Xie, X. Liu, B. A. Helms, and T. P. Russell, “Building Reconfigurable Devices Using Complex Liquid–Fluid Interfaces,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 18. Wiley-VCH Verlag, May 03, 2019. doi: 10.1002/adma.201806370.
- [7] А. И. Русанов, *Лекции по термодинамике поверхностей*. СПб: Издательство “Лань,” 2013.
- [8] Дж. Роулинсон и Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности*. М.: “Мир,” 1986.
- [9] С. Оно и С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях*. Москва: Издательство ИЛ, 1963.
- [10] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd ed. London: Academic Press, 2006.
- [11] S. Jain, A. Dominik, and W. G. Chapman, “Modified interfacial statistical associating fluid theory: A perturbation density functional theory for inhomogeneous complex fluids,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 24, 2007, doi: 10.1063/1.2806932.
- [12] N. A. Smirnova, “LATTICE MODEL FOR THE SURFACE REGION OF SOLUTIONS CONSISTING OF DIFFERENT-SIZED MOLECULES WITH ORIENTATION EFFECTS,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 2, pp. 1–25, 1978.

- [13] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч. I. М.*: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
- [14] D. Duque, J. C. Pàmies, and L. F. Vega, “Interfacial properties of Lennard-Jones chains by direct simulation and density gradient theory,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 22, pp. 11395–11401, Dec. 2004, doi: 10.1063/1.1818679.
- [15] V. Bongiorno, L. E. Scriven, and H. T. Davis, “Molecular Theory of Fluid Interfaces,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 57, no. 3, pp. 462–475, 1976.
- [16] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, “Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy,” *J Chem Phys*, vol. 28, no. 2, pp. 258–267, 1958, doi: 10.1063/1.1744102.
- [17] C. I. Poser and I. C. Sanchez, “Interfacial Tension Theory of Low and High Molecular Weight Liquid Mixtures,” 1981. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [18] G. J. Fleer and J. M. H. M. Scheutjens, “Interaction between Adsorbed Layers of Macromolecules 1,” 1986.
- [19] G. J. Fleer, J. M. H. M. Scheutjens, and M. A. Cohen Stuart, “Theoretical Progress in Polymer Adsorption, Steric Stabilization and Flocculation,” *Colloids and Surfaces*, vol. 31, pp. 1–29, 1988.
- [20] S. M. Oversteegen, P. A. Barneveld, F. A. M. Leermakers, and J. Lyklema, “On the pressure in mean-field lattice models,” *Langmuir*, vol. 15, no. 25, pp. 8609–8617, Dec. 1999, doi: 10.1021/la990512v.
- [21] S. M. Oversteegen and F. A. M. Leermakers, “Thermodynamics and mechanics of bilayer membranes,” *Phys Rev E*, vol. 62, no. 6, pp. 8453–8461, 2000.
- [22] R. A. Kik, J. M. Kleijn, and F. A. M. Leermakers, “Bending moduli and spontaneous curvature of the monolayer in a surfactant bilayer,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 30, pp. 14251–14256, Aug. 2005, doi: 10.1021/jp051890d.
- [23] Y. Lauw, F. A. M. Leermakers, and M. A. Cohen Stuart, “Self-consistent-field prediction for the persistence length of wormlike micelles of nonionic surfactants,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 39, pp. 10912–10918, Oct. 2003, doi: 10.1021/jp0354853.
- [24] F. Llovel, N. Mac Dowell, F. J. Blas, A. Galindo, and G. Jackson, “Application of the SAFT-VR density functional theory to the prediction of the interfacial properties of mixtures of relevance to reservoir engineering,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 336, pp. 137–150, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2012.07.033.
- [25] J. Gross and G. Sadowski, “Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 40, no. 4, pp. 1244–1260, Feb. 2001, doi: 10.1021/ie0003887.

- [26] W. G. Chapman and W. A. Fouad, “Beyond Flory-Huggins: Activity Coefficients from Perturbation Theory for Polar, Polarizable, and Associating Solvents to Polymers,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 61, no. 48, pp. 17644–17664, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c02896.
- [27] C. P. Emborsky, K. R. Cox, and W. G. Chapman, “Exploring parameter space effects on structure-property relationships of surfactants at liquid-liquid interfaces,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 8, Aug. 2011, doi: 10.1063/1.3628452.
- [28] L. Wang *et al.*, “Modeling micelle formation and interfacial properties with iSAFT classical density functional theory,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 12, Mar. 2017, doi: 10.1063/1.4978503.
- [29] S. Xi, L. Wang, J. Liu, and W. Chapman, “Thermodynamics, Microstructures, and Solubilization of Block Copolymer Micelles by Density Functional Theory,” *Langmuir*, vol. 35, no. 14, pp. 5081–5092, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b04336.
- [30] A. I. Victorov, “Modeling of micelle-solution equilibria for mixed nonionic micelles with strong specific interactions in coronae: Group-contribution approach,” *J Chem Eng Data*, vol. 59, no. 10, pp. 2995–3002, Oct. 2014, doi: 10.1021/je500103h.
- [31] A. J. Staverman, “THE ENTROPY OF HIGH POLYMER SOLUTIONS,” *Recueil*, vol. 69, pp. 163–174, 1950.
- [32] Н. А. Смирнова, “Применение решеточной многослойной модели для исследования концентрационной и ориентационной неоднородностей раствора вблизи плоской граничной поверхности,” *Коллоидный журнал*, том 35, № 6, стр. 1090–1099, 1973.
- [33] C. I. Poser and I. C. Sanchez, “Surface Tension Theory of Pure Liquids and Polymer Melts,” 1979.
- [34] C. Tsouopoulos, “Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 186, pp. 185–206, 2001.
- [35] C. Tsouopoulos, “Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 156, pp. 21–33, 1999.

## Приложения

### Приложение А

#### Вывод выражения для свободной энергии смешения неоднородной системы

Энергия системы может быть выражена через числа пар взаимодействующих групп в каждом направлении. В таком случае уравнение (2) приобретает вид:

$$Z(V, T, \{N_k\}_{k=1, \dots, NK}) = \prod_i \prod_{\{A'_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}} g(\{A'_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}, \{N_k(i)\}) \cdot e^{-\frac{\sum_{s,t} \frac{1}{2} (A'_{st}^{\uparrow}(i) + A'_{st}^{\downarrow}(i) + A'_{st}^{\leftrightarrow}(i)) u_{st}}{k_B T}} \quad (1A)$$

Свободную энергию смешения системы можно записать следующим образом:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \sum_i \sum_{\{A'_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}} \left[ -\ln g(\{A'_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}, \{N_k(i)\}) + \sum_{\substack{s,t \\ s \neq t}} \frac{\omega_{st} \frac{1}{2} (A'_{st}^{\uparrow}(i) + A'_{st}^{\downarrow}(i) + A'_{st}^{\leftrightarrow}(i))}{k_B T} - f(\{N_k(i)\}) \right] \quad (2A)$$

где  $\omega_{st}$  – энергия взаимообмена между группами s, t:  $\omega_{st} = u_{st} - u_{ss}/2 - u_{tt}/2$ ,

$k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,

$f(\{N_k(i)\})$  – функция, зависящая только от состава слоя  $i$ :

$$f(\{N_k(i)\}) = -\sum_k \ln g(\{A'_{st}(\text{pure } k)\}, N_k(i)) + \sum_k \sum_{\substack{s,t \\ s \neq t}} \frac{\omega_{st} \frac{1}{2} A'_{st}(\text{pure } k)}{k_B T}.$$

При этом функция  $f(\{N_k\})$  из уравнений (4), (6) связана с локальной следующим образом:

$$f(\{N_k\}) = \sum_i f(\{N_k(i)\}) \quad (3A)$$

Заменим сумму по наборам  $\{A'_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A'_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}, \{A'_{st}(\text{pure } k)\}$  ее максимальным членом с наиболее вероятным набором значений  $\{A_{st}^{\uparrow}(i)\}, \{A_{st}^{\downarrow}(i)\}, \{A_{st}^{\leftrightarrow}(i)\}, \{A_{st}(\text{pure } k)\}$ . Согласно приближению независимости пар

Гуггенгейма число микросостояний  $g(\{A_{st}^\uparrow(i)\}, \{A_{st}^\downarrow(i)\}, \{A_{st}^\leftrightarrow(i)\}, \{N_k(i)\})$ , соответствующее данному набору значений  $\{A_{st}^\uparrow(i)\}, \{A_{st}^\downarrow(i)\}, \{A_{st}^\leftrightarrow(i)\}$ , определяется перестановками пар:

$$g(\{A_{st}^\uparrow(i)\}, \{A_{st}^\downarrow(i)\}, \{A_{st}^\leftrightarrow(i)\}, \{N_k(i)\}) = h(\{N_k(i)\}) \cdot \prod_{s,t=1,\dots,NG; s \neq t} \frac{\binom{A_s(i)+A_t(i)}{2}_!}{\frac{A_{st}^\uparrow(i)}{2}_! \frac{A_{st}^\downarrow(i)}{2}_! \frac{A_{st}^\leftrightarrow(i)}{2}_! \frac{A_{ss}^\uparrow(i)}{2}_! \frac{A_{ss}^\downarrow(i)}{2}_! A_{ss}^\leftrightarrow(i)!} \quad (4A)$$

где  $h(\{N_k(i)\})$  – поправочный множитель, зависящий только от концентрации частиц.

В случае атермического раствора  $\omega_{st} = 0$  для любых  $s, t$ . Наиболее вероятное число пар в таком растворе обозначим как  $\{A_{st}^{*\uparrow}(i)\}, \{A_{st}^{*\downarrow}(i)\}, \{A_{st}^{*\leftrightarrow}(i)\}$ , которое однозначно выражается через содержание групп в слоях:

$$\begin{aligned} A_{st}^{*\uparrow}(i) &= A^\uparrow(i) \alpha_s(i) \alpha_t(i+1) \\ A_{st}^{*\downarrow}(i) &= A^\downarrow(i) \alpha_s(i) \alpha_t(i-1) \\ A_{st}^{*\leftrightarrow}(i) &= A^\leftrightarrow(i) \alpha_s(i) \alpha_t(i) \end{aligned} \quad (5A)$$

где  $A^\uparrow(i), A^\downarrow(i)$  – площадь поверхности слоя  $i$ , которая контактирует с верхним ( $i+1$ ) и нижним ( $i-1$ ) слоями,  $A^\leftrightarrow(i)$  – общая поверхность групповых контактов внутри слоя  $i$ ;

$$\alpha_s(i) = \frac{A_s(i)}{A(i)} = \frac{\sum_s q_{sk} N_k(i)}{\sum_{k,s} q_{sk} N_k(i)} - \text{доля поверхности групп } s \text{ в слое } i,$$

$$\eta_{st} = e^{-\omega_{st}/k_B T}.$$

Поскольку в атермическом растворе отсутствуют какие-либо взаимодействия между группами компонентов системы, в этом случае число микросостояний будет равно некоторому  $g^{comb}(\{N_k(i)\})$ , зависящему только от концентрации молекул.

Тогда поправочный множитель выражается следующим образом:

$$h(\{N_k(i)\}) = g^{comb}(\{N_k(i)\}) \prod_{s,t=1,\dots,NG; s \neq t} \frac{\frac{A_{st}^{*\uparrow}(i)}{2}_! \frac{A_{st}^{*\downarrow}(i)}{2}_! \frac{A_{st}^{*\leftrightarrow}(i)}{2}_! \frac{A_{ss}^{*\uparrow}(i)}{2}_! \frac{A_{ss}^{*\downarrow}(i)}{2}_! A_{ss}^{*\leftrightarrow}(i)!}{\binom{A_s(i)+A_t(i)}{2}_!} \quad (6A)$$



Подставим уравнения (4А) и (6А) в (2А):

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \sum_i \left[ -\ln g^{comb}(\{N_k(i)\}) - \ln \prod_{s,t=1,\dots,NG; s \neq t} \frac{A_{st}^{*\uparrow}(i)! A_{st}^{*\downarrow}(i)! A_{st}^{*\leftrightarrow}(i)! A_{ss}^{*\uparrow}(i)! A_{ss}^{*\downarrow}(i)! A_{ss}^{*\leftrightarrow}(i)!}{A_{st}^{\uparrow}(i)! A_{st}^{\downarrow}(i)! A_{st}^{\leftrightarrow}(i)! A_{ss}^{\uparrow}(i)! A_{ss}^{\downarrow}(i)! A_{ss}^{\leftrightarrow}(i)!} + \sum_{\substack{s,t \\ s \neq t}} \frac{\omega_{st} \frac{1}{2} (A_{st}^{\uparrow}(i) + A_{st}^{\downarrow}(i) + A_{st}^{\leftrightarrow}(i))}{k_B T} - f(\{N_k(i)\}) \right] \quad (7A)$$

## Приложение Б

### Вывод выражений, определяющих равновесный ориентационный профиль

Для вычисления производной  $\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial A_s^{\uparrow}(i)} \right)_{\{N_k(i)\}, \{A_v^{\downarrow}(i)\}, \{A_l^{\uparrow}(i)\}, l \neq s, NG}$  рассмотрим, какие

числа пар контактирующих групп зависят от  $A_s^{\uparrow}(i)$ . Имеются следующие уравнения связи для площадей (уравнения (19), (21.1), (21.2)):

$$A_s^{\uparrow}(i) + A_s^{\downarrow}(i) + A_s^{\leftrightarrow}(i) = A_s(i)$$

$$A^{\uparrow}(i) = \sum_s A_s^{\uparrow}(i)$$

$$A^{\downarrow}(i) = \sum_s A_s^{\downarrow}(i) \quad (1B)$$

Из этих уравнений следует наличие зависимых от  $A_s^{\uparrow}(i)$  величин:  $A_{NG}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{NG}^{\leftrightarrow}(i)$ ,  $A_s^{\leftrightarrow}(i)$ . Тогда, согласно уравнениям

$$A_{ss}^{\uparrow}(i) = A_s^{\uparrow}(i) - \sum_{t \neq s} A_{st}^{\uparrow}(i)$$

$$A_{ts}^{\uparrow}(i) = A_{st}^{\uparrow}(i) + A_s^{\downarrow}(i+1) - A_s^{\uparrow}(i) + \sum_{n \neq s,t} [A_{sn}^{\uparrow}(i) - A_{ns}^{\uparrow}(i)]$$

$$A_{ss}^{\leftrightarrow}(i) = \frac{1}{2} A_s^{\leftrightarrow}(i) + \frac{1}{2} \sum_{t \neq s} A_{st}^{\leftrightarrow}(i) \quad (2B)$$

в рамках данной задачи потенциально зависимыми могут быть числа пар  $A_{ss}^{\uparrow}(i)$  и  $A_{NG\ NG}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{NG_s}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{sNG}^{\uparrow}(i)$ , а также  $A_{ss}^{\leftrightarrow}(i)$  и  $A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i)$ .

Известно, что для всех наиболее вероятных чисел пар удовлетворяется условие (см. раздел 2.2):

$$\left(\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{St}^\uparrow(i)}\right) = 0 \quad \text{для } \forall t > s \quad (3Б)$$

Таким образом, для каждой группы  $s = 1, \dots, NG-1$  производные  $\frac{\partial A_{sNG}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = 0$ .

Величины остальные определим из уравнений (2Б):

$$\frac{\partial A_{NGs}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = -1$$

$$\frac{\partial A_{NGNG}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = \frac{\partial A_{NG}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} - \sum_{n \neq NG} \frac{\partial A_{NGn}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = \frac{\partial A_{NG}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} - \frac{\partial A_{NGs}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = -1 + 1 = 0 \quad (4Б)$$

Таким образом, искомую производную можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) &= \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{ss}^\uparrow(i)}\right) \left(\frac{\partial A_{ss}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{NGs}^\uparrow(i)}\right) \left(\frac{\partial A_{NGs}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{ss}^\leftrightarrow(i)}\right) \left(\frac{\partial A_{ss}^\leftrightarrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) + \\ &+ \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{NGNG}^\leftrightarrow(i)}\right) \left(\frac{\partial A_{NGNG}^\leftrightarrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) \end{aligned} \quad (5Б)$$

Значение производной свободной энергии  $\Delta F$  по числу пар нам уже знакомо по разделу 2.2. В направлении «вверх» и «вдоль» производные имеют вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{mn}^\uparrow(i)}\right) = k_B T \ln \frac{A_{mn}^\uparrow(i)}{2} + \omega_{mn}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{mm}^\leftrightarrow(i)}\right) = k_B T \ln A_{mm}^\leftrightarrow(i) \quad (6Б)$$

Таким образом, уравнение (5Б) после учета уравнений связи (1Б) и (2Б) преобразуется в выражение:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_s^\uparrow(i)}\right) = k_B T \ln \frac{A_{ss}^\uparrow(i)}{A_{NGs}^\uparrow(i)} - \omega_{NGs} - \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{A_{ss}^\leftrightarrow(i)}{A_{NGNG}^\leftrightarrow(i)} \quad (7Б)$$

Приравнивание производной (7Б) к нулю и учет уравнений (14), (16) приводит к следующему уравнению:

$$\frac{X_s^\uparrow(i) A_s^\uparrow(i)}{X_{NG}^\uparrow(i) A_{NG}^\uparrow(i)} = \frac{X_s^\leftrightarrow(i) A_s^\leftrightarrow(i)}{X_{NG}^\leftrightarrow(i) A_{NG}^\leftrightarrow(i)} \quad (8Б)$$

Аналогичное выражение можно получить для экстремума свободной энергии по ориентации  $A_s^\downarrow(i)$ :

$$\frac{X_s^\downarrow(i)A_s^\downarrow(i)}{X_{NG}^\downarrow(i)A_{NG}^\downarrow(i)} = \frac{X_s^\leftrightarrow(i)A_s^\leftrightarrow(i)}{X_{NG}^\leftrightarrow(i)A_{NG}^\leftrightarrow(i)} \quad (9Б)$$

В силу произвольности выбора группы  $NG$ , уравнение (7Б) можно записать через производную  $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{NG}^\uparrow(i)}\right)$  с зависимой группой  $s$  и приравнять к (7Б):

$$k_B T \ln \frac{A_{ss}^\uparrow(i)}{A_{NGs}^\uparrow(i)} - \omega_{NGs} - \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{A_{ss}^\leftrightarrow(i)}{A_{NG NG}^\leftrightarrow(i)} = k_B T \ln \frac{A_{NG NG}^\uparrow(i)}{A_{sNG}^\uparrow(i)} - \omega_{NGs} - \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{A_{NG NG}^\leftrightarrow(i)}{A_{ss}^\leftrightarrow(i)} \quad (10Б)$$

Из уравнения (10Б) следует соотношение:

$$\frac{A_{ss}^\uparrow(i)}{A_{NGs}^\uparrow(i)} \frac{A_{sNG}^\uparrow(i)}{A_{NG NG}^\uparrow(i)} = \frac{A_{ss}^\leftrightarrow(i)}{A_{NG NG}^\leftrightarrow(i)} \quad (11Б)$$

## Приложение В

### Вывод условия локального равновесия в неоднородной системе

Запишем выражение для производной (2б):

$$\frac{d\Delta F}{dN_k(i)} - \Delta\mu_k \frac{dN_k(i)}{dN_k(i)} - \Delta\mu_{sol} \frac{dN_{sol}(i)}{dN_k(i)} = 0 \quad (1В)$$

Преобразуем уравнение (1В) с использованием условия  $dN_{sol}(i) = -\frac{r_k}{r_{sol}} dN_k(i)$ :

$$\frac{d\Delta F}{dN_k(i)} = \Delta\mu_k - \Delta\mu_{sol} \frac{r_k}{r_{sol}} \quad (2В)$$

Из приведенных преобразований можно сделать вывод, что правая часть уравнения (2В) соответствует химическому потенциалу обмена сегмента  $k$  на сегмент/сегменты растворителя без изменения объема системы. Эта величина постоянна для любой точки пространства, следовательно, должна сохраняться и при переходе в однородную фазу:

$$\Delta\mu_k - \Delta\mu_{sol} \frac{r_k}{r_{sol}} = \frac{d\Delta F(hom)}{dN_k(hom)} \quad (3В)$$

Тогда:

$$\Delta\mu_k - \Delta\mu_{sol} \frac{r_k}{r_{sol}} = \frac{d\Delta F^{comb}(hom)}{dN_k(hom)} + \frac{d\Delta F^{res}(hom)}{dN_k(hom)} - \frac{df(\{N_k(hom)\})}{dN_k(hom)} \quad (4B)$$

Введем обозначения:  $\Delta\mu_k^{comb}(hom) = \frac{d\Delta F^{comb}(hom)}{dN_k(hom)}$ ,  $\Delta\mu_k^{res}(hom) = \frac{d\Delta F^{res}(hom)}{dN_k(hom)}$ .

Эти величины хорошо известны из работ [30], посвященных описанию объемно-однородных систем. В таком случае выражение (4B) примет следующий вид:

$$\Delta\mu_k - \Delta\mu_{sol} \frac{r_k}{r_{sol}} = \Delta\mu_k^{comb}(hom) + \Delta\mu_k^{res}(hom) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(hom) + \Delta\mu_{sol}^{res}(hom)\} \frac{r_k}{r_{sol}} - \frac{df(\{N_k(hom)\})}{dN_k(hom)} \quad (5B)$$

Запишем условие локального равновесия (2B) для слоя  $i$ :

$$\Delta\mu_k - \Delta\mu_{sol} \frac{r_k}{r_{sol}} = \Delta\mu_k^{comb}(i) + \Delta\mu_k^{res}(i) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(i) + \Delta\mu_{sol}^{res}(i)\} \frac{r_k}{r_{sol}} - \frac{df(\{N_k(i)\})}{dN_k(i)} \quad (6B)$$

Объединяя уравнения (5B) и (6B), получаем:

$$\Delta\mu_k^{comb}(i) + \Delta\mu_k^{res}(i) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(i) + \Delta\mu_{sol}^{res}(i)\} \frac{r_k}{r_{sol}} - \frac{df(\{N_k(i)\})}{dN_k(i)} = \Delta\mu_k^{comb}(hom) + \Delta\mu_k^{res}(hom) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(hom) + \Delta\mu_{sol}^{res}(hom)\} \frac{r_k}{r_{sol}} - \frac{df(\{N_k(hom)\})}{dN_k(hom)} \quad (7B)$$

Поскольку после взятия производных функций  $f(\{N_k(i)\})$  и  $f(\{N_k(hom)\})$  пропадает зависимость от числа частиц, выполняется равенство:  $\frac{df(\{N_k(i)\})}{dN_k(i)} = \frac{df(\{N_k(hom)\})}{dN_k(hom)}$ . Тогда условие на равновесный концентрационный профиль выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} & \Delta\mu_k^{comb}(i) + \Delta\mu_k^{res}(i) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(i) + \Delta\mu_{sol}^{res}(i)\} \frac{r_k}{r_{sol}} = \\ & = \Delta\mu_k^{comb}(hom) + \Delta\mu_k^{res}(hom) - \{\Delta\mu_{sol}^{comb}(hom) + \Delta\mu_{sol}^{res}(hom)\} \frac{r_k}{r_{sol}} \end{aligned} \quad (8B)$$

## Приложение Г

### Вывод выражения для остаточной части локального химического потенциала мономерных молекул

Из выражений (38) следует, что:

$$dA_s^\uparrow(i) = zm^\uparrow(i)Q_s^{k,sol}dN_k(i)$$

$$dA_s^\downarrow(i) = zm^\downarrow(i)Q_s^{k,sol}dN_k(i) \quad (1\Gamma)$$

Кроме того, уравнения (40) показывают, что ориентация «вверх» и «вниз» одной выбранной случайным образом группы NG в слое  $i$  зависит ориентаций остальных групп:

$$dA_{NG}^\uparrow(i) = d\sum_{s \neq NG} A_s^\uparrow(i)$$

$$dA_{NG}^\downarrow(i) = d\sum_{s \neq NG} A_s^\downarrow(i) \quad (2\Gamma)$$

С помощью приведенных уравнений определим необходимые для (42) производные. Для групп  $s = 1, \dots, NG-1$ :

$$\frac{\partial A_s^\uparrow(i)}{\partial N_k(i)} = zm^\uparrow(i)Q_s^{k,sol}, \quad \frac{\partial A_s^\downarrow(i)}{\partial N_k(i)} = zm^\downarrow(i)Q_s^{k,sol},$$

$$\frac{\partial A_s^\leftrightarrow(i)}{\partial N_k(i)} = \frac{\partial(A_s(i) - A_s^\uparrow(i) - A_s^\downarrow(i))}{z\partial N_k(i)} = Q_s^{k,sol} - m^\uparrow(i)Q_s^{k,sol} - m^\downarrow(i)Q_s^{k,sol} = l(i)Q_s^{k,sol} \quad (3\Gamma)$$

Для группы NG:

$$\frac{\partial A_{NG}^\uparrow(i)}{\partial N_k(i)} = -\frac{\partial \sum_{s \neq NG} A_s^\uparrow(i)}{\partial N_k(i)} = -zm^\uparrow(i)\sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol}, \quad \frac{\partial A_{NG}^\downarrow(i)}{\partial N_k(i)} = -zm^\downarrow(i)\sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol},$$

$$\frac{\partial A_{NG}^\leftrightarrow(i)}{\partial N_k(i)} = -zl(i)\sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol} \quad (4\Gamma)$$

Из приложения Б известно, что для каждой группы  $s = 1, \dots, NG-1$  существуют 3 типа пар, зависящих от изменения площади  $A_s^\uparrow(i)$ :  $A_{ss}^\uparrow(i)$ ,  $A_{NG\ NG}^\uparrow(i)$ ,  $A_{NGs}^\uparrow(i)$ . Производные, определяемые уравнениями (2Б):

$$\frac{\partial A_{NGs}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = -1, \quad \frac{\partial A_{NG\ NG}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = 0, \quad \frac{\partial A_{ss}^\uparrow(i)}{\partial A_s^\uparrow(i)} = 1 \quad (5\Gamma)$$

Аналогично для направления «вниз» имеем:

$$\left(\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{st}^\uparrow(i-1)}\right) = \left(\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{ts}^\downarrow(i)}\right) = 0 \quad \text{для } \forall t > s \quad (6\Gamma)$$

Используем уравнения связи (7), (8) для пар  $A_{SS}^\uparrow(i-1)$ ,  $A_{NG\ NG}^\uparrow(i-1)$ ,  $A_{NGs}^\uparrow(i-1)$  и найдем производные с учетом инвариантности чисел пар относительно одновременной перестановки направления и индексов групп  $A_{NGs}^\uparrow(i-1) = A_{sNG}^\downarrow(i)$ :

$$A_{NGs}^\uparrow(i-1) = A_{sNG}^\uparrow(i-1) + A_s^\downarrow(i) - A_s^\uparrow(i-1) + \sum_{n \neq s, NG} [A_{sn}^\uparrow(i-1) - A_{ns}^\uparrow(i-1)]$$

$$\frac{\partial A_{sNG}^\downarrow(i)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = \frac{\partial A_{NGs}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = 1$$

$$\frac{\partial A_{NG\ NG}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = \frac{\partial A_{NG}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} - \sum_{n \neq NG} \frac{\partial A_{NGn}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = \frac{\partial A_{NG}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} - \frac{\partial A_{sNG}^\downarrow(i)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = -1$$

$$\frac{\partial A_{SS}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = \frac{\partial A_s^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} - \sum_{n \neq s} \frac{\partial A_{sn}^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = \frac{\partial A_s^\uparrow(i-1)}{\partial A_s^\downarrow(i)} - \frac{\partial A_{NGs}^\downarrow(i)}{\partial A_s^\downarrow(i)} = 0 \quad (7\Gamma)$$

Для латерального направления уравнения связи (8) отсутствуют, поэтому зависимыми переменными являются пары  $A_{SS}^\leftrightarrow(i)$  и  $A_{NG\ NG}^\leftrightarrow(i)$ :

$$\frac{\partial A_{SS}^\leftrightarrow(i)}{\partial A_s^\leftrightarrow(i)} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\partial A_{NG\ NG}^\leftrightarrow(i)}{\partial A_s^\leftrightarrow(i)} = -\frac{1}{2} \quad (8\Gamma)$$

Для пар, отвечающих атермическому раствору, уравнения связи имеют аналогичный вид, следовательно, производные имеют те же значения.

Подставим полученные производные в уравнение (31):

$$\left(\frac{d\Delta F^{res}}{dN_k(i)}\right) = z k_B T \sum_{s \neq NG} Q_s^{k, sol} \left\{ m^\uparrow(i) \ln \frac{A_{SS}^\uparrow(i)}{A_{NGs}^\uparrow(i)} + m^\downarrow(i) \ln \frac{A_{sNG}^\downarrow(i)}{A_{NG\ NG}^\downarrow(i-1)} + l(i) \ln \frac{\sqrt{A_{SS}^\leftrightarrow(i)}}{\sqrt{A_{NG\ NG}^\leftrightarrow(i)}} \right\} - f(*) \quad (9\Gamma)$$

где  $f(*) = -\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial N_k(i)}$  - часть уравнения, включающая зависимость от чисел пар в атермическом растворе:

$$f(*) = z k_B T \sum_{s \neq NG} Q_s^{k, sol} \left\{ m^\uparrow(i) \ln \frac{A_{SS}^{\uparrow*}(i)}{A_{NGs}^{\uparrow*}(i)} + m^\downarrow(i) \ln \frac{A_{sNG}^{\downarrow*}(i)}{A_{NG\ NG}^{\downarrow*}(i-1)} + l(i) \ln \frac{\sqrt{A_{SS}^{\leftrightarrow*}(i)}}{\sqrt{A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow*}(i)}} \right\} \quad (10\Gamma)$$

Выражение (10Г) для  $f(*)$  можно упростить следующим образом:

$$f(*) = zk_B T \sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol} \left\{ m^\uparrow(i) \ln \frac{\alpha_s(i)}{\alpha_{NG}(i)} + m^\downarrow(i) \ln \frac{\alpha_s(i)}{\alpha_{NG}(i)} + l(i) \ln \frac{\alpha_s(i)}{\alpha_{NG}(i)} \right\} =$$

$$zkT \sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol} \ln \frac{\alpha_s(i)}{\alpha_{NG}(i)} \quad (11\Gamma)$$

Подставим  $f(*)$ :

$$\left( \frac{d\Delta F^{res}}{dN_k(i)} \right) = zk_B T \sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol} \left\{ m^\uparrow(i) \ln \frac{X_s^\uparrow(i) \alpha_s^\uparrow(i)}{X_{NG}^\uparrow(i) \alpha_{NG}^\uparrow(i)} + m^\downarrow(i) \ln \frac{X_s^\downarrow(i) \alpha_s^\downarrow(i)}{X_{NG}^\downarrow(i) \alpha_{NG}^\downarrow(i)} + \right.$$

$$\left. + l(i) \ln \frac{X_s^\leftrightarrow(i) \alpha_s^\leftrightarrow(i)}{X_{NG}^\leftrightarrow(i) \alpha_{NG}^\leftrightarrow(i)} - \ln \frac{\alpha_s(i)}{\alpha_{NG}(i)} \right\} \quad (12\Gamma)$$

Так как  $\sum_{s \neq NG} Q_s^{k,sol} = Q_{NG}^{k,sol}$ , внесем слагаемые с индексом NG под знак суммы и получим окончательный вариант производной:

$$\left( \frac{d\Delta F^{res}}{dN_k(i)} \right) = zk_B T \sum_s Q_s^{k,sol} \left\{ m^\uparrow(i) \ln X_s^\uparrow(i) \alpha_s^\uparrow(i) + m^\downarrow(i) \ln X_s^\downarrow(i) \alpha_s^\downarrow(i) + \right.$$

$$\left. + l(i) \ln X_s^\leftrightarrow(i) \alpha_s^\leftrightarrow(i) - \ln \alpha_s(i) \right\} \quad (13\Gamma)$$

## Приложение Д

### Сравнение локального условия равновесия с выражением, полученным в теории Н. А. Смирновой

Условие термодинамического равновесия для двухкомпонентной системы мономеров А+В с плоской границей раздела между раствором и твердой поверхностью в работах Н. А. Смирновой ([32], уравнение 48) для произвольного слоя  $p$ , не контактирующего с твердой поверхностью, имеет следующий вид:

$$(z-1) \ln \frac{x}{1-x} - \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \ln X_i + \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \ln X_i - (z-1) \ln \frac{x(p)}{1-x(p)} + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \ln X_i^{pp} -$$

$$\sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \ln X_i^{pp} + mz \left\{ 2 \ln \frac{X_n^{pp}}{X_{n_A}^{pp}} - \ln \frac{X_n^{pp-1}}{X_{n_A}^{pp-1}} - \ln \frac{X_n^{pp+1}}{X_{n_A}^{pp+1}} \right\} = 0 \quad (1Д)$$

где  $z$  – координационное число квазирешетки,

$x(p)$  – мольная доля компонента А в слое  $p$ ,

$x \equiv x_A(\text{hom})$  - мольная доля компонента А в однородной фазе,

$Q_i^A \equiv zq_{iA}$  – площадь поверхности группы  $i$  на компоненте  $A$ ,

$m \equiv m^\downarrow(i) = m^\uparrow(i)$ ,  $l \equiv l(i)$  – параметры решетки плоской геометрии.

Квазихимические переменные соотносятся с введенными нами как:

$$X_i^{pp} \equiv X_i^{\leftrightarrow}(p)\alpha_i^{\leftrightarrow}(p)$$

$$X_i^{pp-1} \equiv X_i^\downarrow(p)\alpha_i^\downarrow(p)$$

$$X_i^{pp+1} \equiv X_i^\uparrow(p)\alpha_i^\uparrow(p)$$

$$X_i \equiv X_i(hom)\alpha_i(hom) \quad (2Д)$$

Поскольку данные формулы представлены для компонентов одинакового размера,  $q_A = q_B = 1$ :

$$\sum_{i \in A}^{n_A} Q_i^A = \sum_{i \in B}^n Q_i^B = z \quad (3Д)$$

$$\alpha_i(hom) = \frac{q_{iA}x_A(hom)}{q_{iA}x_A(hom) + q_{iB}x_B(hom)} = q_{iA}x_A(hom) \quad (4Д)$$

В уравнении (1Д) перенесем слагаемые, относящиеся к однородной фазе, в правую часть и заменим  $z$  на суммы (согласно (3Д)):

$$\begin{aligned} & \ln \frac{x(p)}{1-x(p)} + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \left[ \ln \frac{X_i^{pp}}{x(p)} - 2m \ln X_{n_A}^{pp} + m \ln X_{n_A}^{pp-1} + m \ln X_{n_A}^{pp+1} \right] - \\ & - \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \left[ \ln \frac{X_i^{pp}}{1-x(p)} - 2m \ln X_n^{pp} + m \ln X_n^{pp-1} + m \ln X_n^{pp+1} \right] = \ln \frac{x}{1-x} + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \ln \frac{X_i}{x} - \\ & - \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \ln \frac{X_i}{1-x} \end{aligned} \quad (5Д)$$

В своем уравнении (1Д) Н. А. Смирнова учитывала выполнение соотношений, отвечающих ориентационному профилю (уравнения 45 в статье [32]):

$$\frac{X_i^{pp}}{X_{n_A}^{pp}} = \frac{X_i^{pp-1}}{X_{n_A}^{pp-1}}, \frac{X_i^{pp}}{X_n^{pp}} = \frac{X_i^{pp-1}}{X_n^{pp-1}}, \frac{X_i^{pp}}{X_{n_A}^{pp}} = \frac{X_i^{pp+1}}{X_{n_A}^{pp+1}}, \frac{X_i^{pp}}{X_n^{pp}} = \frac{X_i^{pp+1}}{X_n^{pp+1}} \quad (6Д)$$

В рамках нашей работы эти соотношения не учитываются при выводе условия термодинамического равновесия, поэтому в (5Д) выразим величины  $X_{n_A}^{pp-1}$ ,  $X_n^{pp-1}$ ,  $X_{n_A}^{pp+1}$ ,  $X_n^{pp+1}$  через соотношения (6Д):



$$\begin{aligned}
& \ln \frac{x(p)}{1-x(p)} + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \left[ \ln \frac{X_i^{pp}}{x(p)} - 2m \ln X_i^{pp} + m \ln X_i^{pp-1} + m \ln X_i^{pp+1} \right] - \\
& - \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \left[ \ln \frac{X_i^{pp}}{1-x(p)} - 2m \ln X_i^{pp} + m \ln X_i^{pp-1} + m \ln X_i^{pp+1} \right] = \ln \frac{x}{1-x} + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \ln \frac{X_i}{x} - \\
& - \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \ln \frac{X_i}{1-x} \quad (7Д)
\end{aligned}$$

Учтем, что для плоской симметрии  $2m + l = 1$ . Следовательно:  $1 - 2m = l$ :

$$\begin{aligned}
& \ln \frac{x(p)}{1-x(p)} + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \left[ -\ln x(p) + l \cdot \ln X_i^{pp} + m \ln X_i^{pp-1} + m \ln X_i^{pp+1} \right] - \\
& - \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \left[ -\ln[1-x(p)] + l \cdot \ln X_i^{pp} + m \ln X_i^{pp-1} + m \ln X_i^{pp+1} \right] = \ln \frac{x}{1-x} + \\
& + \sum_{i=1}^{n_A} Q_i^A \ln \frac{X_i}{x} - \sum_{i=n_A+1}^n Q_i^B \ln \frac{X_i}{1-x} \quad (8Д)
\end{aligned}$$

Подставим переменные (2Д), используемые в настоящей работе, и учтем (4Д):

$$\begin{aligned}
& \ln \frac{x_A(p)}{x_B(p)} + z \sum_{i \in A} q_{iA} \{ l \cdot \ln [X_i^{\leftrightarrow}(p) \alpha_i^{\leftrightarrow}(p)] + m \ln [X_i^{\downarrow}(p) \alpha_i^{\downarrow}(p)] + m \ln [X_i^{\uparrow}(p) \alpha_i^{\uparrow}(p)] - \\
& - \ln \alpha_i(p) \} - z \sum_{i \in B} q_{iB} \{ l \cdot \ln [X_i^{\leftrightarrow}(p) \alpha_i^{\leftrightarrow}(p)] + m \ln [X_i^{\downarrow}(p) \alpha_i^{\downarrow}(p)] + m \ln [X_i^{\uparrow}(p) \alpha_i^{\uparrow}(p)] - \\
& - \ln \alpha_i(p) \} = \ln \frac{x_A(hom)}{x_B(hom)} + z \sum_i Q_i^{A,B} \ln X_i(hom) \quad (9Д)
\end{aligned}$$

Введя переменную  $Q_i^{A,B} = q_{iA} - q_{iB}$ , получаем:

$$\begin{aligned}
& \ln \frac{x_A(p)}{x_B(p)} + z \sum_i Q_i^{A,B} \{ l \cdot \ln [X_i^{\leftrightarrow}(p) \alpha_i^{\leftrightarrow}(p)] + m \ln [X_i^{\downarrow}(p) \alpha_i^{\downarrow}(p)] + m \ln [X_i^{\uparrow}(p) \alpha_i^{\uparrow}(p)] - \\
& - \ln \alpha_i(p) \} = \ln \frac{x_A(hom)}{x_B(hom)} + z \sum_i Q_i^{A,B} \ln X_i(hom) \quad (10Д)
\end{aligned}$$

Нетрудно видеть, что уравнение (10Д) совпадает с уравнением равновесия (45), записанного для плоского слоя  $p$ :  $m^{\uparrow}(p) = m^{\downarrow}(p) = m$ .

## Приложение Е

### Вывод соотношения, определяющего равновесную ориентацию химической связи

Определим условие для равновесной ориентации химической связи между сегментами  $\alpha$  и  $\alpha + 1$  молекулы-цепи в направлении «вверх» относительно слоя  $i$ :

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)}\right)_{\{A_{\beta \rightarrow \beta+1}^{\uparrow}(i)\}_{\forall \beta \neq \alpha}, \{A_{\gamma \rightarrow \gamma+1}^{\uparrow}(p)\}_{\forall \gamma, \forall p \neq i}} = 0 \quad (1E)$$

Изменение зависимых переменных от  $dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)$  получим из выражений (66), (74):

$$\begin{aligned} dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) &= d\left(A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}(i) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)\right) = -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ dA_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\leftrightarrow}(i) &= dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) = -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) &= d\left(\sum_{p=1, i} N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p)\right) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) = dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) &= -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) = -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \end{aligned} \quad (2E)$$

Как и в случае с нехимическими функциональными группами, зависимыми также будут переменные с произвольно выбранной группой NG  $A_{NG}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{NG}^{\leftrightarrow}(i)$ ,  $A_{NG}^{\downarrow}(i+1)$ ,  $A_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)$ . В уравнения (2Г) Приложения Г включается сумма по всем химическим связям  $\alpha$ . Для ориентации «вверх»:

$$\begin{aligned} A_{NG}^{\uparrow}(i) &= A^{\uparrow}(i) - \sum_{s \neq NG} A_s^{\uparrow}(i) - \sum_{\alpha} [A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\uparrow}(i)] = A^{\uparrow}(i) - \sum_{s \neq NG} A_s^{\uparrow}(i) - \\ &\sum_{\alpha} [A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)] \end{aligned} \quad (3E)$$

Аналогичные выражения можно получить для  $A_{NG}^{\leftrightarrow}(i)$  и  $A_{NG}^{\downarrow}(i)$ .

Уравнения (65) представляют равенства:  $A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\uparrow}(i) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)$ ,  $A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\leftrightarrow}(i+1) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)$ ,  $A_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\leftrightarrow}(i) = A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)$ . Отсюда получаем:

$$\begin{aligned} dA_{NG}^{\uparrow}(i) &= d\left(A^{\uparrow}(i) - \sum_{s \neq NG} A_s^{\uparrow}(i)\right) = -dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) - dA_{\alpha+1 \rightarrow \alpha}^{\uparrow}(i) \\ dA_{NG}^{\uparrow}(i) &= -2dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ dA_{NG}^{\leftrightarrow}(i) &= -2dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) = 2dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ dA_{NG}^{\downarrow}(i+1) &= dA_{NG}^{\uparrow}(i) = -2dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \\ dA_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1) &= d\left(A_{NG}(i+1) - A_{NG}^{\downarrow}(i+1) - A_{NG}^{\uparrow}(i+1)\right) = -dA_{NG}^{\downarrow}(i+1) \\ dA_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1) &= 2dA_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \end{aligned} \quad (4E)$$

Для связанных между собой химических групп величина площади пар совпадает с площадью контакта химической группы на одном из сегментов в данном направлении (уравнения (64)):

$$A_{\alpha\alpha+1}^{\uparrow}(i) = A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i) = A^{\uparrow}(i)\alpha_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i)$$

$$A_{\alpha\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) = A_{\alpha+1\alpha}^{\leftrightarrow}(i) = \frac{1}{2}A^{\leftrightarrow}(i)\alpha_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) = \frac{1}{2}A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \quad (5E)$$

Связь площадей группы  $NG$  с числом пар  $A_{NG\ NG}^{\uparrow}(i)$ ,  $A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i)$ ,  $A_{NG\ NG}^{\downarrow}(i+1)$ ,  $A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i+1)$  уже известна из уравнений (2Б).

Таким образом, выражение для производной принимает вид:

$$\frac{\partial \Delta F}{k_B T \partial A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i)} = \ln \frac{A_{\alpha\alpha+1}^{\uparrow}(i)}{2} + \ln \frac{A_{\alpha\alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}{2} - 2 \ln \frac{A_{NG\ NG}^{\uparrow}(i)}{2} - \frac{1}{2} \ln A_{\alpha\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) - \frac{1}{2} \ln A_{\alpha+1\alpha}^{\leftrightarrow}(i) -$$

$$- \frac{1}{2} \ln A_{\alpha\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) - \frac{1}{2} \ln A_{\alpha+1\alpha}^{\leftrightarrow}(i+1) + \frac{1}{2} 2 \ln A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i) + \frac{1}{2} 2 \ln A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i+1) \quad (6E)$$

Итоговое соотношение, которое выполняется в случае равновесного набора значений  $\{A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i)\}$ :

$$\frac{\sqrt{\alpha_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i)} \sqrt{\alpha_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}}{X_{NG}^{\downarrow}(i+1) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i+1) X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i)} = \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)} \sqrt{\alpha_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)}}{X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)} \quad (7E)$$

где  $\alpha = 1, \dots, N_{chem}$ .

## Приложение Ж

### Вывод вклада химических связей в условие локального равновесия

Вычислим значение производной из уравнения (81):

$$\Delta \mu_{\alpha}^{res\ chem}(i) = \left[ \left( \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i)} \right) \frac{dA_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\uparrow}(i)}{dN_{\alpha}(i)} + \left( \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\downarrow}(i)} \right) \frac{dA_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\downarrow}(i)}{dN_{\alpha}(i)} + \right.$$

$$\left. + \left( \frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial A_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)} \right) \frac{dA_{\alpha\rightarrow\alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}{dN_{\alpha}(i)} \right] - f_{\alpha}(\ast) \quad (1Ж)$$

Слагаемое  $f_{\alpha}(\ast) = -\frac{\partial \Delta F^{res}}{\partial N_{\alpha}(i)}$  отражает зависимость от изменения  $N_{\alpha}(i)$  площадей пар с химической группой сегмента  $\alpha$  в атермическом растворе. Поскольку в такой

системе энергия взаимодействия равна нулю для любых групп, в том числе и химических, для участка  $\alpha$  выражение имеет тот же вид, что и величина  $f(*)$ , которая была представлена в Приложении Г (уравнение (10Г)) в виде суммы по всем группам, кроме NG:

$$f_{\alpha}(*) = z k_B T Q_{chem \alpha}^{k,sol} \left\{ m^{\uparrow}(i) \ln \frac{A_{\alpha\alpha}^{\uparrow*}(i)}{A_{NG\alpha}^{\uparrow*}} + m^{\downarrow}(i) \ln \frac{A_{\alpha NG}^{\downarrow*}(i)}{A_{NG NG}^{\uparrow*}(i-1)} + l(i) \ln \frac{\sqrt{A_{\alpha\alpha}^{\leftrightarrow*}(i)}}{\sqrt{A_{NG NG}^{\leftrightarrow*}(i)}} \right\}$$

$$= k_B T \ln \frac{\alpha_{chem \alpha}(i)}{\alpha_{NG}(i)} \quad (2Ж)$$

где  $\alpha_{chem \alpha}(i)$  – локальная доля поверхности, занимаемая одной химической группой на сегментах  $\alpha$  в слое  $i$ .

Полагаем, что замена сегмента  $\alpha$  на растворитель приводит к такому же изменению ориентаций химической групп, как и для нехимических участков, согласно геометрическим параметрам квазирешетки:

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)}{\partial N_{\alpha}(i)} = z m^{\uparrow}(i) Q_{chem \alpha}^{k,sol} = z m^{\uparrow}(i) \left( \frac{1}{z} - 0 \right) = m^{\uparrow}(i)$$

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)}{\partial N_{\alpha}(i)} = m^{\downarrow}(i)$$

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}{\partial N_{\alpha}(i)} = l(i) \quad (3Ж)$$

Переменные, относящиеся к слою  $(i + 1)$ , изменяются следующим образом:

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = \frac{\partial}{\partial N_{\alpha}(i)} \left( \sum_{p=1, i} (N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p)) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \right) = -1 + m^{\uparrow}(i)$$

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = \frac{\partial}{\partial N_{\alpha}(i)} \left( A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}(i+1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) - A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i+1) \right) =$$

$$= - \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = 1 - m^{\uparrow}(i)$$

$$\frac{\partial A_{NG}^{\downarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = \frac{\partial A_{NG}^{\uparrow}(i)}{\partial N_{\alpha}(i)} = - \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i)}{\partial N_{\alpha}(i)} - \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = -2m^{\uparrow}(i) + 1$$

$$\frac{\partial A_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = -2 \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = 2m^{\uparrow}(i) - 2 \quad (4Ж)$$

Для слоев  $p = i + 2, \dots, NL$ , где  $NL$  – слой, находящийся внутри однородной фазы *hom*:

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = -1, \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = 1, \frac{\partial A_{NG}^{\downarrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = 1, \frac{\partial A_{NG}^{\leftrightarrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = -2 \quad (5Ж)$$

Производная для переменных, относящиеся к слою  $(i - 1)$ :

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i-1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = \frac{\partial}{\partial N_{\alpha}(i)} \left( -\sum_{p=1, i-1} (N_{\alpha+1}(p) - N_{\alpha}(p)) + A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) \right) = \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i)}{\partial N_{\alpha}(i)} = m^{\downarrow}(i)$$

$$\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = -\frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i-1)}{\partial N_{\alpha}(i)} = -m^{\downarrow}(i) \quad (6Ж)$$

$$\text{Для слоев } p = 1, \dots, i - 2: \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = \frac{\partial A_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p)}{\partial N_{\alpha}(i)} = 0.$$

Подставим производные (2Ж)-(5Ж) в выражение (1Ж):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_{\alpha}^{res\ chem}(i)}{k_B T} &= m^{\uparrow}(i) \left\{ \ln \left[ \frac{A_{\alpha \alpha+1}^{\uparrow}(i) A_{\alpha \alpha+1}^{\downarrow}(i+1)}{A_{NG\ NG}^{\uparrow}(i)^2} \right] + \ln \left[ \frac{A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i+1)}{\sqrt{A_{\alpha \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1)} \sqrt{A_{\alpha+1 \alpha}^{\leftrightarrow}(i+1)}} \right] \right\} + \\ &+ m^{\downarrow}(i) \left\{ \ln \left[ \frac{A_{\alpha \alpha+1}^{\downarrow}(i) A_{\alpha \alpha+1}^{\uparrow}(i-1)}{A_{NG\ NG}^{\downarrow}(i)^2} \right] + \ln \left[ \frac{A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i-1)}{\sqrt{A_{\alpha \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1)} \sqrt{A_{\alpha+1 \alpha}^{\leftrightarrow}(i-1)}} \right] \right\} + \\ &+ l(i) \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{A_{\alpha \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)} \sqrt{A_{\alpha+1 \alpha}^{\leftrightarrow}(i)}}{A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(i)} \right] \right\} - \ln \frac{\alpha_{chem\ \alpha}(i)}{\alpha_{NG}(i)} + \sum_{p=i+1, NL} \ln \frac{A_{NG\ NG}^{\downarrow}(p) \sqrt{A_{\alpha \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p)} \sqrt{A_{\alpha+1 \alpha}^{\leftrightarrow}(p)}}{A_{\alpha \alpha+1}^{\downarrow}(p) A_{NG\ NG}^{\leftrightarrow}(p)} \end{aligned} \quad (7Ж)$$

Если подставить соотношения для площадей пар и убрать слагаемые  $m^{\uparrow}(i) \ln \frac{1}{X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i)}$ ,  $m^{\downarrow}(i) \ln \frac{1}{X_{NG}^{\downarrow}(i) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i)}$ ,  $l(i) \ln \frac{1}{X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i)}$  и  $-\ln \frac{1}{\alpha_{NG}(i)}$  в остаточную часть, как это было сделано в Приложении Г с нехимическими группами, выражение (7Ж) преобразуется:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_{\alpha}^{res\ chem}(i)}{k_B T} &= m^{\uparrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i) X_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2} \right] + \\ &+ m^{\downarrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i-1) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1) X_{NG}^{\downarrow}(i) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2} \right] + l(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}{X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i)} \right] - \ln \alpha_{chem\ \alpha}(i) + \\ &+ \sum_{p=i+1, NL} \ln \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p) X_{NG}^{\uparrow}(p-1) \alpha_{NG}^{\uparrow}(p-1) X_{NG}^{\downarrow}(p) \alpha_{NG}^{\downarrow}(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(p) X_{NG}^{\leftrightarrow}(p)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(p)^2} \end{aligned} \quad (8Ж)$$

Подставим  $l(i) = 1 - m^{\uparrow}(i) - m^{\downarrow}(i)$  в (8Ж):

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta\mu_{\alpha}^{res\ chem}(i)}{k_B T} &= m^{\uparrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i) X_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2} \right] + \\
&+ m^{\downarrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1) X_{NG}^{\downarrow}(i) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2} \right] + \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}{X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i)} \right] - \\
&- \ln \alpha_{chem\ \alpha}(i) + \sum_{p=i+1, NL} \ln \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p) X_{NG}^{\uparrow}(p-1) \alpha_{NG}^{\uparrow}(p-1) X_{NG}^{\downarrow}(p) \alpha_{NG}^{\downarrow}(p)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(p) X_{NG}^{\leftrightarrow}(p)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(p)^2} \quad (9Ж)
\end{aligned}$$

Преобразуем сумму, добавив в нее слагаемое со слоем  $i$ , и введем обозначения  $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i)$  и  $W_{\alpha}(i \rightarrow hom)$  в (9Ж):

$$\frac{\Delta\mu_{\alpha}^{res\ chem}(i)}{k_B T} = \frac{\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i)}{k_B T} + W_{\alpha}(i \rightarrow hom) \quad (10Ж)$$

$$\begin{aligned}
\text{где } \frac{\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{bond}(i)}{k_B T} &= m^{\uparrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i+1) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i+1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i+1) X_{NG}^{\uparrow}(i) \alpha_{NG}^{\uparrow}(i) X_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2 \alpha_{NG}^{\downarrow}(i+1)^2} \right] + \\
&+ m^{\downarrow}(i) \ln \left[ \frac{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\uparrow}(i-1) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i) X_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(i-1)^2}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i) \alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i-1) X_{NG}^{\downarrow}(i) \alpha_{NG}^{\downarrow}(i) X_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2 \alpha_{NG}^{\uparrow}(i-1)^2} \right] + \ln \left[ \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(i)}}{\alpha_{chem\ \alpha}(i)} \right],
\end{aligned}$$

$$W_{\alpha}(i \rightarrow hom) = \sum_{p=i, NL} \ln \frac{\sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p)} \sqrt{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\leftrightarrow}(p+1)} X_{NG}^{\uparrow}(p) \alpha_{NG}^{\uparrow}(p) X_{NG}^{\downarrow}(p+1) \alpha_{NG}^{\downarrow}(p+1)}{\alpha_{\alpha \rightarrow \alpha+1}^{\downarrow}(p+1) X_{NG}^{\leftrightarrow}(p) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(p) X_{NG}^{\leftrightarrow}(p+1) \alpha_{NG}^{\leftrightarrow}(p+1)}.$$

### Приложение 3

#### Вычислительный алгоритм для проведения расчетов

На рис. 13 представлена блок-схема вычислительного алгоритма, реализованного в программном обеспечении для проведения расчетов на основе сформулированной теории.

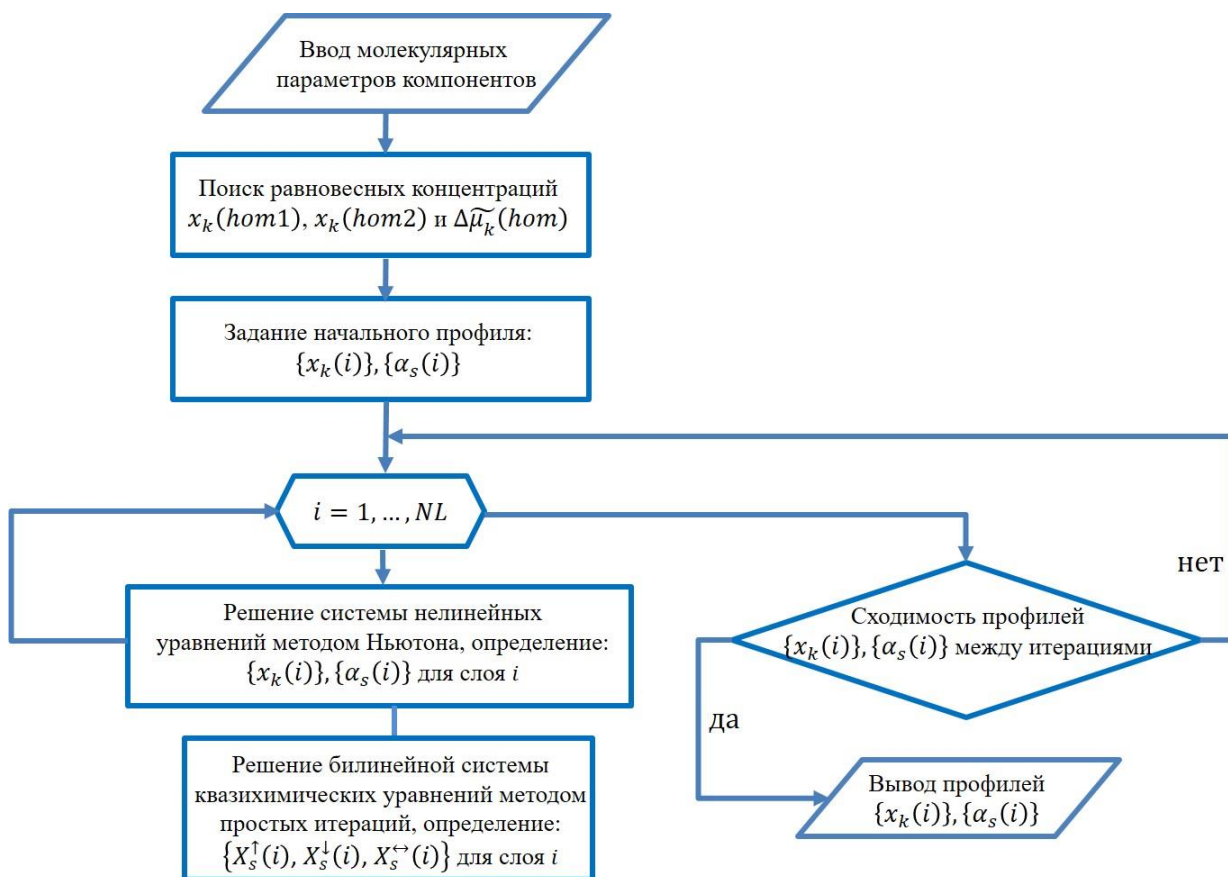


Рис. 13. Блок-схема вычислительного алгоритма.