

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШМОТОЛОХА Володимир Ігорович

УДК 538.9, 536.71, 544.015.4, 544.77, 544.774

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВУ ПОВЕДІНКУ АНІЗОТРОПНИХ ПЛИНІВ

01.04.24 — фізика колоїдних систем

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. І. Шмотолоха

Науковий керівник Головка Мирослав Федорович, член-кореспондент НАН
України, доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2020

АНОТАЦІЯ

Шмотолоха В. І Вплив пористих середовищ на термодинамічні властивості та фазову поведінку анізотропних плинів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.24 «Фізика колоїдних систем» (104 — Фізика та астрономія). — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2020.

Дисертація присвячена розвитку теоретичних підходів до опису термодинамічних властивостей анізотропних плинів та дослідженню їхньої фазової поведінки в об'ємі та у неупорядкованому пористому середовищі.

Розглянуто декілька моделей анізотропних плинів (опуклі неферичні частинки, сфероциліндричні частинки) у неупорядкованому пористому середовищі. Зокрема, значну увагу приділено анізотропним сфероциліндричним плинам в неупорядкованих пористих середовищах. Для опису термодинамічних властивостей таких плинів в неупорядкованих пористих матрицях отримано відповідні аналітичні вирази на основі теорії масштабної частинки (ТМЧ), яка була узагальнена на анізотропні плини. Показано, що результати узагальненої теорії є у доброму якісному і кількісному узгодженні із даними комп'ютерного моделювання. ТМЧ для анізотропних плинів в неупорядкованій матриці була використана в якості системи відліку в рамках теорії збурень з метою вивчення фазових переходів газ-рідина-нематик і газ-нематик¹-нематик². Було представлено вдосконалену версію узагальненого рівняння Ван дер Ваальса для анізотропних плинів у неупорядкованих пористих матрицях. Досліджено вплив неупорядкованого пористого середовища на фазову поведінку цих плинів. Показано, що зменшення пористості пористого середовища спричинює пониження критичної температури та критичної густини, а також приводить до звуження області співіснування газ-рідина на фазовій діаграмі. Показано вплив пористості пористого середовища на ізотропно-нематичне та нематично-нематичне співіснування і виявлено, що пористе середо-

вище може розширити ізотропно-нематичний фазовий перехід таким чином, що фазовий перехід газ-рідина зникає.

Як перший крок, було узагальнено теорію масштабної частинки на випадок несферичних опуклих частинок у неупорядкованому пористому середовищі. Для такої моделі було досліджено вплив несферичності частинок плин у пористості пористого середовища на термодинамічні властивості такої системи. Далі було розглянуто вплив притягання на моделі у неупорядкованому пористому середовищі. Було узагальнено вплив притягання на анізотропний несферичний плин. Було перевірено отримані результати з наявними результатами комп'ютерного моделювання для фазової поведінки твердосферного плин у матрицях різних розмірів.

Було представлено розробку теорії для опису анізотропних молекулярних плин з анізотрією частинок, молекули яких характеризуються короткодіючою відштовхувальною взаємодією. Було запропоновано узагальнення рівняння на анізотропні плин у пористих середовищах, яке базується на рівнянні стану твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованому пористому середовищі, отриманому в рамках теорії масштабної частинки. На основі отриманого рівняння ми проводимо дослідження ізотропно-нематичної фазової поведінки молекулярних систем в залежності від анізотрії молекул та пористості пористого середовища. Показано, що пористе середовище приводить до пониження густини ізотропно-нематичного фазового переходу. Спостережено, що точність SPT2b1 зменшується із зменшенням довжини сфероциліндричних частинок. Було запропоновано покращення теорії SPT2b1 і з цією метою розроблено два різні підходи. Перший з них - так званий підхід SPT2b1-КС-ПЛ, який включає два виправлення. Перше - корекція Карнахана-Старлінга (КС), яка покращує характеристику термодинамічних властивостей SPT при більш високій густині плин. Друге Парсонса-Лі (ПЛ) коректує опис орієнтаційного упорядкування в плин твердих сфероциліндрів при високій густині плин. Фазова діаграма плин твердих сфероциліндрів у неупорядкованому пористому середовищі розраховується двома різними способами. Один з них пов'язаний з біфуркаційним аналізом розв'язку нелінійного інтегрального рівняння для одностинкової функції розподілу, отриманої з мініміза-

ції вільної енергії. Другий спосіб базується на умові термодинамічної рівноваги.

У дисертаційній роботі узагальнено та застосовано схему чисельного розрахунку, яка була запропонована Дж. Герцвільд з співавторами для обчислення унарної функції в об'ємі в системах з анізотрією частинок і анізотропією притягальної взаємодії дана схема була узагальнена на наявність неупорядкованого пористого середовища. Розраховані фазові діаграми показали, що критичні параметри нематогенного плин у залежать від пористості матриці, що повторює ефект, який є у простих твердосферичних плинах.

Наостанок, використовуючи ТМЧ для опису системи відліку, було узагальнено рівняння Ван дер Ваальса та досліджено фазову поведінку сфероциліндричних молекулярних плин у неупорядкованому пористому середовищі. Досліджено вплив видовженості сфероциліндричних частинок на ізотропно-нематичне співіснування та показано, що збільшення видовженості частинок плин твердих сфероциліндрів приводить до появи нематично-нематичного фазового переходу. Проведено порівняння запропонованої моделі і отриманої в її рамках фазової діаграми з фазовими діаграмами, отриманими для розчинів поліпептидів полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді (ДМФА). Для цього було підібрано залежні від температури функції для видовженості і глибини анізотропної потенціальної ями. Показано якісне узгодження отриманих результатів з експериментальними даними для розчинів поліпептидів полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді (ДМФА).

Ключові слова: плин, неупорядковане пористе середовище, ізотропно-нематичний перехід, нематик, сфероциліндричні частинки, фазовий перехід.

ABSTRACT

Shmotolokha V.I. . Effects of porous media on thermodynamic properties and phase behavior of anisotropic fluids. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics on the specialty 01.04.24 “Physics of Colloidal Systems” (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2020.

The thesis is devoted to the development of theoretical approaches for the description of thermodynamic properties and phase behavior of anisotropic fluids in the bulk and in random porous media.

Several models of anisotropic fluids (convex non-spherical particles, spherocylindrical particles) confined in a disordered porous medium are considered. Notably, special attention is given to anisotropic spherocylinder fluids in random porous media. Analytical expressions for thermodynamic properties of such fluids in disordered media are obtained based on the scaled particle theory (SPT) generalized for anisotropic fluids. The results of the generalized theory are shown to be in good qualitative and quantitative agreement with computer simulations data. The SPT for anisotropic fluids in disordered media is used to describe the reference system in the framework of a perturbation theory for the study of vapor-liquid-nematic and vapor-nematic1-nematic2 phase transitions. An improved version of the generalized van der Waals equation for anisotropic fluids in disordered porous media is presented. The effect of a disordered porous medium on the phase behavior of these fluids is investigated. Lower porosity of the porous medium leads to a lower critical temperature and critical density as well as the narrowing of the vapor-liquid phase coexistence region. Effects of the porosity of the porous medium on the isotropic-nematic and nematic-nematic coexistence are studied. We show that the vapor-liquid phase transition can vanish due to the porous medium widening the isotropic–nematic phase transition.

As the first step, the scaled particle theory is generalized to the case of non-spherical convex particles in a disordered porous medium. We study the effect of non-sphericity of fluid particles and the porosity of the porous medium on thermodynamic properties of such a system. Subsequently the role of attraction in anisotropic non-spherical fluids is investigated. The results obtained are tested against computer simulations data for the phase behavior of hard fluids in media of various sizes.

A theory for the description of anisotropic molecular fluids with particles characterized by short-range repulsion is developed. The equation of state is generalized for anisotropic fluids in porous media based on the equation of state of hard spherocylindrical particles in a random porous medium derived in the framework of the SPT. Based on the equation obtained we investigate the isotropic-nematic phase behavior of molecular systems as a function of particle anisotropy as well as the porosity of the porous medium. We show that the porous medium lowers the density of the isotropic-nematic phase transition. The accuracy of the SPT2b1 is observed to decrease as the elongation of spherocylindrical particles decreases. Improvements to the SPT2b1 theory are proposed and, as a result, two different approaches are developed. The first one is the so-called SPT2b1-CS-PL approach which includes two corrections. One is the Carnahan-Starling correction which improves the description of thermodynamic properties at higher fluid densities. The second is the Parsons-Lee correction which improves the description of orientational ordering in a fluid of hard spherocylinders at high densities of the fluid. The phase diagram of a hard spherocylinder fluid in a disordered porous medium is calculated via two different methods. One approach is connected with the bifurcation analysis of the solution of a non-linear integral equation for the singlet distribution function obtained from the minimization of the free energy. Another approach is based on the condition of thermodynamic equilibrium.

The numerical method proposed by J. Herzfeld and co-authors for the calculation of the bulk singlet function in systems with particle anisotropy and anisotropy of attractive interaction is generalized to account for the presence of a random porous medium. The phase diagrams obtained reveal that the critical parameters

of a nematogenic fluid depend on the porosity of the medium, reproducing a known corresponding effect for simple spherocylinder fluids.

Finally, using the SPT for the description of the reference system, the van der Waals equation is generalized and the phase behavior of a spherocylinder molecular fluid in a random porous medium is studied. The effect of the elongation of spherocylindrical particles on the isotropic-nematic coexistence is investigated. As particle elongation increases, a nematic-nematic phase transition is shown to emerge. The model proposed and the respective phase diagram are compared to the phase diagrams obtained for polypeptide solutions in dimethylformamide. To this end, temperature-dependent functions for the elongation and the depth of the anisotropic potential well are chosen. The results obtained are shown to be in qualitative agreement with the experimental data for the polypeptide solutions in dimethylformamide.

Keywords: fluid, disordered porous media, isotropic-nematic transition, nematic, spherocylinder, phase transition.

Список публікацій здобувача

1. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Dong V. Analytical theory of one- and two-dimensional hard sphere fluid in random porous media // *Condens. Matter Phys.* — 2010. — Vol. 13, no. 2. — P. 23607: 1–7.
2. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M. Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory // *J. Mol. Liq.* — 2014. — Vol. 189. — P. 30–38.
3. Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I. What is liquid in random porous media: The Barker-Henderson perturbation theory // *Condens. Matter Phys.* — 2015. — Vol. 18, no. 1. — P. 13607: 1–17.
4. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M. Thermodynamics of molecular liquids in random porous media: Scaled particle theory and the generalized van der Waals equation // *Book of abstracts of “Physics of liquid matter Problems” (Springer Proceedings in Physics (eds Bulavin L., Lebovka N.) 2015)*—2015. — Vol. 171. — P. 3–30.
5. Головко М. Ф., Шмотолоха В. І. Узагальнення рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні рідини в пористих середовищах // *Ukr. J. Phys.* — 2015. — Vol. 60, no. 8. — P. 770–781.
6. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Scaled particle theory for a hard spherocylinder fluid in a disordered porous medium: Carnahan-Starling and Parsons-Lee corrections // *Condens. Matter Phys.* — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 13602: 1–13.
7. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. On the generalization of the Van der Waals approach for the isotropic-nematic fluid phase equilibria of anisotropic fluids in a disordered porous medium // *Condens. Matter Phys.* — 2020. — Vol. 23, no. 1. — P. 13601: 1–16.
8. Шмотолоха В. І., Головко М. Ф. Вплив пористого середовища на фазову поведінку розчинів поліпептидів // *препринт* — 2020. — № 20-03U — 1–16.

9. Головко М. Ф., Шмотолоха В. І. Узагальнення підходу Ван дер Ваальса для ізотропно-нематичної фазової рівноваги в анізотропних плинах у неупорядкованому пористому середовищі // препринт — 2019. — № 19-04Е — 1–24.
10. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Thermodynamics of one- and two-dimensional hard sphere fluids in random porous media. Application of scaled particle theory // Abstracts of Intern. conf. "Physics of liquid matter: Modern problems".— Kyiv (Ukraine), 2010. — May 21–24. — P. 4–13,196.
11. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Hard convex body fluids in random porous media // Program and abstracts of the 36-th conference of the middle European cooperation in statistical Physics".— Lviv (Ukraine), 2011. — April 5–7. — P. 148(78).
12. Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I. Fluids in porous media: Theory and computer simulations // Book of Abstracts of the 32nd International conference on Solution chemistry.— La Grande Motte (France), 2011. — August 28–September 2. — P. 82–83.
13. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M., Dong W. Hard convex body fluids in random porous media: scaled particle theory // Book of Abstracts of the 32nd International conference on Solution chemistry.— La Grande Motte (France), 2011. — August 28–September 2. — P. 115.
14. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M., Dong W. Application of scaled particle theory for the description of fluids in disordered porous media // Book of abstracts of the international conference on statistical mechanics of liquids: from water to biomolecules".Institute of Molecular Science.— Okazaki (Japan), 2012. — February 12–14. —
15. Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I., Dong W. Fluids in disordered porous media: scaled particle theory // Book of abstracts of the "New trends in physics and astrophysics".— Lviv (Ukraine), 2012. — March 15–16. — P. 8.

16. Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I., Dong W. Fluid in random porous media: scaled particle theory // Book of abstracts of the 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications.— Lviv (Ukraine), 2012. — July 3–6. — P. 112.
17. Shmotolokha V. I., Holovko M. F. The application of the scaled particle theory for an investigation of a fluid of hard spherocylindrical rods in a random porous media // Book of abstracts of the 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications.— Lviv (Ukraine), 2012. — July 3–6.— P. 177.
18. Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I., Dong W. The scaled particle theory for fluids in random porous media // Book of abstracts of the “Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces”.— Eger (Hungary), 2012. — September 5–9. — P. 28.
19. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Thermodynamics for a fluid of hard spherocylindrical rods in random porous media // Book of abstracts of the “Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces”.— Eger (Hungary), 2012. — September 5–9. — P. 66.
20. Головко М. Ф., Шмотолоха В. І. Термодинаміка плинів твердих сфероциліндрів в пористих середовищах: метод масштабної частинки // Збірка тез 12-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2012. — 30 травня–1 червня. —
21. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Isotropic-nematic transition in a hard spherocylinder fluid confined in random porous media // Book of abstracts of the JOINT EMLG-JMLG ANNUAL CONFERENCE Rome2014 “Molecular Liquids and Soft Matter: from Fundamentals to Applications”.University Roma Tre Aula Magna del Rettorato Viale Ostiense, 159 - 00154.— Roma (Italy), 2014. — September 7–12. — P. 31.
22. Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I. Thermodynamics of a hard convex body fluid in random porous medium // Book of abstracts of the 6th

- International Conference “Physics of liquid matter: modern problems”. PLM MP.— Kyiv (Ukraine), 2014. — May 23–27. — P. 202.
23. Головко М. Ф., Шмотолоха В. І. Дослідження ізотропно-нематичного переходу в моделі твердих сфероциліндрів, адсорбованих в не впорядкованих пористих середовищах узагальнення методу масштабної частинки та рівняння Ван дер Ваальса // Збірка тез 14-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2014. — 4–6 червня. — С. 51.
 24. Шмотолоха В. І. Узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні плинни в пористих середовищах // Збірка тез 15-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2015. — 4–5 червня. — С. 37.
 25. Головко М. Ф., Шмотолоха В. І. Властивості молекулярних плиннів у неупорядкованих пористих середовищах // Збірка тез 16-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2016. — 9–10 червня. — С. 18.
 26. Shmotolokha V. I., Holovko M. F. Generalization of the Van der Waals equation for anisotropic fluids in a disordered porous medium // Book of abstract of the 5th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”.— Lviv (Ukraine), 2019. — July 3–6. — P. 154.

ЗМІСТ

Вступ	14
1 Огляд літератури	27
1.1 Вступ	27
1.2 Плини в невідсорядкованих пористих середовищах	27
1.3 Узагальнення методу масштабної частинки для опису плинів у невідсорядкованих пористих середовищах	31
1.4 Узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на випадок наявності пористого середовища	39
1.5 Анізотропні плини та їх особливості	40
2 Ізотропні плини у пористих середовищах	47
2.1 Вступ	47
2.2 Плини твердих випуклих тіл у невідсорядкованих пористих середовищах	48
2.2.1 Теорія масштабної частинки для плину твердих випуклих тіл	48
2.2.2 Теорія масштабної частинки для плину несферичних молекул у пористих середовищах	51
2.2.3 Дослідження властивостей плинів твердих випуклих тіл у пористих середовищах.	57
2.3 Врахування притягальних взаємодій.	63
2.3.1 Реплічні рівняння Орнштейна-Церніке та деякі деталі розрахунку	65
2.4 Результати і обговорення	68

	12
2.5 Висновки	71
3 Плини твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах.	72
3.1 Вступ	72
3.2 Застосування методу масштабної частинки з двома масштабними параметрами для опису термодинамічних властивостей плинусфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах	73
3.3 Поправки Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі	82
3.4 Результати та обговорення	87
3.5 Висновки	92
4 Узагальнення рівняння Ван дер Ваальса для анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах	96
4.1 Вступ	96
4.2 Моделі плинусфероциліндричних частинок з ізотропним притяганням	97
4.3 Вплив анізотропної притягальної взаємодії	102
4.4 Покращення теорії шляхом врахування орієнтаційної залежності виключеного об'єму в притягальному доданку	107
4.5 Застосування отриманих результатів до опису впливу пористих середовищ на фазову поведінку розчинів поліпептидів	117
4.6 Висновки	126
Висновки	130
Список використаних джерел	132
А Список публікацій здобувача	149
Б Апробація результатів дисертації	154

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

SPT	—	scaled particle theory
BH	—	Barker-Henderson
HTA	—	high temperature approximation
GEMC	—	Gibbs ensemble Monte Carlo
GDI	—	Gibbs Duhem integration
HSC	—	Hard Spherocylinder
PBLG	—	poly (γ -benzyl- <i>L</i> -glutamate)
DMF	—	dimethylformamide
ТМЧ	—	теорія масштабної частинки
ТС	—	тверді сфери (модель)
ТСП	—	тверді сфери, що перекриваються (модель)
РК	—	рідкий кристал
ПЄ	—	Перкус-Євік
РОЦ	—	реплічні (рівняння) Орнштейна-Церніке
БГ	—	Баркер Гендерсон (теорія збурень)
ТОЧ	—	тверді опуклі частинки (модель)
КС	—	Карнаган Старлінг
ПЛ	—	Парсонс Лі
ДМФ	—	диметилформаїд
ПБЛГ	—	полі (γ -бензил- <i>L</i> -глутамат)

ВСТУП

Актуальність теми. В даній роботі основна увага приділена дослідженню впливу анізотропних молекулярних плинів, форми молекул та характеру міжмолекулярної взаємодії, а також наявності пористого середовища на фазову поведінку колоїдних та нематогенних плинів. Анізотропні плини викликають інтерес через унікальність їх термодинамічних, структурних, оптичних та інших властивостей. Анізотропні плини є невід'ємною складовою і ключовими елементами багатьох технологічних процесів. Тому питання вивчення і передбачення властивостей анізотропних молекулярних плинів за різних умов знаходяться у центрі уваги дослідників. Дослідження фазової поведінки сучасними методами теорії рідкого стану, що дадуть змогу описати фазову поведінку не тільки якісно, але й кількісно, є актуальним як з практичної, так з і теоретичної точки зору. В анізотропних системах очікується багата фазова поведінка, оскільки можливі різні способи впорядкування частинок несферичної форми. Це може бути як за рахунок форми частинок, так і за рахунок анізотропії притягальної взаємодії у розглядуваних моделях. В ізотропній рідкій фазі молекули є орієнтаційно та просторово невпорядкованими. Нематична фаза характеризується ступенем орієнтаційного впорядкування молекул, які напрямлені вздовж певного напрямку (директора). Опис фазової поведінки анізотропних плинів є важливим з точки зору опису багатьох систем, ліотропний рідкокристалічний порядок є розповсюджений в біомакромолекулярних системах і є широко поширеним за своєю природою, включаючи фазову поведінку жорстких та напівжорстких полімерів, таких як полісахариди, [1], целюлоза [2] та білкові волокна [3] вірусів, схожих на циліндри [4, 5], такі як вірус тютюнової мозаїки [6, 7]. Розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки систем з анізотропією в пористому середовищі, яка сут-

тевим чином відрізняється від фазової поведінки в об'ємному випадку, а також знання про термодинамічні властивості таких плинів в пористому середовищі є важливими при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій.

Інший аспект роботи - це пористі матеріали. Пористі матеріали використовуються як адсорбенти у багатьох промислових процесах: гетерогенний каталіз, адсорбційне розділення, фільтрація та очищення мембран та датчиків, фільтрів та молекулярних систем. У зв'язку із стрімким розвитком нанотехнологій частина досліджень зосереджена на нанопористих матеріалах, які мають широке застосування в різних галузях промисловості: біохімічній, хімічній, фармацевтичній, а також нових технологіях та інженерії. Пористі матеріали характеризуються рядом властивостей, які мають вплив на плин, що знаходяться в них, зокрема виключений об'єм (пористість), просторове розташування пор, форма і розмір пор (наприклад, в цеолітах). Пори можуть бути впорядкованими і невпорядкованими, різного розміру та форми (наприклад, кремнеземи та цеоліти, активовані вуглеводи та глини, цементи та кераміки, металеві піни та інші). Наявність виключеного об'єму, який формує пористе середовище, пов'язана із такою характеристикою, як пористість. Виключений об'єм не лише обмежує простір, доступний для плину, але й екранує взаємодію між молекулами, що неодмінно спричинює зміни, зокрема, у фазовій поведінці плину. Теоретично показано та експериментально підтверджено, що критична температура фазового переходу газ-рідина в пористому середовищі є суттєво нижчою, ніж в об'ємній фазі.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному дослідженню властивостей плину несферичних частинок із анізотричною взаємодією при наявності пористого середовища. При розв'язуванні цієї задачі виникають такі теоретичні проблеми: 1) опис анізотропних плинів; 2) врахування пористого середовища. Для опису анізотропних плинів проблематично скористатися теорією простих плинів зі сферичною взаємодією, яка на даний час добре розвинена (методи інтегральних рівнянь, різні варіації методів теорії збурень тощо). Частинки анізотропного плину мають несферичну форму і їх взаємодія є строго орієнтаційно залежною. Теорія анізотропних плинів недостатньо розвинена. Проблеми виникають також

при врахуванні пористого середовища. Тільки за останні роки завдяки узагальненню методів масштабної частинки на плинні твердих сфер у пористому середовищі вперше отримано результати для нетривіальних неграткових моделей, що можуть служити доброю системою відліку для опису несферичних частинок у пористій матриці. Аналогічні результати для плинні несферичних частинок відсутні. Така задача вперше ставиться в даній роботі. Теорія анізотропних плиннів не є така проста, як теорія простих плиннів з сферичною взаємодією. Серед властивостей вивчено термодинамічні властивості анізотропних плиннів, їхню фазову поведінку. Для опису таких систем було застосовано та розвинуто низку теоретичних методів та підходів. Деякі з них стали значним поступом у напрямку вивчення фазової поведінки анізотропних плиннів в неупорядкованій пористій матриці. В даній роботі вдалося розробити новий підхід до вивчення таких систем, зокрема розглянути моделі, які раніше не піддавалися теоретичному опису. Запропоновано теорію, що дозволяє розглядати анізотропний плинн в пористій матриці різної морфології і різної форми (сферичної, несферичних опуклих тіл різної форми). В рамках цієї роботи отримані нові ефекти, про які до цього часу не згадувалося в літературі. Зокрема, це вплив форми частинок матриці, пористості матричних частинок на фазову поведінку анізотропних плиннів, зокрема ізотропно нематичний фазовий перехід. Було досліджено виникнення нематично-нематичного фазового переходу і вплив пористого середовища на його поведінку. Дана робота є важливою з точки зору забезпечення і поглиблення розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки між фазами широкого кола нематогенних систем як в об'ємі, так і в пористому середовищі. Це є важливим при вдосконаленні і розробці існуючих та нових технологій в медицині, промисловості, інженерії та нових технологіях. Відсутність простого аналітичного опису для анізотропних плиннів в пористому середовищі обмежує прогрес в розвитку теорій. Тому вважається, що за допомогою запропонованих в роботі схем та підходів можна подолати ці обмеження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт в рамках

держбюджетних тем “Статистико-механічні та комп’ютерні дослідження властивостей складних рідин” (№ Держреєстрації 0108U001153, 2008-2012), “Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування” (№ Держреєстрації 0112U003119, 2012-2016), “Розвиток статистичної теорії та її застосування для досліджень фазової поведінки, рівноважних і динамічних властивостей складних плинів” (№ Держреєстрації 0112U007762, 2013-2017), “Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем” (№ Держреєстрації 0117U002093, 2017-2021), “Статистична теорія складних плинів: рівноважні та динамічні властивості” (№ Держреєстрації 0118U003011, 2018-2020).

Мета і задачі дослідження. *Метою роботи є розробка та застосування теоретичних методів і підходів до опису впливу пористого середовища на термодинамічні властивості, фазову поведінку анізотропних плинів. Проведення аналітичних і чисельних розрахунків для досліджуваних систем та порівняння отриманих результатів з існуючими даними комп’ютерного моделювання та експериментальними даними.*

Для досягнення мети досліджень розв’язуються наступні задачі:

- Розробка аналітичної теорії для опису анізотропних плинів в неупорядкованих пористих середовищах та вивчення впливу просторових обмежень на термодинамічні властивості анізотропних плинів.
- Застосування розробленої аналітичної теорії для анізотропних плинів та поєднання її з іншими теоретичними підходами. Вивчення фазової поведінки анізотропних плинів в неупорядкованих пористих середовищах. Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в об’ємному випадку і при наявності просторового обмеження.
- Дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах.
- Узагальнення методів теорії масштабної частинки для сферичних плинів на анізотропні плинні в неупорядкованих пористих середовищах; розрахунок

трифазної рівноваги газ-рідина-нематик в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса. Застосування даного наближення для дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у пористих середовищах з притягальною взаємодією Леннард-Джонса.

- Дослідження трифазної рівноваги газ-рідина-нематик, а також рівноваги нематик1-нематик2 в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса при різних значеннях пористості матричних частинок.
- Узагальнення методів розрахунку трифазної рівноваги в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса та його застосування для дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах з притягальною анізотропною взаємодією при різних значеннях параметра анізотропного притягання.
- Дослідження фазової поведінки плин у сильно видовжених сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, модифікованого потенціалу Леннард-Джонса та потенціалу Леннард-Джонса в неупорядкованому пористому середовищі на основі узагальненого наближення Ван дер Ваальса.
- Дослідження фазової поведінки плин у сильно видовжених сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, порівняння отриманих даних теорії з реальним експериментом для поліпептидів у диметилформаміді.

Об'єктом дослідження є анізотропні нематичні плин в об'ємі та просторових обмеженнях, сформованих неупорядкованим пористим середовищем.

Предметами дослідження є вплив пористого середовища на термодинамічні рівноважні властивості анізотропного плин і на його ізотропно-нематичний фазовий перехід, а також на фазову поведінку типу газ-рідина-нематик, нематик1-нематик2 в неупорядкованому пористому середовищі.

Для розв'язання поставлених задач використовуються *методи* теорії рідин, термодинаміки та статистичної фізики, теорія масштабної частинки, термодинамічна теорія збурень Баркера-Гендерсона, теорія інтегральних рівнянь.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Роботу викладено на 131 сторінці (разом з літературою та додатками 154 сторінки). Список використаних джерел містить 198 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 44 рисунках і 1 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ є оглядом літератури, тут викладено огляд сучасного стану досліджень по задачах: плинні в пористих середовищах, метод масштабної частинки, узагальнення рівняння Ван дер Вальса, анізотропні плинні і їх особливості. Також описано попередні дослідження фазової поведінки систем плиннів з пористістю в рамках наближення Ван дер Ваальса, Онзагера і Майєра-Заупе, теорії інтегральних рівнянь та методів комп'ютерного моделювання. Розглядаються особливості плиннів у пористих середовищах, огляд теорій і результатів для плиннів у пористих середовищах при наявності притягальної взаємодії. Основна увага приділена розвитку теорії фазових переходів для плиннів в просторових обмеженнях. В останньому параграфі розділу розглядається проблема опису явищ, які виникають у анізотропних плинах, та цінність такого роду досліджень.

У **другому** розділі розробляється і застосовується теорія масштабної частинки (ТМЧ) для опису термодинамічних властивостей плинну твердих опуклих тіл в твердій несферичній неупорядкованій матриці пористого середовища. Для даної задачі отримано аналітичні результати для залежності хімічного потенціалу плинну твердих опуклих тіл в залежності від густини в матрицях із різними параметрами плинну і матриці. Також проведено порівняння отриманих результатів з комп'ютерним моделюванням методом Монте-Карло, запропоновано покращення теорії масштабної частинки, яке дає можливість покращити точність теорії в області високих густин. Застосовано теорію масштабної частинки як систему

відліку в рамках теорії збурень Баркера-Гендерсона [8]. Досліджено фазову поведінку газ-рідини для леннард-джонсівського плинину і показано вплив розмірів матричних частинок на фазову діаграму.

В **третьому** розділі представлено розробку теорії масштабної частинки для опису анізотропних молекулярних плиннів, молекули яких характеризуються короткодіючою відштовхувальною взаємодією. Для цього запропоновано узагальнення рівняння на анізотропні плинни в пористих середовищах, яке базується на рівнянні стану твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованому пористому середовищі, отримане в рамках теорії масштабної частинки. Отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу, тиску, стисливості плинину та вільної енергії плинину в матриці. Представлено узагальнення теорії масштабної частинки для плинину твердих опуклих частинок, що міститься у неупорядкованому пористому середовищі з використанням двох параметрів масштабування і досліджено вплив пористого середовища на орієнтаційне впорядкування в плинні твердих опуклих частинок [9]. На основі отриманого рівняння проведено дослідження ізотропно-нематичної фазової поведінки молекулярних систем в залежності від анізотропії форми молекул та пористості пористого середовища.

В **четвертому** розділі теорія ТМЧ використана для опису системи відліку в рамках наближення Ван дер Ваальса для плинину твердих сфероциліндрів в неупорядкованій пористій матриці. Таким чином, на базі розробленого теоретичного підходу запропоновано узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні молекулярні плинни в пористих середовищах. Шляхом мінімізації вільної енергії системи отримано нелінійне інтегральне рівняння, що описує орієнтаційне впорядкування в системі, обумовлене як несферичністю форми молекул, так і анізотропною міжмолекулярною притягальною взаємодією. Вивчався вплив неупорядкованої матриці на фазову поведінку газ-рідини і газ-рідина-нематик твердотілого плинину. Запропоновано важливе вдосконалення узагальненого рівняння Ван дер Ваальса, яке пов'язане із врахуванням зв'язку між відштовхувальним та притягальним внесками при врахуванні анізотропної притягальної взаємодії між частинками. Анізотропія притягальної взаємодії є основною причиною орієнта-

ційного впорядкування несферичних за формою молекул. Показано, що видовженість форми молекул приводить до зсуву критичної точки переходу газ-рідина в область вищих температур і менших густин, підвищення трикритичної точки. Анізотропія форми молекул також значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз. При дальшому збільшенні величини анізотропії форми молекул нематична фаза може виникати за рахунок несферичності форми молекул. При цьому анізотропія притягальної міжмолекулярної взаємодії значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз і зсуває її в область нижчих густин і вищих температур. На кінець, при достатньо сильній анізотропії форми молекул перехід в нематичну фазу відбувається в газовій ізотропній фазі, внаслідок чого фазовий перехід газ-рідина відбувається в нематичній фазі. У всіх розглянутих випадках пониження пористості пористого середовища зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур. Досліджено систему сфероциліндричних частинок із досить великими значеннями видовженості, для яких фазовий перехід між ізотропною і нематичною фазами знаходиться в області доволі малих густин. Завдяки цьому відповідний фазовий перехід газ-рідина розташований повністю в нематичній області і може розглядатися як фазовий перехід типу нематик-нематик. Показано, що фазова діаграма плин у чутлива до типу притягальної взаємодії між частинками. Ми розглянули три прості моделі з $\epsilon_2 = 0$, а саме: 1) тверді сфероциліндри з притяганням Леннард-Джонса у вигляді (4.32); 2) тверді сфероциліндри з модифікованим притяганням Леннард-Джонса у вигляді (4.35); 3) тверді сфероциліндри з анізотропним притяганням потенціальної ями у вигляді (4.37). Отримані результати демонструють узгодженість між фазовими діаграмами газ-рідина плин у Леннард-Джонса в матриці твердих сфер та відповідними даними комп'ютерного моделювання. Дана теорія була використана для інтерпретації рідкокристалічних станів поліпептидних розчинів та інших біологічних систем у пористих середовищах.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- Розвинуто теорію масштабної частинки та запропоновано повністю аналітичний підхід для опису термодинамічних властивостей анізотропних плинів (хімічний потенціал, тиск, стисливість, вільна енергія) в неупорядкованій пористій матриці та досліджено вплив характеристик форми (несферичні опуклі тіла) такого просторового обмеження на хімічний потенціал плину твердих опуклих частинок.
- Показано, що в системах анізотропних частинок з твердотільною взаємодією може мати місце фазове співіснування ізотропно-нематичного фазового переходу першого роду, що характеризується мінімальною густиною нематичної фази та максимальною густиною ізотропної фази.
- Досліджено вплив пористого середовища на фазове співіснування ізотропно-нематичного фазового переходу першого роду. Показано, що пористе середовище приводить до пониження густини такого фазового переходу.
- Запропоновано теорію масштабної частинки для анізотропного плину в несферичній матриці. Досліджено вплив параметра несферичності частинок плину і частинок матриці на термодинамічні властивості.
- В рамках теорії масштабної частинки розвинуто метод з двома масштабними параметрами для плину сфероциліндричних частинок у неупорядкованій матриці та проведено дослідження фазової поведінки таких систем. Досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід анізотропного плину сфероциліндричних частинок у об'ємі та в неупорядкованій пористій матриці.
- Досліджено вплив пористості неупорядкованого пористого середовища на ізотропно-нематичне фазове співіснування. Показано, що наявність пористого середовища приводить до зниження густини такого фазового переходу. Дослідження проводились двома методами: біфуркаційним аналізом інтегрального рівняння для унарної функції та термодинамічним аналізом (рівність хімічних потенціалів і тисків у співіснуючих фазах).
- Узагальнено методи розрахунку трифазної рівноваги газ-рідина-нематик, а також рівноваги нематик₁-нематик₂ в рамках узагальненого наближення

Ван дер Ваальса. Даний метод було застосовано для дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах з притягальною анізотропною взаємодією при різних значеннях параметра анізотропного притягання і різних значеннях пористості пористого середовища.

- Вперше проведено дослідження фазової поведінки плину сфероциліндричних частинок в неупорядкованій пористій матриці з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, анізотропного потенціалу Леннард-Джонса та модифікованого анізотропного потенціалу Леннард-Джонса в неупорядкованому пористому середовищі на основі узагальненого наближення Ван дер Ваальса.
- Досліджено фазову поведінку сильно видовжених сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, проведено порівняння отриманих даних теорії з реальним експериментом для поліпептидів у диметилформаміді.
- Показано, що пористе середовище приводить до зниження критичної температури і густини фазового переходу газ-рідина і нематик1-нематик2, а анізотропне притягання приводить до розширення фазового співіснування нематик1-нематик2 і зростання температури такого фазового переходу.

Практичне значення одержаних результатів.

Даний формалізм може бути застосований до опису молекулярних рідин, рідких кристалів. Це можуть бути ліотропний рідко-кристалічний порядок в біомакромолекулярних системах, які всюди присутні в природі, включаючи фазову поведінку ДНК, жорсткі полімери та напівжорсткі полімери, такі як полісахариди, целюлози, білкові волокна, стержнеподібні віруси, віруси тютюнової мозаїки, супрамолекулярні α -спіралі, утворені з самозбірки поліпептидів у розчині. Розвинуто формалізм для опису фазової поведінки в реальних системах, зокрема розчинів поліпептиду полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді

(ДМФА), що характеризується великими областями стабільності нематичного порядку і цікавим фазовим співіснування двох рідкокристалічних станів з помітно різними концентраціями поліпептидів. Досліджено фазову поведінку таких систем в пористому середовищі. Це має значний інтерес, оскільки багато фізичних та фізико-хімічних процесів відбуваються саме при умовах наявності просторового обмеження. Розуміння та можливість передбачення змін у властивостях анізотропних плинів в порах дає можливість виготовляти матеріали із новими властивостями, які мають практичну цінність і можуть бути використані в якості фільтрів, молекулярних сит, в хроматографії, каталізі тощо. Це є важливим при вдосконаленні і розробці нових та існуючих технологій в медицині, промисловості та інженерії.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, викладені у дисертації, отримані автором у співавторстві і самостійно. Зокрема, усі чисельні результати та фазові діаграми, що представлені в роботі, отримані автором самостійно. З робіт інших авторів були запозичені окремі результати комп'ютерного моделювання та результати реальних експериментів. Програмне забезпечення, що було використане для проведених автором розрахунків, розроблене самостійно для [9–12] і з співавтором Т.М. Пацаганом [8] ((програма надана Т.М. Пацаганом для розрахунку бінарної функції розподілу методом інтегральних рівнянь Орштейна-Церніке). Програма для розрахунку фазової діаграми є розроблена автором і використана ним при побудові фазових діаграм простого плин у пористому середовищі та порівнянні з відповідними даними комп'ютерного моделювання. Аналітичні вирази були отримані разом з науковим керівником роботи. Написання наукових публікацій, обговорення результатів та формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником роботи членом-кореспондентом НАН України, доктором фіз.-мат. наук, професором М. Ф. Головком. Постановку завдань дослідження здійснено науковим керівником роботи членом-кореспондентом НАН України, доктором фіз.-мат. наук, професором М. Ф. Головком для робіт [8, 13, 14], для робіт [9–11] постановку завдань дослідження здійснено спільно з автором.

У роботах, що виконані із співавторами, здобувачу належить:

- Проведення чисельних розрахунків та графічне зображення фазових діаграм в роботах [8–11, 14].
- Узагальнення теорії масштабної частинки (Scaled particle theory (SPT2)) для опису плин у твердих сферах у неупорядкованому пористому середовищі на одно-, дво- та n -вимірні випадки [13].
- Розвинуто теорію масштабної частинки для опису термодинамічних властивостей плин у твердих опуклих тілах у неупорядкованих пористих середовищах. Виведено аналітичні вирази для хімічного потенціалу і тиску плин у твердих опуклих тілах в матриці твердих опуклих тіл. У рамках підходу SPT2 в роботі [14] запропоновано ряд нових наближень.
- Розвинуто теорію масштабної частинки для опису ізотропно-нематичного фазового переходу у плинах твердих сфероциліндричних частинок. Досліджено вплив неупорядкованого пористого середовища на ізотропно-нематичний фазовий перехід, побудовано відповідні фазові діаграми [9–11].
- Автор самостійно було розроблено відповідні програми для розв'язку рівнянь на співіснування фаз анізотропного плин у об'ємі і в матриці, а також програми для розв'язку нелінійного інтегрального рівняння по знаходженню унарної функції. Проведено чисельні розрахунки, зокрема, отримано фазові діаграми для плин у Леннард-Джонса, з анізотропним притяганням в об'ємі і в неупорядкованій матриці в наближенні Ван дер Ваальса [8–11, 14].

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини та загальних семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представлені на міжнародних наукових конференціях, зокрема: Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 23.06–25.06, 2009; Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Kiev (Ukraine), 21.05–24.05, 2010; EMLG-JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids: 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Lviv (Ukraine), 5.04–7.04, 2011; 32nd International Conference on

Solution Chemistry. La Grande Motte (France), 28.08-2.09, 2011; 4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications, Lviv (Ukraine), 3.07-6.07, 2012;

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 6 статтях у фахових реферованих журналах [8, 9, 11–14], 1 розділі монографії [10], препринтах [15, 16] та 16 матеріалах конференцій .

Подяки. Висловлюю щиру подяку моєму науковому керівнику член-кореспонденту НАН України, доктору фіз.-мат. наук, професору Мирославу Головку за плідні обговорення, підтримку та цінні настанови. Вважаю приємним обов'язком подякувати Тарасу Пацагану, Івану Кравціву, Тарасу Гвоздю за підтримку, настанови та доброзичливість. Подяка також належить моїм батькам Ігорю та Олександрі, дружині Галині, донечці Анні, батькам дружини Ігорю та Марії. Велике всім дякую.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Вступ

Вплив анізометрії частинок на фазову поведінку є однією із багатьох фундаментальних проблем, до цієї проблеми прикута значна увага дослідників впродовж останніх десятиліть. Іншою не менш важливою проблемою є вплив просторового обмеження на властивості анізотропних плинів. Зокрема, вивчення властивостей анізотропних плинів в пористих матеріалах є цікавою задачею з практичної точки зору, так як багато матеріалів містять домішки чи інші елементи, які можна змодельовати просторовим обмеженням. Відомо, що властивості анізотропних плинів, до яких відносяться молекулярні рідини, рідкі кристали, колоїди, полімери і інші, знаходячись в умовах обмеження, можуть зазнавати кардинальних змін. Аналізуючи літературу, присвячену вивченню властивостей анізотропних плинів, виявляємо цілий ряд ефектів, які виникають у такого роду системах. Це і нематичне смектичне впорядкування, і виникнення двох нематичних фаз та багате різноманіття інших фаз. З іншого боку, пористе середовище приводить до зсуву фазової діаграми газ-рідина. У випадку фазового переходу газ-рідина критична точка рідини, що знаходиться в обмеженнях, зсувається в область нижчих температур та менших густин.

1.2. Плини в невпорядкованих пористих середовищах

Дослідження властивостей плинів у пористих матеріалах є важливим, так як багато реальних матеріалів є пористими і вони широко використовуються в

багатьох галузях науки і техніки (хроматографія, адсорбція, каталіз, очистка).

Плини, що містяться в пористих середовищах, становлять значний теоретичний та експериментальний інтерес завдяки безлічі застосувань в промисловості, медицині, нових технологіях та інженерії [17]. Розуміння фазової поведінки та знання про структурні і транспортні властивості плинів в пористому середовищі є важливими при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій. Зокрема, пористі матеріали використовуються як адсорбенти у багатьох промислових процесах, таких як каталіз, адсорбційне розділення, фільтрація та очищення. Дослідження плинів у пористих середовищах за допомогою теорії рідкого стану є важливим з точки зору забезпечення розуміння на молекулярному рівні широкого кола поверхневих та міжфазних явищ, таких як адсорбція чи капілярна конденсація [18].

Існує широка різноманітність моделей, що використовуються для представлення пористого середовища різних типів. Зазвичай, пористі матеріали мають складну покручену будову і складаються із пор різного розміру, що зв'язані між собою перешийками і каналами. Такі системи є доволі складними і опис їх представляє значні труднощі. Існують такі моделі: пори у вигляді щілини, циліндричні пори, модель однієї пори чи модель неупорядкованого поля Ізінга. Однією з найпопулярніших моделей, що широко використовується в теоретичних дослідженнях та комп'ютерному моделюванні, є модель Маддена-Гланда [19]. Згідно моделі Маддена-Гланда, система частково заморожених частинок являє собою суміш частинок, в якій одна із компонент позбавлена будь-яких обертальних та трансляційних ступенів вільності, тобто є замороженою. Заморожена компонента називається матрицею і у вільному просторі, що є між її частинками, рухаються частинки плин. При статистико-механічному описі такої системи використовують два різні усереднення. Звичайне статистико-механічне усереднення по частинках матриці і приводить до статистичної суми Z . При усередненні по конфігураціях матричних частинок усереднюється не статистична сума Z , а її логарифм, що відповідає вільній енергії плин при фіксованій конфігурації матричних частинок. Для такої моделі Гівеном та Стелом розвинуто [20] і остаточно сформульовано

метод, який дозволив використати засоби рівноважної статистичної механіки для розв'язання даної задачі.

В основі реплічного методу лежить використання співвідношення

$$\ln Z = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{Z^s}{s} = \frac{d}{ds} Z^s \quad (1.1)$$

при $s \rightarrow 0$.

Використання реплічного трюку дало можливість перетворити опис нерівноважної суміші матричних частинок та частинок плин у рівноважну багатосортну систему, що включає в себе, крім матричних частинок, ще й s невзаємодіючих між собою реплічних компонент частинок плин. При тому обидві системи є еквівалентними в границі малої кількості реплік, тобто при $s \rightarrow 0$. Використання реплічного трюку дало змогу сформулювати реплічний аналог інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке, широко використовуваних в теорії плинів [21]. Реплічний аналог інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке на даний час широко використовується для опису різних модельних плинів у пористих середовищах [22, 23], включаючи хімічно реагуючі плин [24]. Однак такі рівняння розв'язуються тільки чисельно, і, незважаючи на досить велику кількість досліджень плинів у пористих середовищах, аналогічних результатів для будь-якої нетривіальної неграткової моделі в цьому напрямі не було отримано. Для опису властивостей плинів у пористих середовищах широко використовуються також методи комп'ютерного моделювання. Протягом останнього часу було проведено ряд досліджень комп'ютерним моделюванням для фазової рівноваги плин Леннард-Джонса в матриці. Зокрема, Пейдж і Монсон [25, 26] на основі методу Монте-Карло у великому канонічному ансамблі досліджували модель частково заморожених частинок метану, адсорбованого в порах силікагелю. В цій моделі розміри частинок матриці були більші у порівнянні із частинками плин у декілька разів. Впродовж кількох останніх десятиліть були проведені теоретичні дослідження та комп'ютерне моделювання фазової поведінки "газ-рідина" для плинів, які поміщені в твердосферну матрицю, представлену випадковими конфігураціями твердих сфер, що заморожені в стані рівноваги. Ці дослідження включають в

себе комп'ютерне моделювання методами великого канонічного ансамблю Монте-Карло (grand canonical Monte Carlo) [25, 27] і Монте-Карло ансамблю Гіббса (Gibbs ensemble Monte Carlo) [28] для плинів Леннард-Джонса і велике канонічне матричне перетворення Монте-Карло (grand-canonical transition-matrix Monte Carlo) в плинах з потенціалом прямокутної ями [29]. Також були проведені теоретичні дослідження фазової поведінки плину Леннард-Джонса з використанням реплічного формалізму Орнштейна-Церніке [19, 20, 30].

Серед існуючих моделей найбільшого поширення набула така, в якій гетерогенне пористе середовище представляється у вигляді простору, сформованого порожнинами між неупорядкованими твердими складовими частинками пористого матеріалу, що вивчається. В такому випадку деталі форм пор залежать від розташування твердих частинок, їхніх розмірів та густини упаковки. Проте, загальна структура може вважатися статистично однорідною та ізотропною або анізотропною в масштабах, що перевищують розміри самих частинок. Це означає, що матеріал може характеризуватися статистичними величинами: усередненою густиною частинок та вільним об'ємом між ними (пористістю). Через застосування пористих матеріалів в багатьох технологічних процесах накопичилась маса експериментальних даних. Зокрема, було проведено експериментальні дослідження фазової поведінки в пористих склах та розведених силікагелях, або, як їх ще називають - аерогелі (матеріали з високою пористістю) [31]. Фазова поведінка плинів в пористих середовищах суттєво відрізняється від поведінки, що спостерігається в об'ємному середовищі. Наприклад, в експериментальних дослідженнях показано, що область фазового співіснування "рідина-газ" для He 4 [31, 32], який поміщений в розріджений силікагель, є набагато вужча, ніж в об'ємному середовищі, причому критичні точки зміщені в сторону нижчих температур. Визначальним є той факт, що навіть при невеликій кількості домішок фазова діаграма може кардинально мінятися.

З точки зору практичного застосування дуже важливо зрозуміти, як різні характеристики пористого середовища впливають на фазову поведінку плинів. Зрозумівши вплив цих різних ефектів, можна оптимізувати процеси по створенню

нових матеріалів і технологій в пористих середовищах.

Застосування методу Монте-Карло в гібсівському ансамблі у поєднанні із інтегральною схемою Гіббса-Дюгема було використано Бреноном та Донгом [28], для дослідження фазової поведінки плину Леннард-Джонса в матриці. В цій роботі було здійснено систематичне дослідження впливу різних характеристик пористого середовища на фазову поведінку обмеженого плину. Результати, отримані в роботі [28], є в якісному узгодженні з тими, що спостерігаються під час експерименту. В роботі зроблено висновок, що крива співіснування може значно звужитись в пористому середовищі. Досліджено, що критична точка плину в матриці на фазовій діаграмі температура-густина є завжди зсунута вниз по відношенню до плину в об'ємному випадку.

Відзначимо також роботи, присвячені дослідженню термодинамічних властивостей плинів: в графітових нанотрубках [33, 34], бруситах [35], цеолітах та алюмосилікатах [17, 36].

В роботі [37] на прикладі метану, адсорбованого в мікропорах алюмінофосфату, було показано, що врахування кореляцій із молекулами, які знаходяться в сусідніх порах, дозволяє спостерігати фазовий перехід газ-рідина. В протилежному випадку фазового переходу не було зафіксовано. Таким чином видно, що нехтувати взаємодіями між молекулами з різних пор не можна. Реальний пористий матеріал часто представляє собою складну структуру. Для того, щоб рахувати зв'язаність пор, анізотропну природу пористого простору і розподілу розміру пор, пропонувалися різноманітні моделі зв'язаних пор, які досліджувались теоретично та методами комп'ютерного моделювання [38–54].

1.3. Узагальнення методу масштабної частинки для опису плинів у невідпорядкованих пористих середовищах

Метод масштабної частинки є певною альтернативою методу інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке в статистично-механічній теорії плину твердих сфер.

Теорія масштабної частинки (ТМЧ) була розроблена 60 років тому [55, 56], інтенсивно використовується до цього часу, проте виключно для плинів в об'ємній фазі.

Слід відзначити, що для об'ємного випадку для термодинамічних властивостей плину твердих сфер (ТС) теорія ТМЧ приводить до тих самих результатів, які були отримані на основі аналітичного розв'язку відповідного інтегрального рівняння Орнштейна-Церніке в наближенні Перкуса-Євіка [21]. Треба зазначити, що ТМЧ для чистого ТС плину в одновимірному випадку [13] відтворює точний результат Тонкса [57] і в двовимірному випадку призводить до аналітичного результату, який дуже добре відтворює дані комп'ютерного моделювання. Чудовою особливістю теорії ТМЧ є можливість описати системи твердих опуклих тіл [58, 59].

Вперше ідея узагальнення методу ТМЧ на плини твердих сфер у пористому середовищі була сформульована десять років тому в роботах [60, 61]. В результаті були отримані перші аналітичні результати для плину ТС в твердосферній матриці та матриці твердих сфер, що перекриваються. Слід відзначити, що при цьому було отримано точний результат для точкової масштабної частинки в плинні ТС в довільному пористому середовищі, отримано в [60]. Проте запропонований підхід, який отримав назву SPT1, має деяку невідповідність, коли розміри матричних частинок суттєво більші за розміри частинок плину. Цю невідповідність було усунуто в новому підході, який отримав назву SPT2 [62].

Теорія масштабної частинки базується на ідеї вставляння додаткової твердої масштабної частинки із змінним розміром у систему твердих частинок плину. Це еквівалентно утворенню сферичної порожнини, вільної від будь-яких інших частинок плину. В оригінальному формулюванні ТМЧ [55, 56] контактне значення парної функції розподілу частинок плину біля масштабної частинки є ключовою величиною даної теорії. Хоча, як було зазначено в [13, 60, 63, 64], таке формулювання не може бути прямо поширене на плини в пористих середовищах внаслідок відсутності аналогічного як в об'ємному випадку співвідношення між тиском і контактним значенням функції розподілу для таких систем. У зв'язку з цим було

представлено нове формулювання ТМЧ в дещо іншій формі, ніж це було зроблено в [55, 56]. Розглянемо узагальнення цього наближення для плинну при довільній вимірності системи, слідуючи оригінальній роботі [13].

Відправною точкою нового формулювання ТМЧ, запропонованого в [60], є розрахунок надлишкового хімічного потенціалу масштабної частинки, який для 3-вимірної системи буде мати наступний вигляд:

$$\beta\mu_s^{\text{ex}} = -\ln \left(1 - \eta_1 \left(1 + \frac{R_s}{R_1} \right)^3 \right), \quad 0 \leq R_s + R_1 \leq R_1, \quad (1.2)$$

де $\beta = 1/kT$ – стала Больцмана, T – температура, R_s – радіус масштабної частинки, R_1 – радіус частинки плинну, $\eta_1 = \rho_1 v_1$ – упаковка плинну, ρ_1 – густина плинну, $v_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3$ – об'єм однієї частинки плинну.

У випадку масштабної частинки великого розміру ($R_s \gg 0$) надлишковий хімічний потенціал в ТМЧ задається термодинамічним виразом, який відповідає роботі, яка необхідна для утворення макроскопічної порожнини всередині плинну:

$$\mu_s^{\text{ex}} = w_s(R_s) + P v_s, \quad (1.3)$$

де P – тиск, v_s – об'єм масштабної частинки.

Вклад поверхні представляється у вигляді розкладу ряду Тейлора із обтинанням його на 2-ому доданку:

$$w_s(R_s) = w_0 + w_1 R_s + \frac{1}{2} w_2 R_s^2. \quad (1.4)$$

Коефіцієнти цього розкладу можуть бути знайдені з умови неперервності μ_s^{ex} в точці $R_s = 0$.

Покладаючи $R_s = R_1$, вираз (1.3) дасть нам співвідношення між тиском і хімічним потенціалом твердосферного плинну. Використавши рівняння Гіббса-Дюгема

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T = \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_T, \quad (1.5)$$

отримаємо вирази для хімічного потенціалу і тиску плинну

$$\beta\mu_1^{\text{ex}} = -\ln(1 - \eta_1) + \frac{7\eta_1}{1 - \eta_1} + \frac{15\eta_1^2}{2(1 - \eta_1)^2} + \frac{6\eta_1^3}{(1 - \eta_1)^3}, \quad (1.6)$$

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{1}{1 - \eta_1} + \frac{3\eta_1}{(1 - \eta_1)^2} + \frac{3\eta_1^2}{(1 - \eta_1)^3}. \quad (1.7)$$

Всі ці результати узгоджуються із виразами, отриманими раніше за допомогою стандартного методу ТМЧ для об'ємного плинину [55, 56].

У випадку плинину в невпорядкованій матриці вираз для надлишкового хімічного потенціалу для масштабної частинки малого розміру можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \beta\mu_s^{\text{ex}} &= -\ln(p_0(R_s) - \eta_1(1 + R_s/R_1)^3) \\ &= -\ln p_0(R_s) - \ln\left(1 - \frac{\eta_1(1 + R_s/R_1)^3}{p_0(R_s)}\right), \end{aligned} \quad (1.8)$$

де $p_0(R_s) = \exp(-\beta\mu_s^0)$ визначається надлишковим хімічним потенціалом масштабної частинки, μ_s^0 , в порожній матриці і має зміст імовірності знаходження порожнини, утвореної частинкою радіусу R_s в пористому середовищі при відсутності плинину.

Для масштабної частинки великого розміру ($R_s \gg 0$) надлишковий хімічний потенціал μ_s^{ex} визначається із термодинамічних міркувань:

$$\mu_s^{\text{ex}} - \mu_s^0 = w_s(R_s) + P/p_0(R_s)v_s, \quad (1.9)$$

де множник $1/p_0(R_s)$ враховує виключений об'єм за рахунок присутності матриці. При $R_s = R_1$

$$p_0(R_s = R_1) = \varphi \quad (1.10)$$

отримаємо так звану термодинамічну пористість матриці, яка задається надлишковим хімічним потенціалом плинину в границі безмежного розведення. При $R_s = 0$

$$p_0(R_s = 0) = \varphi_0 \quad (1.11)$$

будемо мати геометричну пористість матриці, яка, на відміну від термодинамічної пористості, не залежить від природи плинину (в нашому випадку – розміру частинок плинину). Для матриці твердих сфер при $R_s \leq 0$

$$p_0(R_s) = 1 - \eta_0(1 + R_s/R_0)^3,$$

де $\eta_0 = \rho_0 v_0$, $\rho_0 = \frac{N_0}{V}$, N_0 – кількість матричних частинок в об'ємі V , R_0 – радіус матричних частинок, v_0 – об'єм однієї матричної частинки. Здійснюючи відповідні підстановки у приведені вище вирази, знаходимо

$$\varphi_0 = p_0(R_s = 0) = 1 - \eta_0, \quad -\frac{p'_0}{\varphi_0} R_1 = \frac{3\eta_0}{1 - \eta_0} \tau, \quad (1.12)$$

де $\tau = R_1/R_0$ – відношення радіуса частинки плинну до радіуса матричної частинки. Надлишковий хімічний потенціал плинну в границі безмежного розведення $\mu_1^0 = \mu_S^0(R_S = R_1)$, пов'язаний із термодинамічною пористістю і може бути знайдений із звичайної теорії ТМЧ для об'ємного випадку, таким чином для матриці твердих сфер отримуємо

$$\beta\mu_1^0 = -\ln(1 - \eta_0) + \frac{3\eta_0}{(1 - \eta_0)} \tau + \frac{3\eta_0(2 + \eta_0)}{2(1 - \eta_0)^2} \tau^2 + \frac{\beta\eta_0 P_0}{\rho_0} \tau^3, \quad (1.13)$$

$$\frac{\beta P_0}{\rho_0} = \frac{(1 + \eta_0 + \eta_0^2)}{(1 - \eta_0)^3}. \quad (1.14)$$

Аналогічно для матриці твердих сфер, що перекриваються, рахуємо вираз для $p_0(R_s)$ при $R_s \leq 0$

$$p_0(R_s) = \exp(-\eta_0(1 + R_s/R_0)^3) \quad (1.15)$$

та отримуємо наступні співвідношення:

$$\varphi_0 = p_0(R_S = 0) = e^{-\eta_0}, \quad -\frac{p'_0}{\varphi_0} R_1 = 3\eta_0 \tau, \quad \beta\mu_1^0 = \eta_0(1 + \tau)^3. \quad (1.16)$$

Тепер розрахуємо константи A і B для кожної із моделей. Для матриці твердих сфер маємо:

$$A = 6 + \frac{3\eta_0 \tau(\tau + 4)}{1 - \eta_0} + \frac{9\eta_0^2 \tau^2}{(1 - \eta_0)^2}, \quad (1.17)$$

$$B = \frac{9}{2} \left(1 + \frac{\tau\eta_0}{1 - \eta_0}\right)^2, \quad (1.18)$$

для матриці твердих сфер, що перекриваються:

$$A = 6 + 3\eta_0 \tau(\tau + 4) + \frac{9}{2} \eta_0^2 \tau^2, \quad (1.19)$$

$$B = \frac{9}{2} (1 + \eta_0 \tau)^2. \quad (1.20)$$

Так само, як і в об'ємному випадку, функція $w_s(R_s)$ описує поверхневий вклад і може бути представлена у вигляді розкладу в ряд (1.4). Коефіцієнти цього розкладу знаходимо із умови неперервності μ_s^{ex} в точці $R_s = 0$. Як наслідок, отримуємо

$$\beta w_0 = -\ln(1 - \eta_1/\varphi_0), \quad (1.21)$$

$$\beta w_1 = \frac{\eta_1/\varphi_0}{1 - \eta_1/\varphi_0} \left[\frac{2}{R_1} - \frac{p'_0}{\varphi_0} \right] \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} \beta w_2 = & \frac{\eta_1/\varphi_0}{1 - \eta_1/\varphi_0} \left[\frac{6}{R_1^2} - 2 \frac{3}{R_1} \frac{p'_0}{\varphi_0} + 2 \left(\frac{p'_0}{\varphi_0} \right)^2 - \frac{p''_0}{\varphi_0} \right] \\ & + \left(\frac{\eta_1/\varphi_0}{1 - \eta_1/\varphi_0} \right)^2 \left[\frac{3}{R_1} - \frac{p'_0}{\varphi_0} \right]^2, \end{aligned} \quad (1.23)$$

де p'_0 і p''_0 знаходимо, як першу і другу похідні від $p_0(R_s)$ по R_s в точці $R_s = 0$, тобто $-p'_0 = \left. \frac{\partial p_0(R_s)}{\partial R_s} \right|_{R_s=0}$ і $p''_0 = \left. \frac{\partial^2 p_0(R_s)}{\partial R_s^2} \right|_{R_s=0}$.

Здійснюючи підстановку $R_s = R_1$ у вираз (1.9), отримуємо наступне співвідношення між тиском P і надлишковим хімічним потенціалом плин у матриці:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = & -\ln(1 - \eta_1/\varphi_0) + A \frac{\eta_1/\varphi_0}{1 - \eta_1/\varphi_0} \\ & + B \frac{(\eta_1/\varphi_0)^2}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^2} + \frac{\beta P \eta_1}{\rho_1 \varphi}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

де для A і B отримуємо вирази

$$\begin{aligned} A = & 3 - \frac{p'_0}{\varphi_0} R_1 + \frac{1}{2} \left[6 - 6 \frac{p'_0}{\varphi_0} R_1 + 2 \left(\frac{p'_0}{\varphi_0} \right)^2 R_1^2 - \frac{p''_0}{\varphi_0} R_1^2 \right], \\ B = & \frac{1}{2} \left(3 - \frac{p'_0}{\varphi_0} R_1 \right)^2. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Використавши рівняння Гіббса-Дюгема (1.5), із (1.24), ми маємо загальний вираз для стисливості плин у матриці:

$$\beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right) = \frac{1}{1 - \eta_1/\varphi} + (A + 1) \frac{\eta_1/\varphi_0}{(1 - \eta_1/\varphi)(1 - \eta_1/\varphi_0)}$$

$$+(A + 2B) \frac{(\eta_1/\varphi_0)^2}{(1 - \eta_1/\varphi)(1 - \eta_1/\varphi_0)^2} + 2B \frac{(\eta_1/\varphi_0)^3}{(1 - \eta_1/\varphi)(1 - \eta_1/\varphi_0)^3}. \quad (1.26)$$

Інтегруючи (1.26) по густині, для плин у матриці отримуємо вирази для хімічного потенціалу та тиску.

Для тривимірної системи плин у матриці вирази для хімічного потенціалу:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0) = & -\ln(1 - \eta_1/\varphi) + (A + 1) \frac{\varphi}{\varphi - \varphi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} \\ & + (A + 2B) \frac{\varphi}{\varphi - \varphi_0} \left(\frac{\eta_1/\varphi_0}{1 - \eta_1/\varphi_0} - \frac{\varphi}{\varphi - \varphi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} \right) \\ & + 2B \frac{\varphi}{\varphi - \varphi_0} \left[\frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\varphi_0)^2}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^2} - \frac{\varphi}{(\varphi - \varphi_0)} \frac{\eta_1/\varphi_0}{(1 - \eta_1/\varphi_0)} \right. \\ & \left. + \frac{\varphi^2}{(\varphi - \varphi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} \right], \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho_1} = & -\frac{\varphi}{\eta_1} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} + (A + 1) \frac{\varphi}{\eta_1} \frac{\varphi}{(\varphi - \varphi_0)} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} \\ & + (A + 2B) \frac{\varphi}{(\varphi - \varphi_0)} \left[\frac{1}{1 - \eta_1/\varphi_0} - \frac{\varphi}{\eta_1} \frac{\varphi}{(\varphi - \varphi_0)} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} \right] \\ & + 2B \frac{\varphi}{(\varphi - \varphi_0)} \left[\frac{1}{2} \frac{\eta_1/\varphi_0}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^2} - \frac{(2\varphi - \varphi_0)}{(\varphi - \varphi_0)} \frac{1}{(1 - \eta_1/\varphi_0)} \right. \\ & \left. + \frac{\varphi}{\eta_1} \frac{\varphi^2}{(\varphi - \varphi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\varphi}{1 - \eta_1/\varphi_0} \right]. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Отримані в рамках SPT2 термодинамічні вирази добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання в області малих густин, відтворюючи правильне значення другого віріального коефіцієнту для тиску і хімічного потенціалу:

$$B_2 = v_1 \left(\frac{1}{\varphi} + \frac{A + 1}{\varphi_0} \right) \quad (1.29)$$

Однак із збільшенням густини плин у матриці виникають значні відхилення від даних комп'ютерного моделювання. Основна проблема теорії SPT2 пов'язана з розбіжностями, що виникають при $\eta_1 = \phi$ та $\eta_1 = \phi_0$. Оскільки $\phi_0 > \phi$, то перша з цих розбіжностей приводить до значних проблем при $\eta_1 \rightarrow \phi$. Тому в рамках SPT2 підходу було розроблено ряд підходів, що дозволили покращити теоретичний опис при вищих густинах. Зроблені наближення полягають у почерговій

модифікації доданків у виразі для стисливості (1.26) шляхом заміни φ на φ_0 . Відповідні наближення отримали назви SPT2a, SPT2b, SPT2c і SPT2d відповідно. Із них найкраще узгоджується із комп'ютерним моделювання наближення SPT2b, яке полягає у заміні φ на φ_0 у всіх доданках (1.26), крім першого.

При цьому

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right) &= \frac{1}{1 - \eta_1/\varphi} + (A + 1) \frac{\eta_1/\varphi_0}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^2} \\ &+ (2B + A) \frac{(\eta_1/\varphi_0)^2}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^3} + 2B \frac{(\eta_1/\varphi_0)^3}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^4}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Проінтегрувавши ці вирази по густині, отримуємо вирази для хімічного потенціалу і тиску

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\varphi) + (1 + A) \frac{\eta_1/\varphi_0}{(1 - \eta_1/\varphi_0)} \\ &+ \frac{(A + 2B)}{2} \frac{(\eta_1/\varphi_0)^2}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\varphi_0)^3}{(1 - \eta_1/\varphi_0)^3}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right) &= -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right) + \frac{1}{1 - \eta_1 \phi_0} \\ &+ \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Наближення SPT2b значно покращує опис плинну твердих сфер у пористих середовищах порівняно з SPT2. Наближення SPT2 містить розбіжність при $\eta_1 = \phi$. Для усунення цієї розбіжності було запропоновано нове наближення SPT2b1 [64], в рамках якого робиться наступна заміна для логарифму:

$$-\ln(1 - \eta/\varphi) \approx -\ln(1 - \eta/\varphi_0) + \frac{\eta(\varphi_0 - \varphi)}{\varphi_0 \varphi (1 - \eta/\varphi)}. \quad (1.33)$$

Таким чином отримуємо нове наближення, яке назвемо SPT2b1 (перша поправка до SPT2b). Хімічний потенціал і тиск в цьому наближенні будуть

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0)^{\text{SPT2b1}} = -\ln\left(1 - \frac{\eta}{\varphi_0}\right) + \frac{\eta/\varphi_0}{1 - \eta/\varphi_0} + \frac{\eta(\varphi_0 - \varphi)}{\varphi_0 \varphi (1 - \eta/\varphi_0)}, \quad (1.34)$$

$$\left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b1} = \frac{1}{1 - \eta/\varphi_0} \frac{\varphi_0}{\varphi} + \left(\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1\right) \frac{\varphi_0}{\eta} \ln(1 - \eta/\varphi_0). \quad (1.35)$$

Було запропоновано також ряд нових наближень таких як SPT2b2, SPT2b3 та інших, які вводять ще одну пористість ϕ^* , обумовлену максимальною упаковкою твердих сфер у матриці. В результаті вдалось надійно відтворити дані комп'ютерного моделювання від малих густин плин у до досить високих густин, що відповідають щільній упаковці плин у твердих сфер у пористому середовищі.

1.4. Узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на випадок наявності пористого середовища

На даний час встановлено, що ближній порядок в пористих і молекулярних рідинах в основному обумовлений відштовхувальною частиною міжмолекулярної взаємодії [21], що суттєво пов'язано з упакованням твердих сфер. Відповідно, при наявності пористого середовища аналітичні результати, отримані для плин у твердих сфер у пористому середовищі, можуть бути використані як система відліку в пертурбаційній теорії плинів. Поєднання теорії масштабної частинки для твердих сфер з найпростішим врахуванням притягальної взаємодії в рамках теорії Ван дер Ваальса розглядалось в [10]. В рамках першого порядку γ -впорядкування [21] розглянемо модель твердих сфер з притягальним потенціалом у формі потенціалу Каца [65, 66]. Як відомо [21],

$$U^{att}(r) = \gamma^3 U(\gamma r) \quad (1.36)$$

в границі $\gamma \rightarrow 0$ тиск системи може бути представлено у вигляді

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)_{HS} - 12 \left(-\frac{1}{\phi_0 D_1^3}\right) \int_0^\infty \gamma^3 U(\gamma r) r^2 dr. \quad (1.37)$$

Узагальнені теорії Ван дер Ваальса дозволяють враховувати як стеричні, так і дисперсійні ефекти у нематогенних плинах [67, 68]. Однак врахування короткодії в таких роботах обмежується другим віріальним коефіцієнтом для короткодії і наближенням середнього поля для далекодії. Такі ж обмеження наявні і

в узагальненому на анізотропний випадок методі функціоналу густини [69]. Разом з тим метод функціоналу густини дозволяє якісно описати фазову поведінку нематогенного плинину. Прикладом може слугувати робота [70], де при побудові функціоналу було використано рівняння Людінга для жорстких дисків і притягувальний анізотропний потенціал типу Майєра-Заупе. Для такої системи автори спостерігали фазові переходи "ізотропно-нематичний" і "газ-рідина".

1.5. Анізотропні плинни та їх особливості

Анізотропні плинни поширені у вигляді рідкокристалічних (РК) систем [71–73]. З часу відкриття цього захоплюючого стану речовини Планером і Рейніцером [74, 75] більше 150 років тому, РК викликали інтерес через унікальність їх термодинамічних, структурних, оптичних і електронних властивостей рідких кристалів, що робить їх придатними для різних застосувань в таких галузях, як оптоелектроніка, косметика, фармацевтика і поверхнево-активні речовини. Важливою вимогою для стабілізації рідкокристалічної фази є те, що молекула має високу анізотропію. Тому ТС модель, яка може описувати тільки ізотропний плин і кристалічний твердий стан, не є належними теоріями для молекул мезогенів. Сьогодні можна визнати поведінку РК в постійно зростаючій кількості випадків: окрім звичайних прикладів, миючих засобів та поверхнево-активних речовин [72], ліотропного рідко-кристалічного порядку в біомакромолекулярних системах. РК є широко розповсюджені в природі, включаючи фазову поведінку ДНК [76, 77], в жорстких полімерах, таких як полісахариди [1], целюлоза [2, 78], білкові волокна [3, 79] та стержнеподібні віруси, такі як вірус тютюнової мозаїки [4, 5] і фд вірус [6, 7, 80–83]. Супрамолекулярні α -спіралі, утворені з самозбірки поліпептидів у розчині, також виявляються причиною багатьох різновидів мезогенної поведінки [84–103]. Наприклад, розчин поліпептиду полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (PBLG) в диметилформаміді (ДМФА) характеризується значними областями стабільності нематичного порядку і цікавим фазовим співіснуванням двох рідкокристалічних станів з помітно різними концентраціями поліпептидів [86, 87, 91, 92, 96, 99, 102].

Важливою вимогою для стабілізації фази РК є анізотрія молекул, наприклад, довгі жорсткі циліндри, сфероциліндри або тонкі плоскі диски. З цієї причини циліндрично подібні частинки [104–110] використовуються в якості моделей прототипів для витягнутих молекул РК [111]. Жорсткі несферичні частинки приймаються як "нульовий порядок" моделі для ліотропних або колоїдних РК, в яких поява анізотропних фаз контролюється концентрацією розчину [112, 113]. Нематична фаза - найпростіша і водночас найбільш важлива з точки зору практичних застосувань до опису рідкого кристалу [73, 114]. Різниця між нематичним рідким кристалом і молекулярними плинами полягає у далекоюсяжному впорядкуванні орієнтацій молекул. У звичайному одноосьовому нематичу параметр порядку описується симетричним тензором $S_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})$, де $\delta_{\alpha\beta}$ - тензор Кронекера, $\alpha, \beta = x, y, z$, $\mathbf{n}$ - нематичний директор, який позначає напрям середньої орієнтації головної молекулярної осі. Скалярний параметр порядку S вимірює ступінь орієнтаційного впорядкування. Система вважається одноосьовою, якщо орієнтаційна функція розподілу $f(\Omega)$ залежить лише від кута θ . Параметр порядку S визначається як середнє значення поліному Лежандра другого роду

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \int d\Omega f(\Omega) P_2(\cos \theta). \quad (1.38)$$

Ізотропний плин відповідає значенню $S = 0$, а для системи з повністю паралельними молекулами $S = 1$. Вражаючий теоретичний опис твердих несферичних плинів сягає 40-х років: у новаторських роботах з нематичних РК. Онзагер [115, 116] запропонував зараз добре прийнятий функціонал вільної енергії для нематичного стану і продемонстрував, що при врахуванні лише атермічного (виключений-об'єм) внеску, ізотропно-нематичний фазовий перехід може керуватися лише ентропією.

Теорія Онзагера базується на віріальному груповому розвиненні для вільної енергії F як функціоналу орієнтаційної функції розподілу $f(\Omega)$. У розглядуваній моделі взаємодії включалися через перший внесок, який пропорційний до виклю-

ченого об'єму $V_{hb}(\Omega, \Omega')$ між двома молекулами з орієнтаціями Ω і Ω'

$$\frac{F[f(\Omega)]}{NkT} = \int d\Omega f(\Omega) (\ln [f(\Omega)\rho\Lambda^3] - 1) + \frac{\rho}{2} \int d\Omega d\Omega' f(\Omega) f(\Omega') \beta_1(\Omega', \Omega). \quad (1.39)$$

Другий доданок у цьому виразі відповідає за формування нематичної фази: виключений об'єм між двома твердими сфероциліндричними частинками складає

$$- \beta_1(\Omega, \Omega') = 2L^2 D |\sin \gamma| + 2\pi D^2 L + \frac{4}{3}\pi D^3, \quad (1.40)$$

де γ - кут між осями сфероциліндрів. Цей виключений об'єм мінімізується для паралельних орієнтацій, сприяючи нематичному впорядкуванню. При низьких густинах вклад ідеального газу переважає і плин знаходиться в ізотропній фазі. При вищих густинах важливішим є вплив упаковки і стабільною стає нематична фаза. Онзагер показав, що такий розгляд є точним в границі, коли довжина циліндра $L \rightarrow \infty$, а його діаметр $D \rightarrow 0$ так що безрозмірна концентрація циліндрів $c = \frac{1}{4}\pi\rho L^2 D$ є постійною. Мінімізація вільної енергії (1.39) приводить до інтегрального рівняння для орієнтаційної функції розподілу

$$\ln[4\pi f(\Omega)] = \lambda - \frac{8c}{\pi} \int |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| f(\Omega') d\Omega', \quad (1.41)$$

де константу λ знаходимо з умови нормування

$$\int d\Omega f(\Omega) = 1. \quad (1.42)$$

Загальною особливістю цього рівняння є наявність тривіального розв'язку $f(\Omega) = 1$, що відповідає ізотропній фазі з параметром порядку $S_2 = 0$ і наявність при високих концентраціях c нетривіального розв'язку, що відповідає орієнтаційно впорядкованій нематичній фазі з параметром порядку $S_2 \neq 0$.

Один з поширених методів розв'язку інтегрального рівняння (1.41) є метод пробних функцій, що фіксують функціональну форму функції $f(\Omega)$ з варіаційними параметрами, які визначають з умов мінімізації вільної енергії. Зокрема Онзагер запропонував наступний вибір

$$f_0(\cos \vartheta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \vartheta)}{4\pi \sinh \alpha} \quad (1.43)$$

з підгоночним параметром α . Використання Онзагерівської функції розподілу приводить до $\alpha = 18.58$ з параметром порядку $S_2 = 0.848$. В рамках $f_0(\cos \vartheta)$ стійка ізотропна фаза закінчується концентрацією $c_i = 3.340$, а стійка нематична фаза виникає при концентрації $c_a = 4.486$. Одійк [117, 118] запропонував гаусівську форму функції розподілу

$$f_G(\vartheta) = \begin{cases} N(\alpha) \exp(-\frac{1}{2}\alpha\vartheta^2), & \text{для } 0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2} \\ N(\alpha) \exp(-\frac{1}{2}\alpha(\pi - \vartheta)^2) & \text{для } \frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq \pi, \end{cases} \quad (1.44)$$

де $N(\alpha)$ - нормалізаційна константа. Такий вибір відповідає $\alpha = 39.4$, $S_2 = 0.910$, $c_i = 3.45$, $c_a = 5.12$. Існують також інші форми вибору пробної функції $f(\Omega)$, однак усі вони значно переоцінюють впорядкованість нематичної фази при фазовому переході. Чисельні дослідження показують, що при фазовому переході $c_i = 3.290$, $c_a = 4.191$, $S_2 = 0.7922$.

Слідом за розвитком досліджень системи твердих сфер у теорії простих плинів розвивалися теоретичні підходи до молекулярних моделей твердих тіл за межами роботи Онзагера. У підході Онзагера віріальний розвиток обмежується другим доданком, і ефективність такого наближення є сумнівною для сфероциліндричних частинок скінченних розмірів [114]. Враховувати доданки вищих порядків при віріальному розвитку для нематичної фази асиметричних твердих тіл (наприклад, сфероциліндрів або еліпсоїдів) досить складно, оскільки це вимагає усереднення по виключених об'ємах перекриття через інтеграли функцій Майєра. Є інші підходи, зокрема, метод масштабної частинки Коттер [119], y -розвиток Барбой і Гелбарт [67], а також "наближення розщеплення" Вульфа [120] та Парсонс [121]. Теорія Онзагера була розширена Парсонсом [121] і Лі [122, 123] з метою включення внесків з доданків вищого порядку, які засновані на стандартній твердосферній системі [124]. Інші формальні підходи, такі як фундаментальна теорія [125], теорія інтегральних рівнянь [126, 127], яка має міцну основу в статистичній механіці, також пропонують перспективні шляхи до розробки опису фазової поведінки та структури твердих анізотричних частинок. Однак такі теорії пов'язані зі складним математичним обґрунтуванням, що ускладнює застосування до реалістичних моделей РК.

Розвинутий підхід опису орієнтаційного впорядкування за рахунок несферичності молекул відповідає матричним рідким кристалам, в яких впорядкування виникає за рахунок ентропійних ефектів. Другий тип рідкокристалічного впорядкування пов'язаний з анізотропним притяганням і відповідає термотропним рідким кристалам. Перша послідовна теорія опису термотропних нематиків була запропонована понад 60 років тому Майєром і Заупе [128]. В рамках цього підходу нематичне впорядкування індукується м'якою анізотропною міжмолекулярною взаємодією $\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \Omega, \Omega')$, яку можна описувати в рамках наближення середнього поля, інтегруючи потенціал по відносних координатах центрів молекул $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ і отримуючи ефективний потенціал $\nu(\Omega, \Omega')$. Тоді вільна енергія на одну частинку записується у вигляді

$$\frac{F[f(\Omega)]}{N} = \frac{F_{id}[f(\Omega)]}{N} + \frac{\rho}{2} \int d\Omega d\Omega' f(\Omega) f(\Omega') \nu(\Omega, \Omega'). \quad (1.45)$$

Виходячи з міркувань макроскопічної симетрії нематика, Майєр і Заупе змоделювали потенціал взаємодії у формі

$$\nu(\Omega, \Omega') = -JP_2(\cos \gamma), \quad (1.46)$$

де γ - кут між головними осями двох молекул, а параметр J на практиці використовувався як підгоночний параметр для узгодження з експериментальними даними. Нехтування анізотропією молекул (що породжує анізотропні відштовхувальні взаємодії) у Майєр-Саупі і молекулярно-польові теорії [129–133] дозволяють припустити перевагу теорії Онзагера, яка підкреслює роль, яку відіграють відштовхувальні (виключений об'єм) взаємодії. Визнавши загальноприйняте уявлення Онзагера про те, що відштовхувальні взаємодії і виключений об'єм в значній мірі відповідають за формування орієнтаційно упорядкованих фаз, важливо відзначити, що температура часто відіграє ключову роль при визначенні відносної стійкості фаз РК, а притягання міжмолекулярних взаємодій повинне розглядатися на рівних умовах для правильного опису температурної залежності термодинамічних властивостей. Це відповідає наближенню Ван дер Ваальса опису плинів, де твердосферні молекулярні частинки розглядаються як систе-

ма відліку, яка визначає структуру плин, а дисперсії (притягання) включені як ускладнення [134–136]. Проста жорстка модель, яка включає в себе притягальні взаємодії, звичайно, буде доречною при дослідженні фазових діаграм термотропних РК. Ряд досліджень було проведено після ранніх спроб від Кімури [137], щоб описати властивості системи, яка поєднує в собі модель Онзагера з анізотропною дисперсією сил [68, 138–148]. Деякий прогрес був досягнутий при введенні дипольних [149–154] або хіральных [155–158] притягальних взаємодій між молекулами РК. Строгий теоретичний опис рідко-кристалічних полімерів, звичайно, ускладнюється тим фактом, що індивідуальні макромолекули цього типу матимуть додаткові ступені вільності і взаємодії. Проте кілька підходів для ланцюгових РК-полімерів на основі оригінальної теорії Онзагера були розроблені для поліпшення моделі твердого циліндра. Хохлов і Семенов (ХС) [159] ввели ефект ланцюга гнучкості для коригування орієнтацій вільної енергії твердих циліндрів.

Наявність пористого середовища для анізотропних плинів відіграє подвійну роль. З одного боку пористе середовище геометрично обмежує плин, а з другого боку воно індукує випадкове орієнтаційне поле, яке може впливати на орієнтацію молекул плин, біля поверхні пори. Існування квазі-далекосяжного орієнтаційного впорядкування анізотропних плинів, обмежених невпорядкованим пористим середовищем, на даний час підтверджено як в теоретичних [65], так і в комп'ютерних [66] дослідженнях. Властивості рідкого кристалу дуже чутливі до граничних умов, і навіть найслабша взаємодія із обмежуючою поверхнею може істотно змінити його фазову поведінку у пористій матриці. Це призводить до утворення нових фаз, які не виникали в об'ємному випадку, різноманіття фізичних явищ у таких системах порівняно з простими плинами. До таких явищ належать, зокрема, зчеплення, фіксація напрямку директора, змочування поверхні нематичним шаром, утворення нематичної фази, утворення смектичної фази тощо [160]. В результаті багатства поведінки теоретичні дослідження таких систем стикаються з суттєвими труднощами і значно відстають від вивчення просторово-однорідних анізотропних плинів і просторово-обмежених простих плинів.

Для опису просторово-обмеженої рідко-кристалічної фази активно викори-

стовуються континуальні теорії, які розглядають рідкі кристали як неперервне середовище [69, 73]. Такі моделі успішно описують поведінку РК на великих часових і просторових масштабах. Так, якщо рівномірність нематичного впорядкування порушується внаслідок зовнішніх впливів, то в рамках континуальних підходів РК описуються просторово-залежним полем директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ і пружною вільною енергією Франка [161], яка виникає як слабо-енергетичне збурення над основним станом рівномірного поля директора.

У [162, 163] автори таким чином досліджували обмежену двома паралельними поверхнями систему твердих еліпсоїдів обертання і для профілю орієнтації отримали якісне узгодження з комп'ютерним моделюванням. В. М. Пергаменщик та співавтори показали успішність континуальної теорії в описі колоїдно-нематичних дисперсій, в тому числі просторово-обмежених [164]. Тим не менше, континуальна теорія містить низку недоліків. По-перше, у ній фігурують феноменологічні параметри, зв'язок яких з мікроскопічними властивостями складно встановити. Крім того, ця теорія повністю незастосовна у системах, де густина, параметр порядку або напрям директора швидко змінюються у просторі (наприклад поблизу переходу з ізотропної в нематичну фазу).

РОЗДІЛ 2

ІЗОТРОПНІ ПЛИНИ У ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ

2.1. Вступ

Дослідження, представлене у даному розділі, присвячене розвитку та застосуванню теорії масштабної частинки (ТМЧ) для опису плинів твердих випуклих тіл, що знаходяться в неупорядкованому пористому середовищі. Подібні системи розглянуто в рамках моделі Маддена-Гланда [19]. Нами розроблено формалізм, який забезпечує опис систем відліку для різноманітних плинів несферичної форми. Запропонований підхід узагальнено на системи частинок несферичної форми, що дозволяє враховувати складну форму частинок плину. Знайти термодинаміку таких систем запропонованим формалізмом можна, знаючи об'єм, площу поверхні і середню кривизну частинки. В рамках розвитку ТМЧ для анізотропного молекулярного плину в неупорядкованій матриці розраховано низку термодинамічних властивостей у вигляді аналітичних виразів для хімічного потенціалу, тиску та стисливості.

Також були отримані результати в нашому дослідженні за допомогою теорії масштабної частинки для твердосферного плину у неупорядкованій пористій матриці, які були використані в якості системи відліку в рамках теорії збурень. Таким чином ми пропонуємо розвинення теорії масштабної частинки в наближенні Ван дер Ваальса для опису простого плину із притягальною взаємодією в неупорядкованому пористому середовищі. Для кількісного покращення результатів опису термодинаміки простого плину та фазової діаграми газ-рідина було також використано вище наближення. А саме, теорія масштабної частинки була поєдна-

на із наближенням Баркера-Гендерсона. Результати досліджень, представлених у цьому розділі, опубліковано в роботах [8, 14].

2.2. Плини твердих випуклих тіл у невідпорядкованих пористих середовищах

На відміну від атомарних систем, молекулярні плиннн характеризуються різноманітністю не лише розмірів, але й форм молекул. У нашому дослідженні ми розглядаємо можливість опису систем частинок видовженої форми. Хоча розроблена нами теорія є достатньо загальною, щоб здійснювати опис молекул довільної опуклої форми. Представлений формалізм базується на розвитку теорії масштабної частинки, який ми раніше адаптували для вивчення плиннів в невідпорядкованих пористих середовищах (матрицях). Оскільки теорія обмежена лише пружною міжчастинковою взаємодією, для опису молекулярних систем ми також використовуємо тверде відштовхування, а частинки, якими ми моделюємо молекули, називатимемо твердими опуклими тілами, або ж твердими опуклими частинками.

Нижче приводимо метод та розробку теорії для опису термодинамічних властивостей системи опуклих твердих частинок, що знаходяться в невідпорядкованому пористому середовищі матриці, яка також складається із твердих опуклих частинок, або ж твердих опуклих частинок, що перетинаються. Дана теорія апробовувалась на прикладі систем сфероциліндричних частинок, якими добре описується широкий клас плиннів із анізотропною міжмолекулярною взаємодією, в тому числі рідкі кристали.

2.2.1. Теорія масштабної частинки для плинну твердих випуклих тіл

Тверді опуклі частинки характеризуються трьома функціоналами, серед них – об'єм частинки V , площа її поверхні S та середня кривизна цієї поверхні R . Наприклад, для системи сфероциліндричних частинок довжиною l і радіусом r

ці функціонали мають вигляд

$$V = \pi r^2 l + \frac{4}{3}\pi r^3, \quad S = 2\pi r l + 4\pi r^2, \quad R = \frac{1}{4}l + r. \quad (2.1)$$

Основна ідея теорії масштабної частинки (ТМЧ) полягає у вставлянні масштабної частинки змінного розміру у плин. Для цього ми використовуємо масштабуючий параметр λ_s . Таким чином, об'єм V_s , площа поверхні S_s і кривизна R_s масштабної частинки може бути представлена як

$$V_s = \lambda_s^3 V_1, \quad S_s = \lambda_s^2 S_1, \quad R_s = R_1 \lambda_s, \quad (2.2)$$

де V_1 , S_1 і R_1 – це об'єм, площа поверхні і середня кривизна частинки плину, відповідно.

В оригінальному формулюванні теорії масштабної частинки для плину твердих опуклих частинок [59] контактне значення парної кореляційної функції плину навколо масштабної частинки є ключовим. Проте, було показано в [14], що таке формулювання не може бути прямо застосовано до плину в пористому середовищі. Тому було запропоноване нове формулювання ТМЧ. Згідно цього ми пропонуємо своє узагальнення підходу теорії масштабної частинки для випадку плину твердих опуклих частинок.

Процедура вставляння масштабної частинки у плин є еквівалентною утворенню порожнини, яка вільна від частинок плину. Ключовою точкою нашого формулювання ТМЧ є отримання надлишкового хімічного потенціалу масштабної частинки μ_s^{ex} , котра є рівна роботі по створенню відповідної порожнини. Вираз для надлишкового хімічного потенціалу для зникаюче малої масштабної частинки в плинні твердих опуклих частинок є наступним:

$$\begin{aligned} \beta \mu_s^{ex} &= \beta \mu_s - \ln(\rho_1 \Lambda_1^3) \\ &= -\ln \left(1 - \eta_1 \left(1 + \frac{R_s S_1}{V_1} + \frac{S_s R_1}{V_1} + \frac{V_s}{V_1} \right) \right) \\ &= 1 - \ln \left[1 - \eta_1 (1 + 3\lambda_s \alpha_1 + 3\lambda_s^2 \alpha_1 + \lambda_s^3) \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

де $\beta = 1/kT$, k – константа Больцмана, T – температура, $\eta_1 = \rho_1 V_1$ – упаковка

плину, ρ_1 – густина плинну, Λ_1 – довжина хвилі де Бройля, $\alpha_1 = \frac{R_1 S_1}{3V_1}$ – параметр несферичності частинок плинну.

Для великої масштабної частинки надлишковий хімічний потенціал μ_s^{ex} задається виразом, що описує роботу утворення макроскопічної порожнини всередині плинну:

$$\beta\mu_s^{ex} = w(\lambda_s) + \beta PV_s, \quad (2.4)$$

де P – тиск плинну, а V_s є об'ємом масштабної частинки. Згідно анзацу теорії ТМЧ, $w(\lambda_s)$ може бути представлена у вигляді розкладу по λ_s

$$w(\lambda_s) = w_0 + w_1 \lambda_s + \frac{1}{2} w_2 \lambda_s^2. \quad (2.5)$$

Коефіцієнти цього розкладу знаходимо з умови неперервності μ_s^{ex} і його похідних $\partial\mu_s^{ex}/\partial\lambda_s$ і $\partial^2\mu_s^{ex}/\partial\lambda_s^2$ при $\lambda_s = 0$. Як результат, отримуємо наступні вирази:

$$\beta w_0 = -\ln(1 - \eta_1), \quad (2.6)$$

$$\beta w_1 = \frac{3\alpha_1 \eta_1}{1 - \eta_1}, \quad (2.7)$$

$$\beta w_2 = \frac{6\alpha_1 \eta_1}{1 - \eta_1} - \frac{9\alpha_1^2 \eta_1^2}{(1 - \eta_1)^2}. \quad (2.8)$$

Якщо поставити $\lambda_s = 1$, вираз (2.4) повинен дати співвідношення між тиском і хімічним потенціалом плинну твердих опуклих частинок. А після використання рівняння Гібса-Дюгема

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1}\right)_T = \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right)_T \quad (2.9)$$

отримуємо окремі вирази для хімічного потенціалу і тиску плинну:

$$\beta\mu_1^{ex} = -\ln(1 - \eta_1) + \frac{(1 + 6\alpha_1)\eta_1}{1 - \eta_1} + \frac{\left(\frac{9}{2}\alpha_1 + 3\right)\alpha_1\eta_1^2}{(1 - \eta_1)^2} + \frac{3\alpha_1^2\eta_1^3}{(1 - \eta_1)^3}, \quad (2.10)$$

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{1}{1 - \eta_1} + \frac{3\alpha_1\eta_1}{(1 - \eta_1)^2} + \frac{3\alpha_1^2\eta_1^2}{(1 - \eta_1)^3}, \quad (2.11)$$

які співпадають із результатами оригінальної теорії масштабної частинки у границі.

2.2.2. Теорія масштабної частинки для плин у несферичних молекулах у пористих середовищах

У випадку присутності пористого середовища вирази надлишкового хімічного потенціалу для масштабної частинки в плин твердих опуклих частинок мають форму

$$\begin{aligned}\beta\mu_s^{ex} &= \beta\mu_s - \ln(\rho_1\Lambda_1^3) \\ &= -\ln\left(p_0(\lambda_s) - \eta_1\left(1 + \frac{R_s S_1}{V_1} + \frac{S_s R_1}{V_1} + \frac{V_s}{V_1}\right)\right) \\ &= -\ln p_0(\lambda_s) - \ln\left[1 - \frac{\eta_1}{p_0(\lambda_s)}(1 + 3\lambda_s\alpha_1 + 3\lambda_s^2\alpha_1 + \lambda_s^3)\right],\end{aligned}\quad (2.12)$$

де $p_0(\lambda_s) = \exp(-\beta\mu_s^0(\lambda_s))$ задається хімічним потенціалом $\mu_s^0(\lambda_s)$ масштабної частинки, яка знаходиться в порожній матриці і має значення імовірності знаходження порожнини, утвореної масштабною частинкою в матриці за відсутності частинок плин. Для випадку $\lambda_s = 0$:

$$p_0(\lambda_s = 0) = \phi_0, \quad (2.13)$$

де ϕ_0 є геометричною пористістю, яка залежить лише від структури матриці і пов'язана з порожнім об'ємом між матричними частинками. Функція $p_{1/0}(\lambda_s) = 1 - \frac{\eta_1}{p_0(\lambda_s)}(1 + 3\lambda_s\alpha_1 + 3\lambda_s^2\alpha_1 + \lambda_s^3)$ є імовірністю знаходження порожнини, утвореної масштабною частинкою в системі плин-матриця при умові, що порожнина повністю знаходиться в порі, в якій знаходиться масштабна частинка. Для великої масштабної частинки хімічний потенціал μ_s^{ex} виражається подібно, як в (2.4):

$$\beta\mu_s^{ex} = w(\lambda_s) + \beta P V_s \frac{1}{p_0(\lambda_s)}. \quad (2.14)$$

Слід зауважити, що відмінність цього виразу від об'ємного випадку полягає тільки за наявності множника $1/p_0(\lambda_s)$ в останньому доданку. Цей множник виникає за рахунок виключеного об'єму, який зайнятий матричними частинками. $p_0(\lambda_s)$ вважається імовірністю знаходження порожнини в матриці для масштабної частинки скінченного розміру. Ця імовірність прямо пов'язана із другим типом по-

ристості, яка визначається як

$$p_0(\lambda_s = 1) = \Phi \quad (2.15)$$

і ми називаємо її термодинамічною пористістю. В загальному, термодинамічна пористість Φ залежить від густини плинину. На жаль, форма цієї залежності залишається невідомою, проте вона стає важливою лише при досить високих густинах плинину і/або при жорстких умовах обмеженого об'єму (мала пористість, малі розміри матричних частинок). Як наближення можна знехтувати залежністю Φ від густини плинину і поставити Φ рівним термодинамічній пористості ϕ як

$$\phi = \exp [-\beta \mu_1^0(\lambda_s = 1)] , \quad (2.16)$$

де μ_1^0 - хімічний потенціал плинину в границі безмежного розведення ($\rho_1 \rightarrow 0$).

Подібно до об'ємного випадку, $w(\lambda_s)$ може бути представлена як (2.5) в термінах коефіцієнтів w_0 , w_1 і w_2 , котрі знаходяться з похідних $\partial \mu_s^{ex} / \partial \lambda_s$ і $\partial^2 \mu_s^{ex} / \partial \lambda_s^2$ в точці $\lambda_s = 0$. В результаті отримуємо наступні вирази:

$$\begin{aligned} w_0 &= -\ln(1 - \eta_1/\phi_0), \\ w_1 &= \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left(3\alpha_1 - \frac{p'_0}{\phi_0} \right), \\ w_2 &= \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[6\alpha_1 - 6\alpha_1 \frac{p'_0}{\phi_0} + 2 \left(\frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 - \frac{p''_0}{\phi_0} \right] \\ &\quad + \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2 \left(3\alpha_1 - \frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2, \end{aligned} \quad (2.17)$$

де $p'_0 = \frac{\partial p_0(\lambda_s)}{\partial \lambda_s}$ і $p''_0 = \frac{\partial^2 p_0(\lambda_s)}{\partial \lambda_s^2}$ в точці $\lambda_s = 0$. Після покладання $\lambda_s = 1$ вираз (2.14) дає співвідношення між тиском P і надлишковим хімічним потенціалом μ_1^{ex} плинину в матриці

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) \\ &\quad + A \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + B \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{\beta P \eta_1}{\rho_1 \Phi}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

де коефіцієнти A і B визначають структуру пористого середовища і мають вигляд

$$A = 3\alpha_1 - \frac{p'_0}{\phi_0} + \frac{1}{2} \left[6\alpha_1 - 6\frac{p'_0}{\phi_0}\alpha_1 + 2 \left(\frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 - \frac{p''_0}{\phi_0} \right], \quad (2.19)$$

$$B = \frac{1}{2} \left(3\alpha_1 - \frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2. \quad (2.20)$$

Використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема (2.9), отримуємо вираз для стисливості

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T &= \frac{1}{(1 - \eta_1/\Phi)} + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\Phi)(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ &+ (A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\Phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + 2B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\Phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \\ &+ \frac{\beta P \eta_1}{1 - \eta_1/\Phi} \cdot \frac{\partial \frac{1}{\Phi}}{\partial \rho_1}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

який є диференціальним рівнянням відносно тиску. Щоб розв'язати це диференціальне рівняння, нам необхідно знати залежність термодинамічної пористості Φ від густини плинину ρ_1 . При низьких густинах можна скористатись базовим припущенням $\Phi = \phi$. В такому випадку останній доданок у виразі (2.21) зникає і опис плинину в матриці зводиться до наближення SPT2 [62–64]. Інтегрування (2.21) дозволяє отримати надлишковий хімічний потенціал і тиск плинину.

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (A + 1) \frac{\phi}{\phi_0 - \phi} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ (A + 2B) \frac{\phi}{\phi_0 - \phi} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right) \\ &+ 2B \frac{\phi}{\phi_0 - \phi} \left[\frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{\phi}{\phi_0 - \phi} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho_1} &= -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (1 + A) \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ (A + 2B) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right] + 2B \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \\ &\times \left[\frac{1}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{2\phi - \phi_0}{\phi - \phi_0} \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Як було показано в [62, 64], отримані вирази відтворюють правильно другий віріальний коефіцієнт, який може бути представлений як:

$$B_2 = V_1 \left[\frac{1}{\phi} + \frac{1 + A}{\phi_0} \right] \quad (2.24)$$

Як видно з виразів (2.22)-(2.23), у виразах для тиску і хімічного потенціалу є дві розбіжності при високих густинах плин, які відповідають $\eta_1 = \phi$ і $\eta_1 = \phi_0$ відповідно. Так як $\phi < \phi_0$, перша розбіжність в $\eta_1 = \phi$ відбувається при більш низьких густинах, ніж друга розбіжність. Це викликає значне завищення хімічного потенціалу плин при високих густинах. З геометричної точки зору така розбіжність має з'явитися поблизу максимального значення упаковки частинок плин η_1^{max} в даній матриці. Це значення визначається $\Phi(\eta_1)$ на $\eta_1 = \eta_1^{max}$ і є більше, ніж ϕ і менше, ніж ϕ_0 . Розбіжність в $\eta_1 = \phi$ пов'язана з наявністю Φ в знаменнику останнього члена рівняння (2.21) і в припущенні, що Φ постійна. З іншого боку, це припущення є підходящим при низьких і проміжних густинах.

У роботах [62–64] було запропоновано покращення опису твердосферного плин при високих густинах у вигляді поправок виразів (2.22)-(2.23). Ті ж поправки можуть бути легко поширені на випадок твердих опуклих частинок плин у неупорядкованому пористому середовищі. Метою модифікацій було зробити так, щоб зменшити роль розбіжності $\eta_1 = \phi$ або перекласти цю розбіжність на більш високі густини і в той же час не втратити переваги виразів (2.22)-(2.23) при малих густинах. Перше успішне наближення називається SPT2b [63] і може бути отримане, якщо Φ замінити на ϕ_0 всюди у виразі для стисливості (2.21) для першого члена, де Φ замінюється ϕ . У результаті рівняння (2.22)-(2.23) можна переписати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + \frac{1}{2}(A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)^{SPT2b} = & -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right) + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Друге наближення називається SPT2b1 [62, 64], коригує SPT2b, уникаючи розбі-

жність $\eta_1 = \phi$ через розкладений логарифмічний член в рівнянні (2.25)

$$-\ln(1 - \eta_1/\phi) = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta_1/\phi_0)} \quad (2.27)$$

Таким чином отримуємо наближення SPT2b1 з формулами:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} &= -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + (1 + A)\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ &+ \frac{1}{2}(A + 2B)\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b1} &= -\frac{1}{1 - \eta_1/\phi_1}\frac{\phi_0}{\phi} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1\right)\frac{\phi_0}{\eta_1}\ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) \\ &+ \frac{A}{2}\frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3}\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Два інші наближення, названі SPT2b2 і SPT2b3, містять третій тип пористості ϕ^* , який визначається максимальним значенням упаковки частинок плин у заданому пористому середовищі і вони забезпечують більш правильний опис термодинамічних властивостей плин з високою густиною. Для включення ϕ^* у виразі для хімічного потенціалу (2.25) логарифмічний член модифікується наступним чином:

$$-\ln(1 - \eta/\phi) = -\ln(1 - \eta/\phi^*) + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta/\phi^*)}. \quad (2.30)$$

Отже, наближення SPT2b2 ми отримали таке:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b2} &= -\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}(1 + A) \\ &+ \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)} + \frac{1}{2}(A + 2B)\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b2} &= -\frac{\phi^*}{\eta_1}\ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}\right)\frac{\phi_0}{\eta_1}\ln\left(\frac{1}{\eta_1}\phi_0\right) + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ \frac{\phi^* - \phi}{\phi}\left[\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*}\right] + \frac{A}{2}\frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Нарешті, наближення SPT2b3 може бути отримане за аналогічною формулою (2.30) у вигляді розкладу логарифмічного члену $\ln(1 - \eta_1/\phi^*)$ у виразі для хімічного потенціалу (2.29). У результаті ми отримуємо:

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b3} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)} \\ & + A \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{1}{2}(A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)^{SPT2b3} = & \frac{\phi^* - \phi}{\phi} \left[\ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*} \right] + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + \frac{\phi_0 - \phi^*}{\phi^*} \left[\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right] + \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Варто відзначити, що всі з представлених наближень можуть призвести до того ж самого виразу другого віріального коефіцієнту (2.24). Нещодавно було показано, в [13, 64] на прикладі одновимірної системи плин у неупорядкованій матриці, що ϕ^* пов'язано з ϕ_0 і ϕ через наступне рівняння:

$$1/\phi^* = (1/\phi - 1/\phi_0) / \ln(\phi_0/\phi). \quad (2.35)$$

Так як рівняння 2.35 представлено в загальних рисах і не залежить безпосередньо від розмірності системи, то отримані в [13, 62] результати можуть бути поширені і на трьохмірний випадок. Простий аналіз рівняння 2.35 показує, що в об'ємі всі пористості $\phi = \phi_0 = \phi^* = 1$. Таким чином, вирази для тиску і хімічного потенціалу об'ємного твердосферного плин мають загальну розбіжність $\eta = 1$ [21, 136]. І те ж саме стосується твердих опуклих частинок плин в об'ємі. У випадку плин в пористому середовищі отримуємо нерівність $\phi < \phi^* < \phi_0 < 1$. Також слід зазначити, що у випадку розміру матричних частинок, більших, ніж розмір частинок плин, $\phi \rightarrow \phi_0$ і всі розглянуті апроксимації можуть привести до того ж результату, який еквівалентний об'ємному плин з ефективною упаковкою $\hat{\eta}_1 = \eta_1/\phi_0$.

Табл. 2.1. Параметри і характеристики матриці для систем А, В, С і D.

System	η_0	r_0/R_1	l_0/r_0	R_1/R_0	S_1/S_0	α_0	ϕ_0	ϕ
A	0.282	3	4/3	0.250	0.0667	1.111	0.754	0.556
B	0.271	2	3	0.286	0.1000	1.46	0.762	0.49
C	0.099	2	5	0.222	0.0714	1.658	0.9052	0.781
D	0.167	1	20	0.167	0.0454	4.125	0.846	0.491

2.2.3. Дослідження властивостей плинів твердих випуклих тіл у пористих середовищах.

Згідно представленого вище формалізму ми застосовуємо теорію масштабної частинки для опису плин у твердих опуклих частинок в матриці твердих опуклих частинок або матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються. Почнемо з конкретизації виразів для можливої успішної вставки масштабної частинки в порожню матрицю. Відповідний вираз для $p_0(\lambda_s)$ отримуємо за умови $\lambda_s \leq 0$ для випадку матриці твердих опуклих частинок:

$$\begin{aligned}
 p_0(\lambda_s) &= 1 - \eta_0 \left(1 + \lambda_s \frac{R_1 S_0}{V_0} + \lambda_s^2 \frac{S_1 R_0}{V_0} + \lambda_s^3 \frac{V_1}{V_0} \right) \\
 &= 1 - \eta_0 \left(1 + 3\lambda_s \alpha_0 \frac{R_1}{R_0} + 3\lambda_s^2 \alpha_0 \frac{S_1}{S_0} + \lambda_s^3 \frac{V_1}{V_0} \right)
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

і для випадку матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються

$$p_0(\lambda_s) = \exp \left[-\eta_0 \left(1 + 3\lambda_s \alpha_0 \frac{R_1}{R_0} + 3\lambda_s^2 \alpha_0 \frac{S_1}{S_0} + \lambda_s^3 \frac{V_1}{V_0} \right) \right], \tag{2.37}$$

де $\eta_0 = \rho_0 V_0$, $\rho_0 = \frac{N_0}{V}$, N_0 – число матричних частинок, V – об'єм системи, $\alpha_0 = \frac{R_0 S_0}{3V_0}$ – параметр несферичності матричних частинок, λ_s – масштабуючий параметр. V_0 , S_0 і R_0 – це об'єм, площа і середня кривизна матричних частинок відповідно. Таким чином, вираз для геометричної пористості матриці твердих опуклих частинок має вигляд

$$\phi_0 = p_0(\lambda_s = 0) = 1 - \eta_0. \tag{2.38}$$

А для матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються, цей вираз є наступним:

$$\phi_0 = p_0(\lambda_s = 0) = e^{-\eta_0}. \quad (2.39)$$

Використовуючи теорію масштабної частинки, отримуємо вираз для термодинамічної пористості ϕ :

$$\begin{aligned} \phi = e^{-\beta\mu_1^0} = (1 - \eta_0) \exp & \left[- \left(\frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \left(3\alpha_0 \left(\frac{R_1}{R_0} + \frac{S_1}{S_0} \right) + \frac{V_1}{V_0} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{3\alpha_0\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} \left(3\alpha_0 \frac{R_1^2}{R_0^2} + 2\frac{V_1}{V_0} \right) + \frac{3\alpha_0^2\eta_0^3}{(1 - \eta_0)^3} \frac{V_1}{V_0} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

у випадку матриці твердих опуклих частинок

$$\phi = e^{-\beta\mu_1^0} = \exp \left[-\eta_0 \left(1 + 3\alpha_0 \frac{R_1}{R_0} + 3\alpha_0 \frac{S_1}{S_0} + \frac{V_1}{V_0} \right) \right] \quad (2.41)$$

і у випадку матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються. Можна легко показати, що ϕ є завжди меншою, ніж ϕ_0 , окрім границі точкової частинки, де $\phi = \phi_0$. З формули (2.19) маємо коефіцієнти A і B для плин у матриці твердих опуклих частинок

$$\begin{aligned} A = 3 & \left[2\alpha_1 + \alpha_0 \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)} \frac{R_1}{R_0} (1 + 3\alpha_1) \right. \\ & \left. + \alpha_0 \frac{S_1}{S_0} \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)} + 3\alpha_0^2 \frac{R_1^2}{R_0^2} \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} \right], \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$B = \frac{9}{2} \left(\alpha_1 + \alpha_0 \frac{R_1}{R_0} \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \right)^2 \quad (2.43)$$

та плин у твердих опуклих частинок в матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються

$$A = 3 \left[2\alpha_1 + \alpha_0 \eta_0 \frac{R_1}{R_0} (1 + 3\alpha_1) + \alpha_0 \frac{S_1}{S_0} \eta_0 + 3\alpha_0^2 \frac{R_1^2}{R_0^2} \eta_0^2 \right], \quad (2.44)$$

$$B = \frac{9}{2} \left(\alpha_1 + \alpha_0 \frac{R_1}{R_0} \eta_0 \right)^2. \quad (2.45)$$

Використовуючи аналітичні вирази, які представлені вище, нами розраховано хімічний потенціал плин у твердих опуклих частинок в матрицях твердих опуклих

частинок і матрицях твердих опуклих частинок, що перекриваються в залежності від густини у різних наближеннях SPT2. В рамках запропонованих наближень використовуються три типи пористості, а саме: геометрична пористість ϕ_0 , термодинамічна пористість ϕ і пористість ϕ^* , яка визначається максимально доступною кількістю плин у порах досліджуваної матриці, визначається згідно 2.35. Геометричну пористість ϕ_0 розраховуємо із упаковки матричних частинок і для матриці твердих опуклих частинок η_0 знаходимо з (2.38), а для матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються, з (2.39). Термодинамічну пористість ϕ для матриць твердих опуклих частинок і твердих опуклих частинок, що перекриваються, можна отримати з (2.40) і (2.41) відповідно. Термодинамічна пористість ϕ , крім залежності від η_0 , залежить також від параметру несферичності матричних частинок $\alpha_0 = \frac{R_0 S_0}{3V_0}$ і відношень R_1/R_0 , S_1/S_0 та V_1/V_0 . Кожне із цих відношень може бути представлене через параметри несферичності частинок плин і матриці, наприклад для V_1/V_0 маємо

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{R_1 S_1 \alpha_0}{R_0 S_0 \alpha_1}. \quad (2.46)$$

Таким чином, для заданої несферичності частинок плин α_1 і фіксованих відношень R_1/R_0 та S_1/S_0 термодинамічна пористість ϕ зменшується, коли α_0 збільшується (рис. 2.1, зліва). З іншої сторони, при фіксованій несферичності матричних частинок α_0 і фіксованих відношеннях значеннях R_1/R_0 і S_1/S_0 , термодинамічна пористість ϕ повільно збільшується із збільшенням несферичності частинок плин (рис. 2.1, справа). Проте, залежність пористості ϕ від α_1 є дуже слабкою в порівнянні із залежністю від α_0 (особливо для випадку матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються) і вона стає практично непомітною, починаючи з $\alpha_1 = 2.0$. З метою перевірки точності різних наближень SPT2 ми провели порівняння із даними комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Як приклад, розглянуто твердосферний плин (плин ТС) в матриці твердих сфероциліндричних частинок, що перетинаються. Досліджено чотири набори параметрів для досліджуваної системи (див. Табл. 2.1). Користуючись різними наближеннями, проведено порівняння теоретичних і комп'ютерних залежностей хімічного потенціалу

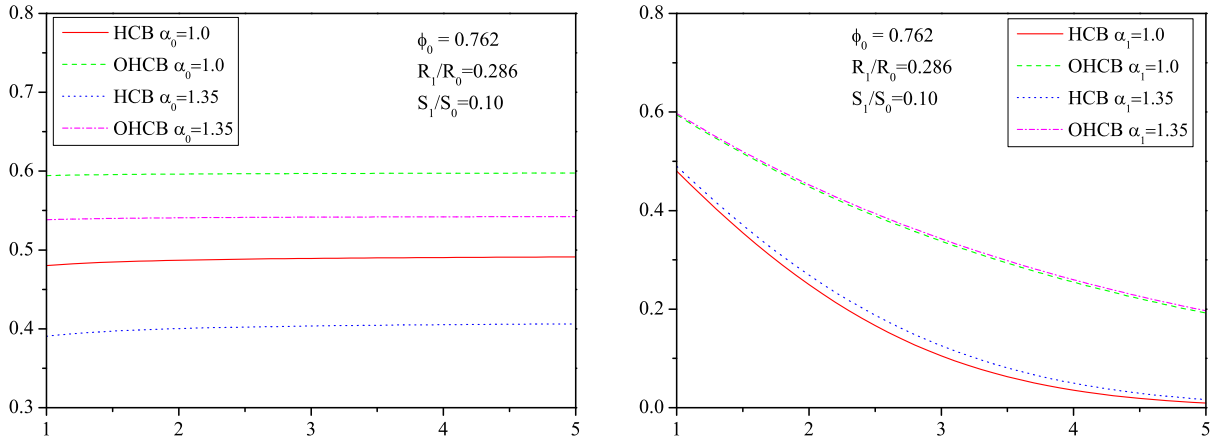


Рис. 2.1. Вплив несферичності частинок матриці на пористість ϕ для твердих опуклих частинок плин у матрицях твердих опуклих частинок або матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються в залежності від α_0 (зліва) і α_1 (справа) з зафіксованим відношенням $\frac{R_1}{R_0}$ і $\frac{S_1}{S_0}$ відповідно

плину від його густини (упаковки) η_1 . Таке порівняння представлено на рис. 2.2. Як видно з рисунка, при низьких густинах плин у всі наближення є достатньо коректними. Однак з ростом густини наближення SPT2 помітно переоцінює хімічний потенціал порівняно з даними комп'ютерного моделювання. Наближення SPT2b значно покращує результати порівняння при проміжних густинах плин. При цьому результати SPT2b добре узгоджуються також з результатами інших наближень SPT2b1, SPT2b2, SPT2b3. Однак, як було показано в [9], у випадку великої різниці між ϕ і ϕ_0 при високих густинах наближення SPT2b1, SPT2b2 і SPT2b3 дають кращі результати порівняно з SPT2b, оскільки не містять некоректної розбіжності при $\eta = 0$.

Вплив несферичності частинок плин α_1 на хімічний потенціал можна побачити на рис. 2.3 для випадків матриць твердих опуклих частинок і матриці твердих опуклих частинок, що перекриваються. Подібно, як на рис. 2.2, результати отримані в наближенні SPT2b. При фіксованих R_1/R_0 , S_1/S_0 та постійному значенні α_0 , термодинамічна пористість ϕ залежить від α_1 тільки через відношення V_1/V_0 (див. вирази (2.40) і (2.41)). Оскільки, відношення V_1/V_0 є пропорційне до α_0/α_1 (2.46), збільшення α_1 приводить до збільшення ϕ (рис. 2.1, справа). Та-

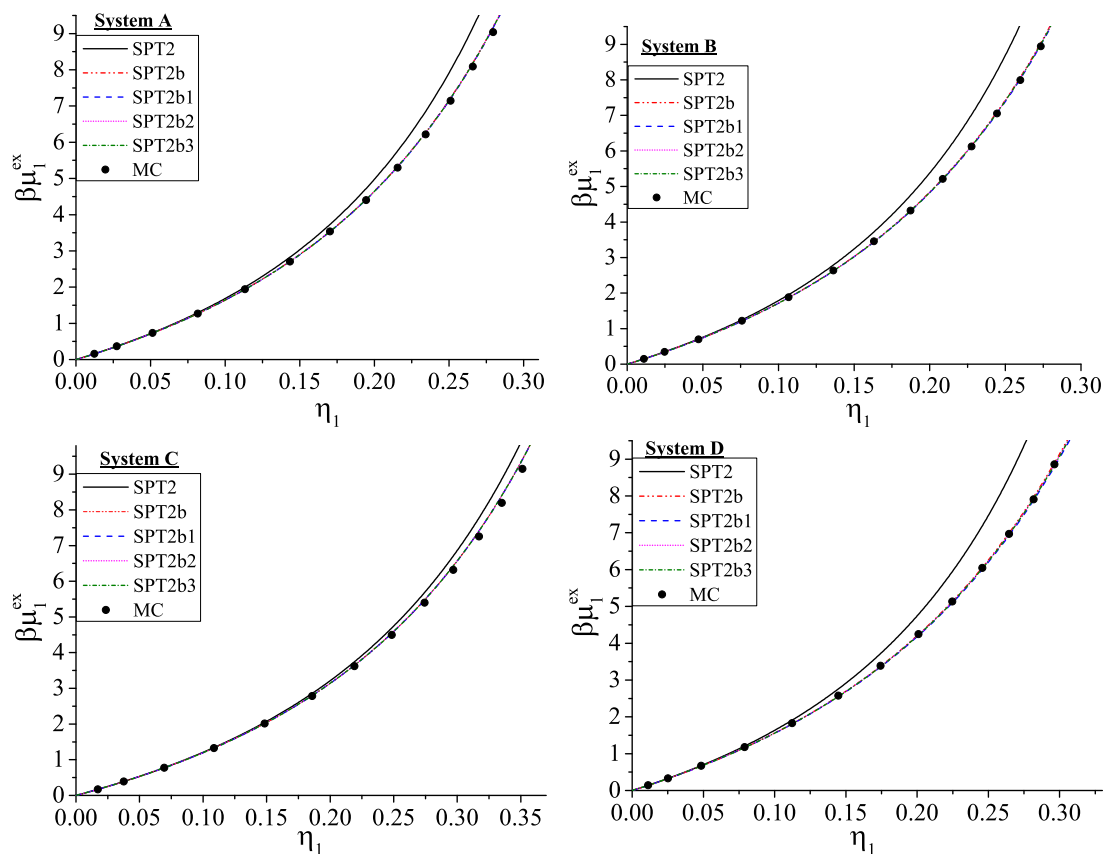


Рис. 2.2. Залежність хімічного потенціалу від густини для різних систем (див. Табл. 2.1). Порівняння SPT2 в різних наближеннях (лінії) з комп'ютерним моделюванням GCMC (символи).

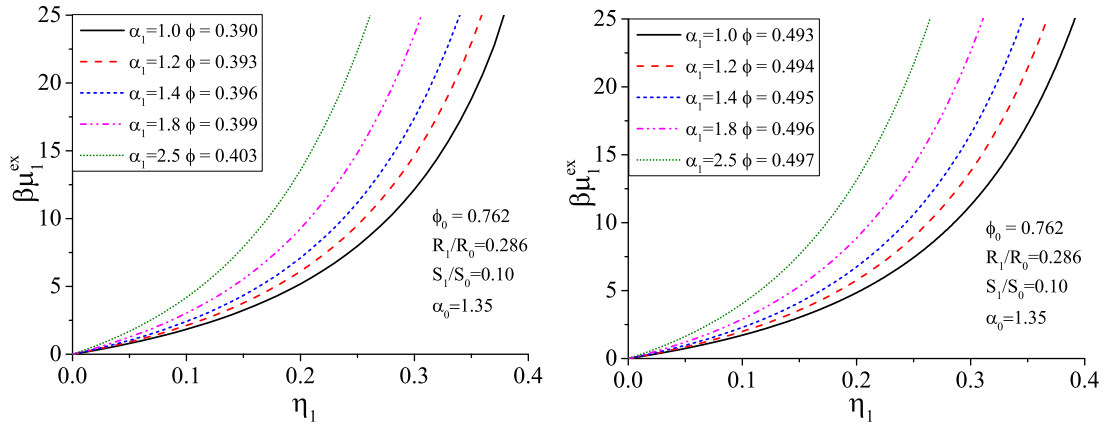


Рис. 2.3. Залежність $\beta\mu_1^{ex}$ при різних α_1 .

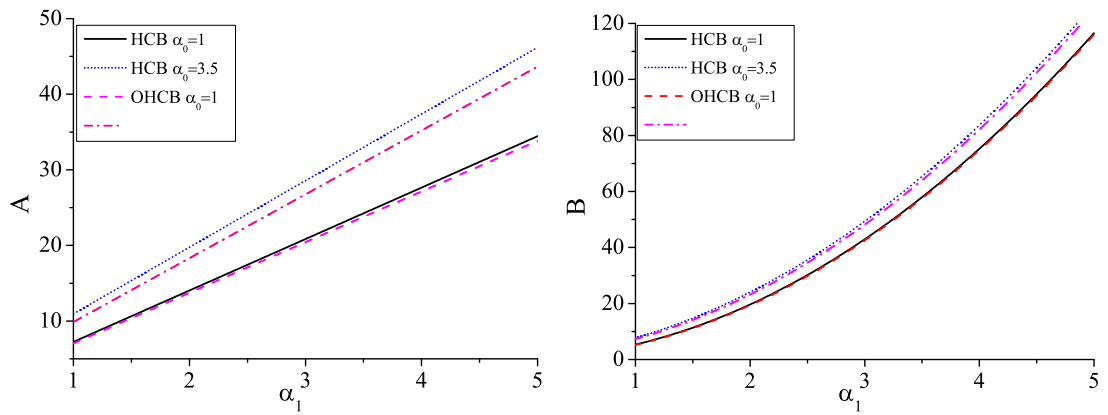


Рис. 2.4. Залежність констант A і B від параметру несферичності частинок плинну α_1 .

ким чином, можна очікувати, що хімічний потенціал повинен зменшуватись через те, що ϕ впливає прямо на вклад до хімічного потенціалу, який пов'язаний із границею безмежного розведення μ_1^0 . Проте, на рис. 2.3 спостерігається протилежна поведінка, яка пояснюється іншим вкладом до хімічного потенціалу, який містить коефіцієнти A і B. Згідно виразів (2.42) і (2.44) на рис. 2.4 представлено графіки для A і B в залежності від параметру несферичності α_1 . Очевидно, що ці коефіцієнти ростуть швидше із збільшенням α_1 . Беручи до уваги те, що в залежності ϕ від α_1 є доволі слабке зростання (рис. 2.1, справа), повний хімічний потенціал повинен зростати також.

2.3. Врахування притягальних взаємодій.

Наступний крок теоретичного опису пов'язаний з розглядом притягальної взаємодії частинок. Для спрощення ми розглянемо простий плин з міжмолекулярною взаємодією у формі

$$v_{11}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ u_{11}(r), & r > \sigma_1 \end{cases} \quad (2.47)$$

де $u_{11}(r) \leq 0$ - притягувальна частина взаємодії.

В попередньому розділі ми розглядали можливість врахування притягальної взаємодії шляхом узагальнення рівняння Ван дер Ваальса. В цьому параграфі скористаємось теорією збурень Баркера-Гендерсона (БГ), узагальнюючи її на випадок плинів у неупорядкованому пористому середовищі. В рамках реплічного підходу [20, 30], згідно з яким дослідження плину у неупорядкованому пористому середовищі може бути замінено рівноважною сумішшю, що складається з матричних частинок та s ідентичних копій (або реплік) частинок плину при $s \rightarrow 0$. При цьому вільна енергія плину [30]

$$F = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} F(s), \quad (2.48)$$

де $F(s)$ - вільна енергія $(s + 1)$ -компонентної рівноважної суміші.

В рамках високотемпературної теорії збурень [165] перший член відповідає високотемпературному наближенню,

$$\frac{\beta(F - F_0)^{HTA}}{V} = \frac{1}{2} \rho_1^2 \beta \int d\bar{r} g_{11}^{HS}(r) u_{11}(r), \quad (2.49)$$

де F і $g_{11}^{HS}(r)$ - вільна енергія і функція розподілу плину твердих сфер у неупорядкованому пористому середовищі відповідно.

Для врахування наступних доданків, слідуючи за Баркером і Гендерсоном [134, 166], напишемо вільну енергію у формі

$$\begin{aligned} \frac{\beta(F - F_0)^{BH}}{V} &= \frac{1}{2} \rho_1^2 \beta \int d\bar{r} g_{11}^{HS}(r) u_{11}(r) - \frac{1}{4} \rho_1^2 \beta \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \int d\bar{r} \\ &\times u_{11}^2(r) \left[\frac{\partial(\rho_1 g_{11}^{HS}(r))}{\partial \rho_1} \right]_{HS}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Диференціюючи вільну енергію по густині плинну, отримуємо наступний вираз для хімічного потенціалу плинну:

$$\beta\mu_1 = \beta\mu_1^{HS} + \beta\mu_1^{HTA} + \beta\mu_1^{BH}, \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (1 + A)\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + \frac{1}{2}(A + 2B)\frac{(\eta_1/\phi)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + (1 + A)\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ & + \frac{1}{2}(A + 2B)\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

де μ_1^{HS} - доданок від твердих сфер, який може бути заданий рівнянням (2.52) в рамках наближення SPT2b або рівнянням (2.53) в рамках наближення SPT2b1.

$$\beta\mu_1^{HTA} = 2\pi\beta\rho_1 \left[2I(\rho_1) + \rho_1 \frac{\partial}{\partial\rho_1} I(\rho_1) \right] \quad (2.54)$$

є високотемпературне наближення,

$$\begin{aligned} \beta\mu_1^{BH} = & -\pi\beta\rho_1 \left[2J(\rho_1) \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} + \rho_1 J(\rho_1) \frac{\partial}{\partial\rho_1} \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \right. \\ & + 4\rho_1 \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \frac{\partial}{\partial\rho_1} J(\rho_1) + \rho_1^2 \frac{\partial J(\rho_1)}{\partial\rho_1} \frac{\partial}{\partial\rho_1} \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \\ & \left. + \rho_1^2 \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \frac{\partial^2 J(\rho_1)}{\partial\rho_1^2} \right] \end{aligned} \quad (2.55)$$

є вираз в наближенні Баркера і Гендерсона (БГ).

Вирази для ізотермічної стисливості $\left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS}$ і другої похідної $\frac{\partial}{\partial\rho_1} \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS}$ для системи відліку можна знайти з рівняння (2.26) або рівняння (2.29) в рамках SPT2b або SPT2b1 наближень відповідно з відповідними виразами.

$$\begin{aligned}
I(\rho_1) &= \int_0^\infty g_{11}^{HS}(r) u_{11}(r) r^2 dr, \\
J(\rho_1) &= \int_0^\infty g_{11}^{HS}(r) u_{11}^2(r) r^2 dr
\end{aligned} \tag{2.56}$$

Проблема розрахунку функції розподілу $g_{11}^{HS}(r)$ буде розглянута в наступному підрозділі.

Тиск може бути розрахований із термодинамічного співвідношення.

$$\beta P = \beta \rho_1 \mu_1 - \beta \frac{F}{V}. \tag{2.57}$$

В результаті

$$\beta P = \beta P^{HS} + \beta P^{HTA} + \beta P^{BH}, \tag{2.58}$$

де P^{HS} - доданок від твердих сфер, який може бути знайдений з рівняння (2.26) в рамках наближення SPT2b або з рівняння (2.29) в рамках наближення SPT2b1.

$$\frac{\beta P^{HTA}}{\rho_1} = 2\pi\beta\rho_1 \left[I(\rho_1) + \rho_1 \frac{\partial}{\partial \rho_1} I(\rho_1) \right] \tag{2.59}$$

є високотемпературне наближення ,

$$\begin{aligned}
\frac{\beta P^{BH}}{\rho_1} &= -\pi\beta\rho_1 \left[J(\rho_1) \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} + \rho_1 J(\rho_1) \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \right. \\
&\quad + 3\rho_1 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \frac{\partial}{\partial \rho_1} J(\rho_1) + \rho_1^2 \frac{\partial J(\rho_1)}{\partial \rho_1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \\
&\quad \left. + \rho_1^2 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \frac{\partial^2 J(\rho_1)}{\partial \rho_1^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.60}$$

є наближення Баркера і Гендерсона (БГ).

2.3.1. Реплічні рівняння Орнштейна-Церніке та деякі деталі розрахунку

Функція розподілу $g_{11}^{HS}(r)$, яка необхідна для розрахунку інтегралів (2.56), може бути отримана з розв'язку реплічних рівнянь Орнштейна-Церніке (РОЦ)

[20].

$$\begin{aligned}
h_{00} &= c_{00} + \rho_0 c_{00} \otimes h_{00} \\
h_{10} &= c_{10} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{00} + \rho_1 c_c \otimes h_{10} \\
h_{11} &= c_{11} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{01} + \rho_1 c_c \otimes h_{11} + \rho_1 c_b \otimes h_c \\
h_c &= c_c + \rho_1 c_c \otimes h_c,
\end{aligned} \tag{2.61}$$

де символ $\otimes$ означає згортку.

Парні та прямі кореляційні функції плин-плин розділені на приєднані та заблоковані частини

$$\begin{aligned}
h_{11}^{(r)} &= h^c(r) + h^b(r) \\
c_{11}(r) &= c^c(r) + c^b(r).
\end{aligned} \tag{2.62}$$

Так само, як і в теорії рідкого стану [21, 136], РОЦ потребують додаткових умов замикання. Для плину твердих сфер в твердосферній матриці, що розглядається в цьому розділі як система відліку, може бути використано наближення Перкуса-Євіка (ПЄ). Як було показано [167, 168], це наближення дає результати для парної кореляційної функції розподілу, які добре узгоджуються з комп'ютерними симуляціями. В наближенні Перкуса-Євіка (ПЄ) для твердосферного плину в твердосферній матриці $c_b^{(r)} = 0$, $c_c(r) = c_{11}(r)$ і

$$\begin{aligned}
h_{00}(r) &= -1, \text{ for } r < \sigma_0, & c_{00}(r) &= 0 \text{ for } r > \sigma_0 \\
h_{10}(r) &= -1, \text{ for } r < \sigma_{01}, & c_{10}(r) &= 0 \text{ for } r > \sigma_{01} \\
h_{11}(r) &= -1 \text{ for } r < \sigma_1, & c_{11}(r) &= 0 \text{ for } r > \sigma_1
\end{aligned} \tag{2.63}$$

де $\sigma_{01} = \frac{1}{2}(\sigma_0 + \sigma_1)$.

Набір рівнянь (2.61) у поєднанні умовами замикання (2.63) вирішується чисельно, використовуючи гібридну процедуру Ньютона-Рафсона [35]. Деякі результати для $g_{11}^{HS}(r) = 1 + h_{11}(r)$ представлені на фігурі 2.5. Як видно з рисунка, функція $g_{11}^{HS}(r)$ має типову поведінку для плину твердих сфер. У лівій панелі рисунка видно, що для фіксованої густини плину збільшення густини матриці, тобто зниження пористості матриці, призводить до збільшення $g_{11}^{HS}(r)$ на коротких відстанях. Той же ефект спостерігається, якщо густина плину збільшується,

але густина матриці залишається постійною (права панель). На рисунку представлено також порівняння результатів РОЦ з моделюванням Монте-Карло для низької та високої густини плин, твердих сфер в матриці твердих сфер. Ясно видно, що вони добре узгоджуються, крім контактного значення $g_{11}^{HS}((\sigma + 1))$ для густини плин, що дещо нижчий у випадку рівнянь РОЦ. Крім того, представлені дві точки контактного значення, отриманого від SPT для плин у матриці, які трохи перевищують значення РОЦ, тобто ближче до відповідних результатів моделювання.

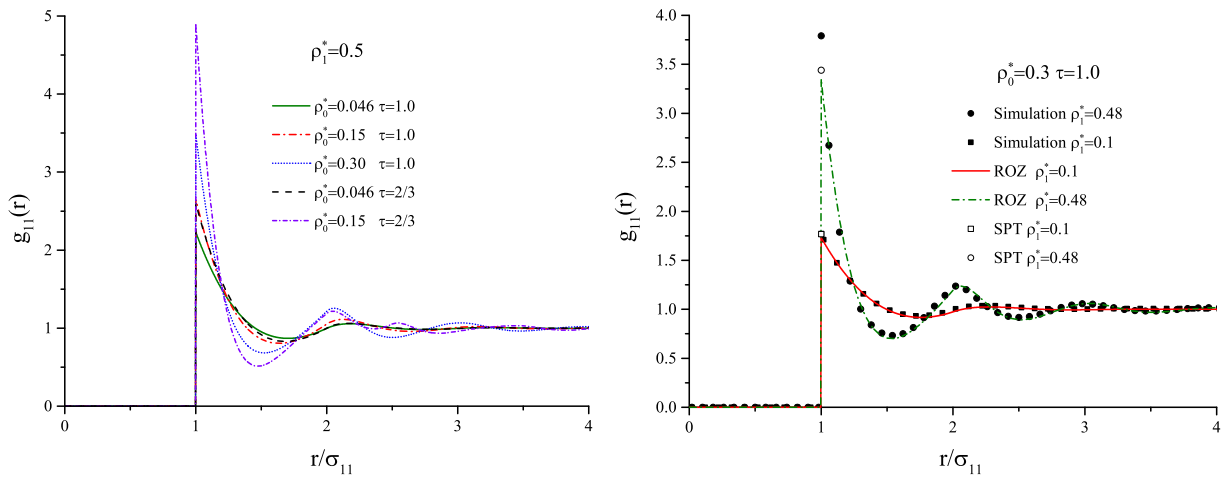


Рис. 2.5. Функція розподілу плин-плин $g_{11}(r)$ для різних густин матриці $\rho_0^* = \rho_0 \sigma_0^3$ і густини плин $\rho_1^* = \rho_1 \sigma_1^3$.

Взаємодія плин-плин розкладається у твердовзаємодіючу частину і частину Леннард-Джонса 12-6 хвостом слідуючи розбиттю потенціалу Віку Чандлеру і Андерсену [169], тобто

$$u_{11}(r) = \begin{cases} -\epsilon, & \text{for } \sigma_1 < r < \sqrt[6]{2}\sigma_1 \\ 4\epsilon \left[(\sigma_1/r)^{12} - (\sigma_1/r)^6 \right] & \text{for } r > \sqrt[6]{2}\sigma_1 \end{cases} \quad (2.64)$$

Спочатку скористаємось твердотільною системою відліку для всього потенціалу відштовхування, щоб уникнути труднощів, пов'язаних із залежністю температури від діаметру для м'якого відштовхування [166]. Більш того, притягальна частина хвоста Леннард-Джонса обрізається при $r = 2.5\sigma_1$, щоб порівняти з відповідними результатами комп'ютерного моделювання [28, 56].

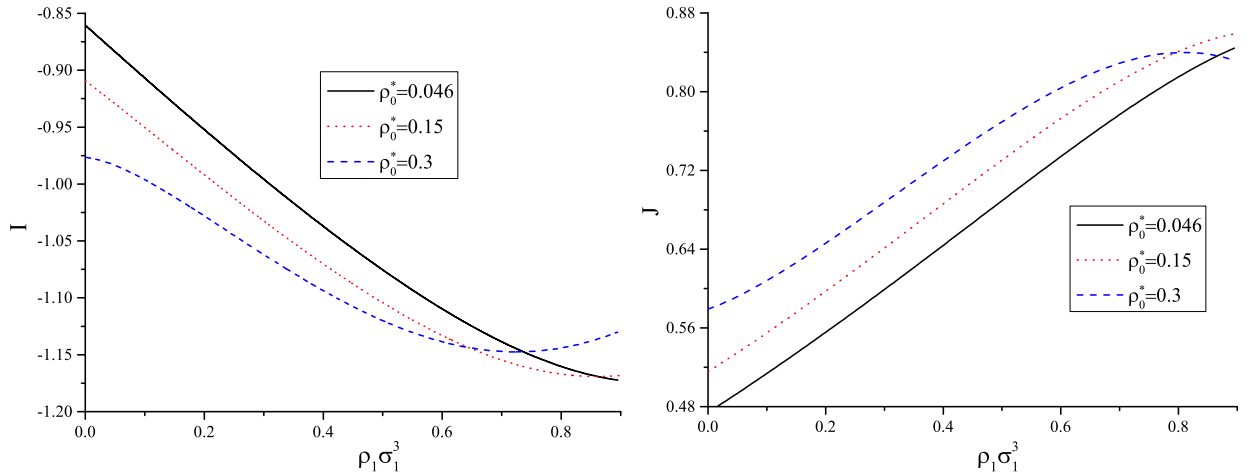


Рис. 2.6. Залежність інтегралів $I(\rho_1)$ і $J(\rho_1)$, заданих (2.56) від густини плинину при різних густині матриці

Інтеграли $I(\rho_1)$ і $J(\rho_1)$ необхідні в узагальненій теорії Баркера і Гендерсона, яка була розрахована відповідно до (2.56). Залежності $I(\rho_1)$ і $J(\rho_1)$ від густини плинину показано на фігурі 2.6. Як ми бачимо, ці залежності досить гладкі і можуть бути інтерпольовані в поліноміальну форму. Для зручності ми використовуємо поліноми 9-го порядку.

Для того, щоб розрахувати фазову діаграму плинину всередині матриці, ми повинні розв'язати систему рівнянь

$$\begin{aligned}\mu_1(\rho_1^v, T) &= \mu_1(\rho_1^l, T) \\ P(\rho_1^v, T) &= P(\rho_1^l, T)\end{aligned}\tag{2.65}$$

де ρ_1^v і ρ_1^l - густина плинину в газовій та рідинній фазі відповідно. Ми розв'язуємо цю систему нелінійних рівнянь методом Ньютона-Рафсона. Таким чином побудовано фазові діаграми рідинно-газової фази плинину, що містяться в матрицях твердих сфер.

2.4. Результати і обговорення

Тепер ми застосуємо теорію, представлену в попередньому розділі, для опису фазової діаграми рідини-газу розглянутої моделі плинину у твердосферному неупорядкованому пористому середовищі. Оскільки в розглянутій моделі немає взаємо-

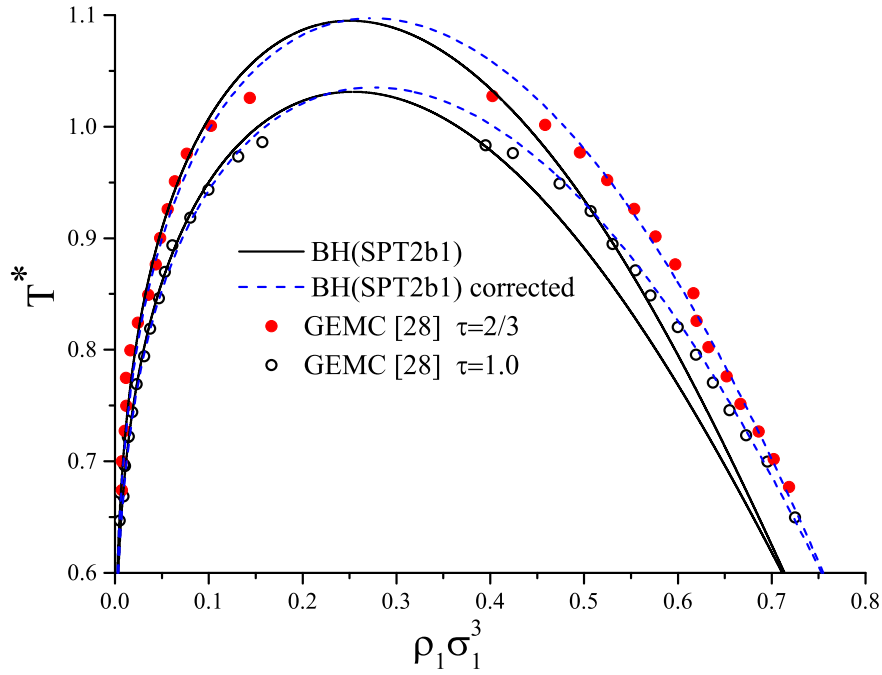


Рис. 2.7. Ефект відношення розміру $\tau = \sigma_1/\sigma_0$ на кривій співіснування газ-рідина для плинун Леннард-Джонса, адсорбованої в матриці твердих сфер при фіксованій пористості $\phi_0 = 0.95$. Теоретичні прогнози наведені в рамках теорії Баркера і Гендерсона з описом системи відліку в рамках наближення SPT2b1. Суцільні лінії відповідають моделі з взаємодією плин-плин у вигляді (2.67). Пунктирні лінії відповідають результатам Баркера і Гендерсона з корекцією, на температурну залежність розміру плинун згідно з (2.69).

дії між плинном і матричними частинками, єдиним ефектом матриці є обмеження плинун всередині виключеного об'єму, який розподілений між порами і відповідними параметрами, якими є густина матриці $\rho_0^* = \rho_0 \sigma_0^3$ або пов'язана з нею пористість $\phi_0 = 1 - \eta_0$, $\eta_0 = \frac{1}{6} \pi \rho_0^*$ і співвідношення частинок плинун та діаметрів матриці $\tau = \sigma_1/\sigma_0$.

Розглянемо ефект обмеження матриці, змінюючи співвідношення розмірів частинок плинун та матриці $\tau = \sigma_1/\sigma_0$ при фіксованій пористості. Ми порівнюємо теоретичні результати з даними комп'ютерного моделювання, отриманими в [28] методом Гіббсівського ансамблю Монте-Карло (ГАМК) для потенціалу Леннард-Джонса

$$v_{11}(r) = 4\epsilon_{11} \left[\left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^6 \right] \quad (2.66)$$

з радіусом обрізання $r = 2.5\sigma_1$

Як перший крок теоретичного розгляду ми розглядаємо модель із взаємодією плин-плин у вигляді (3.31) з потенціалом

$$v_{11}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ 4\epsilon_{11} \left[(\sigma_1/r)^{12} - (\sigma_1/r)^6 \right] & \sigma_1 < r < 2.5\sigma_1 \\ 0, & r > 2.5\sigma_1 \end{cases} \quad (2.67)$$

На рис. 2.7 в координатах $\rho_1^* = \rho_1 \sigma_1^3$ і $T^* = \frac{kT}{\epsilon_{11}}$ приведені розраховані на основі теорії БГ криві співіснування газ-рідина для плину з потенціалом взаємодії 2.67, що знаходиться в пористому середовищі з фіксованою пористістю $\phi_0 = 0.95$, що відповідає $\eta_0 = 0.05$ при $\tau = 1$ і $\tau = 3/2$. На цьому ж рисунку наведено порівняння теоретичних результатів, розрахованих для потенціалу (2.67) з даними комп'ютерного моделювання [28] для потенціалу Леннард-Джонса (2.66). Як бачимо, є відповідність між результатами, отриманими в теорії Баркера і Гендерсона та комп'ютерними симуляціями. Проте існує сильна невідповідність для плину в області низьких температур. Ми вважаємо, що це відхилення пов'язане з відштовхувальною частинкою, прийнятою для симуляційних та теоретичних моделей. У відповідності з (2.66) потенціал відштовхування є

$$\varphi_{11}(r) = 4\epsilon_{11} \left[\left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^6 \right], \quad r < \sigma_1 \quad (2.68)$$

І, як запропонували Баркер та Гендерсон [166], діаметр частинок плину повинен бути змінений з σ_1 на температурно залежний діаметр

$$d_1^{BH} = \int_0^{\sigma_1} [1 - \exp(-\beta\varphi_{11}(r))] dr. \quad (2.69)$$

Прості розрахунки показують, що такі зміни не настільки великі. Наприклад, для $T^* = 1.1$ $d_1^{BH} = 0.9711$ і для $T^* = 0.6$ $d_1^{BH} = 0.9815$. Наші попередні розрахунки показують, що такі зміни практично не змінюють результатів наших розрахунків. Але більш істотним є те, що на рисунку 2.7 в осі абсцис ми повинні змінити $\rho_1(d_1^{BH})^3$ на

$$\rho_1^* = \rho_1 \sigma_1^3. \quad (2.70)$$

Після такої модифікації суцільні лінії (результати Баркера і Гендерсона для (2.67) моделі) зміняться на пунктирну лінію (результати Баркера і Гендерсона з модифікацією (2.70)). Як ми бачимо з рисунку 2.7 в результаті такої модифікації теоретичні криві краще збігаються з комп'ютерними даними симуляції.

2.5. Висновки

Отримано аналітичні вирази в рамках узагальненої теорії масштабної частинки для хімічного потенціалу і тиску плину несферичних випуклих частинок у пористому середовищі, сформованому матрицею несферичних частинок. Показано вплив параметра несферичності α_1 на залежність хімічного потенціалу від густини. Показано, що зі збільшенням асферичності частинок хімічний потенціал стрімкіше зростає.

Узагальнено теорію збурень Баркера-Гендерсона для простих плинів на випадок наявності пористого середовища. Для опису твердосферної моделі у твердо-сферній матриці була застосована теорія масштабної частинки як система відліку. Отримані добрі відповідності з існуючими в літературі даними комп'ютерного моделювання. Теорія правильно відтворює основні особливості впливу пористого середовища на фазове співіснування рідини-газу простих плинів, тобто із зменшенням пористості критичні точки рухаються у бік нижчих густин плину і нижчих температур. Також помічено, що при фіксованій геометричній пористості, але змінних розмірах матричних частинок критична температура зростає. Якщо розмір матричних частинок стає більшим, то критична температура такої моделі рухається до критичної температури об'ємного випадку, тоді як критична густина практично не змінюється і в обмеженні $\tau \rightarrow 0$ переміщується до об'ємного критичного значення пористості ϕ_0 .

РОЗДІЛ 3

ПЛИНИ ТВЕРДИХ СФЕРОЦИЛІНДРИЧНИХ ЧАСТИНОК У НЕВПОРЯДКОВАНИХ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ.

3.1. Вступ

У даному розділі представлено розробку теорії для опису анізотропних молекулярних плинів, молекули яких характеризуються короткодіючою відштовхувальною взаємодією. Для цього запропоновано узагальнення рівняння на анізотропні плини в пористих середовищах, яке базується на рівнянні стану твердих сфероциліндричних частинок у невідпорядкованому пористому середовищі, отримане в рамках теорії масштабної частинки. На основі отриманого рівняння ми проводимо дослідження ізотропно-нематичної фазової поведінки молекулярних систем в залежності від анізотропії молекул та пористості пористого середовища.

Перші досить точні аналітичні результати для плину твердих сфер з твердою взаємодією в матрицях твердих сфер, що перекриваються (ТСП) і матрицях твердих сфер (ТС), отримані зовсім недавно [60, 61, 63] шляхом розширення теорії класичної масштабної частинки (ТМЧ) [55, 56, 170].

Чудова особливість ТМЧ - це можливість її узагальнення для опису неферичних твердих опуклих плинів в об'ємі, що і було зроблено [58, 59], та використання двох [119, 171] масштабних параметрів. Теорія масштабної частинки також може бути застосована для опису нематичного упорядкування у твердих опуклих частинках (ТОЧ) [119, 171, 172]. Останнім часом теорія масштабної частинки була поширена на плини ТОЧ, що містяться у невідпорядкованій матриці [14]. Представлено узагальнення теорії масштабної частинки для плину ТОЧ, що

міститься у неупорядкованому пористому середовищі з використанням двох параметрів масштабування і досліджено вплив пористого середовища на орієнтаційне впорядкування в плинні ТОЧ [9]. Результати досліджень, представлених у цьому розділі, опубліковано в роботах [9, 10].

3.2. Застосування методу масштабної частинки з двома масштабними параметрами для опису термодинамічних властивостей плинні сфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах

Система твердих сфероциліндричних частинок з довжиною L і діаметром D широко використовується для опису впливу форми молекул на їх орієнтаційне впорядкування в анізотропних плинах [112, 116]. В цьому розділі ми скористаємось методом масштабної частинки для опису термодинамічних властивостей твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованому пористому середовищі, створеному твердими сферами.

Слідуючи [10, 171], введемо в систему сфероциліндричну частинку у пористому середовищі, додаткова сфероциліндрична частинка з двома масштабними параметрами – діаметром D_s і масштабною довжиною L_s :

$$D_s = \lambda_s D_1, \quad L_s = \alpha_s L_1, \quad (3.1)$$

де D_1 і L_1 – відповідно діаметр і довжина плинні сфероциліндричних частинок. Надлишковий хімічний потенціал для масштабної частинки може бути представлений у формі [10]:

$$\begin{aligned} \beta\mu_s^{ex} = & -\ln p_0(\alpha_s, \lambda_s) - \ln \left[1 - \frac{\eta_1}{V_1 p_0(\alpha_s, \lambda_s)} \right. \\ & \times \left(\frac{\pi}{6} D_1^3 (1 + \lambda_s)^3 \right. \\ & + \frac{\pi}{4} D_1^2 L_1 (1 + \lambda_s)^2 (1 + \alpha_s) \\ & \left. + \frac{\pi}{4} D_1 L_1^2 (1 + \lambda_s) \alpha_s \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\times \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \Big) \Big],$$

де $\eta_1 = \rho_1 V_1$ – параметр упаковки системи сфероциліндричних частинок, ρ_1 – густина сфероциліндричних частинок, V_1 – об’єм сфероциліндричних частинок, а

$$p_0(\alpha_s, \lambda_s) = \exp[-\beta \mu_s^0(\alpha_s, \lambda_s)] \quad (3.3)$$

– імовірність знайти порожнину в порожній матриці, що визначається надлишковим хімічним потенціалом $\mu_s^0(\alpha_s, \lambda_s)$ масштабної частинки при безмежному розведенні, $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ – орієнтація частинки, що визначається кутами ϑ і φ ; $d\Omega = \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ – нормований елемент тілесного кута, ϑ_{12} – кут між орієнтаційними векторами двох молекул, $f(\Omega)$ – унарна функція розподілу, нормована так, що

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1. \quad (3.4)$$

Відзначимо, що тут і в подальшому ми користуємось загальноприйнятими в теорії плинів у пористих середовищах позначеннями [10, 14, 63, 64], згідно яких індекс “1” відповідає частинкам плинину, індекс “0” відповідає частинкам матриці і індекс “s” відповідає масштабним частинкам.

Для достатньо великої масштабної частинки надлишковий хімічний потенціал задається термодинамічним виразом для роботи, необхідної, щоб створити макроскопічну порожнину, і може бути представлений у формі

$$\beta \mu_s^{ex} = w(\alpha_s, \lambda_s) + \beta P V_s / p_0(\lambda_s, \alpha_s), \quad (3.5)$$

де P – тиск плинину, V_s – об’єм масштабної частинки. Множник $1/p_0(\alpha_s, \lambda_s)$ виключає об’єм, зайнятий матрицею.

Зазначимо, що імовірність $p_0(\alpha_s, \lambda_s)$ безпосередньо зв’язана з двома введеними нами раніше типами пористості [10, 14, 63, 64]. Перша з них відповідає геометричній пористості

$$\phi_0 = p_0(\alpha_s = \lambda_s = 0) \quad (3.6)$$

і описує об'єм, вільний для молекул плинину. Для твердосферичної матриці,

$$\phi_0 = 1 - \eta_0, \quad (3.7)$$

де $\eta_0 = \frac{1}{6}\pi D_0^3 \rho_0$ – параметр упаковки матричних частинок, ρ_0 – густина матричних частинок, D_0 – діаметр матричних частинок.

Другий тип пористості відповідає випадку $\lambda_s = \alpha_s = 1$ і приводить до термодинамічної пористості

$$\phi = p_0(\alpha_s = \lambda_s = 1) = \exp(-\beta\mu_1^0), \quad (3.8)$$

що визначається надлишковою частиною хімічного потенціалу молекул плинину μ_1^0 при безмежному розведенні і характеризує адсорбцію молекул плинину в порожній матриці. В розглядуваному випадку [10]

$$\begin{aligned} \phi = (1 - \eta_0) \exp \left[-\frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \tau \left(\frac{3}{2}(\gamma_1 + 1) + 3\gamma_1 \tau \right) \right. \\ \left. - \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} \frac{9}{2} \gamma_1 \tau^2 \right. \\ \left. - \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)^3} (3\gamma_1 - 1) \frac{1}{2} \tau^3 (1 + \eta_0 + \eta_0^2) \right], \end{aligned} \quad (3.9)$$

де $\tau = \frac{D_1}{D_0}$, $\gamma_1 = 1 + L_1/D_1$.

Згідно анзацу в ТМЧ теорії [10, 14, 55, 56, 63, 64] $w(\lambda_s \alpha_s)$ може бути представлено у формі розкладу

$$w(\lambda_s, \alpha_s) = w_{00} + w_{10}\lambda_s + w_{01}\alpha_s + w_{11}\alpha_s\lambda_s + \frac{w_{20}\lambda_s^2}{2}. \quad (3.10)$$

Коефіцієнти цього розкладу знаходимо за умови неперервності надлишку хімічного потенціалу у формах (3.2) і (3.5), (3.10) та відповідних похідних $\partial\mu_s^{ex}/\partial\lambda_s$, $\partial\mu_s^{ex}/\partial\alpha_s$, $\partial^2\mu_s^{ex}/(\partial\alpha_s)(\partial\lambda_s)$ та $\partial^2\mu_s^{ex}/\partial\lambda_s^2$, тоді

коефіцієнти мають наступний вигляд:

$$w_{00} = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0), \quad (3.11)$$

$$w_{10} = \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right), \quad (3.12)$$

$$w_{01} = \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \tau(f) - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \right], \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} w_{11} = & \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{6(\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p''_{0\alpha\lambda}}{\phi_0} \right. \\ & + \left. 2 \frac{p'_{0\alpha} p'_{0\lambda}}{\phi_0^2} - \frac{3(\gamma_1 - 1) + 3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} - \frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \right] \\ & + \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2 \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \\ & \otimes \left[\frac{3(\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \right], \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} w_{20} = & \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{6(1 + \gamma_1)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{12\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} + 2 \left(\frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)^2 - \frac{p''_{0\lambda\lambda}}{\phi_0} \right] \\ & + \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2 \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)^2, \end{aligned} \quad (3.15)$$

при $\lambda_s = \alpha_s = 0$. Після цього, покладаючи $\lambda_s = \alpha_s = 1$, знаходимо співвідношення між тиском P і надлишком хімічного потенціалу плин μ_1^{ex} :

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0) = & -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + A(\tau(f)) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{\beta P}{\rho_1} \frac{\eta_1}{\phi}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

де

$$\begin{aligned} A(\tau(f)) = & 6 + \frac{6(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} \\ & - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \left(4 + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} \right) \\ & - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \left(1 + \frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} \right) \\ & - \frac{p''_{0\alpha\lambda}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p''_{0\lambda\lambda}}{\phi_0} + 2 \frac{p'_{0\alpha} p'_{0\lambda}}{\phi_0^2} + \left(\frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)^2, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$B(\tau(f)) = \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)$$

$$\begin{aligned} & \times \left(\frac{3(2\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} \right. \\ & \left. - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right), \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (3.19)$$

$p'_{0\lambda} = \frac{\partial p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \lambda_s}$, $p'_{0\alpha} = \frac{\partial p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \alpha_s}$, $p''_{0\alpha\lambda} = \frac{\partial^2 p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \alpha_s \partial \lambda_s}$, $p''_{0\lambda\lambda} = \frac{\partial^2 p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \lambda_s^2}$ – відповідні похідні при $\alpha_s = \lambda_s = 0$.

Користуючись співвідношенням Гібса-Дюгема, що зв'язує тиск P з повним хімічним потенціалом $\mu_1 = \ln(\Lambda_1^3 \Lambda_{1R}) + \mu_1^{ex}$,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T = \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_T, \quad (3.20)$$

отримаємо вираз для стисливості у формі

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T &= \frac{1}{(1 - \eta_1/\phi)} \\ &+ (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ &+ (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \\ &+ 2B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

де Λ_1 – теплова хвиля де Бройля, Λ_{1R}^{-1} – обертова частинка функції розподілу молекули [173].

Після інтегрування співвідношення (3.21) по ρ_1 отримаємо відповідні вирази для хімічного потенціалу та тиску в наближенні SPT2 [10, 63, 64]:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (A(\tau(f)) + 1) \\ &\times \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right. \\ &\left. - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2B(\tau(f)) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right. \\
& \left. + \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \tag{3.22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\beta P}{\rho_1} &= -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (1 + A(\tau(f))) \\
&\times \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\
&+ (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \right. \\
&\left. - \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right] \\
&+ 2B(\tau(f)) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \right. \\
&\left. - \frac{2\phi - \phi_0}{\phi - \phi_0} \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \tag{3.23}
\end{aligned}$$

де

$$\sigma(f) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega. \tag{3.24}$$

Як відзначалось у роботах [10, 14, 63, 64], вирази (3.22)-(3.23) мають розбіжності при $\eta_1 = \phi$ і $\eta_1 = \phi_0$. Оскільки $\phi < \phi_0$, то перша з цих розбіжностей виникає при менших густинах і повинна бути усунута. Ряд методів було запропоновано з цією метою [10, 14, 62–64]. В даній роботі ми зупинимось на наближенні SPT2b, яке полягає в заміні у виразі для стисливості (3.21) ϕ на ϕ_0 скрізь, крім першого доданку.

В результаті, отримано наступні вирази для хімічного потенціалу і тиску плин у наближенні SPT2b:

$$\begin{aligned}
\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b} &= \sigma(f) - \ln(1 - \eta_1/\phi) \\
&+ (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\
&+ \frac{1}{2} (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \\
&+ \frac{2}{3} B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \tag{3.25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b} &= -\frac{\phi}{\eta_1} \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi}\right) + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) \\
&+ \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \\
&+ \frac{2B(\tau(f))}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3},
\end{aligned} \tag{3.26}$$

які добре відтворюють дані комп'ютерного моделювання [10, 14, 62–64].

За допомогою термодинамічного співвідношення

$$\frac{\beta F}{V} = \beta \mu_1 \rho_1 - \beta P \tag{3.27}$$

можна отримати вираз для вільної енергії. Зокрема, в наближенні SPT2b

$$\begin{aligned}
\beta V^{-1} F^{SPT2b} &= \rho_1 \sigma(f) + \rho_1 (\ln(\Lambda_1^3 \rho_1) - 1) \\
&+ \beta \mu_1^0 \rho_1 - \rho_1 \ln(1 - \eta_1/\phi) \\
&+ \frac{\rho_1 \phi}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi) - \frac{\rho_1 \phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) \\
&+ \rho_1 \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\
&+ \rho_1 \frac{B(\tau(f))}{3} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2.
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Проте перший доданок 3.25-3.26 має розбіжність в $\eta_1 = \phi$, і через це деякі інші наближення були запропоновані в [60, 61]. Одне з них називається SPT2b1, його можна отримати з виразу для хімічного потенціалу підходу SPT2b шляхом видалення розбіжності в $\eta_1 = \phi$ через розширення логарифмічного члена у виразі SPT2b для хімічного потенціалу наступним чином :

$$-\ln(1 - \eta_1/\phi) \approx -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0 \phi (1 - \eta_1/\phi_0)}. \tag{3.29}$$

Таким чином одержано вирази для хімічного потенціалу та тиску в наближенні SPT2b1, які мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
[\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0)]^{SPT2b1} &= \sigma(f) - \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + [1 + A(\tau(f))] \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\
&+ \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0 \phi (1 - \eta_1/\phi_0)} + \frac{1}{2} [A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))] \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2}
\end{aligned}$$

$$+ \frac{2}{3} B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)^{\text{SPT2b1}} &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \frac{\phi_0}{\phi} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1 \right) \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) \\ &+ \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B(\tau(f))}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

де

$$\sigma(f) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega \quad (3.32)$$

є ентропійний доданок.

З термодинамічного співвідношення

$$\frac{\beta F}{V} = \beta \mu_1 \rho_1 - \beta P \quad (3.33)$$

можна отримати вираз для вільної енергії. У наближенні SPT2b1 вільна енергія обмеженого плинну має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta F}{N} \right)^{\text{SPT2b1}} &= \sigma(f) + \ln \frac{\eta_1}{\phi} - 1 - \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \left(1 - \frac{\phi_0}{\phi} \right) \left[1 + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) \right] \\ &+ \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{B(\tau(f))}{3} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Шляхом мінімізації вільної енергії приходимо до наступного інтегрального рівняння для унарної функції:

$$\ln f(\Omega_1) + 1 + \frac{8}{\pi} C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 = 0, \quad (3.35)$$

де

$$\begin{aligned} C &= \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \left(1 - \frac{p'_{0\lambda}}{2\phi_0} \right) \right. \\ &\left. + \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \frac{(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

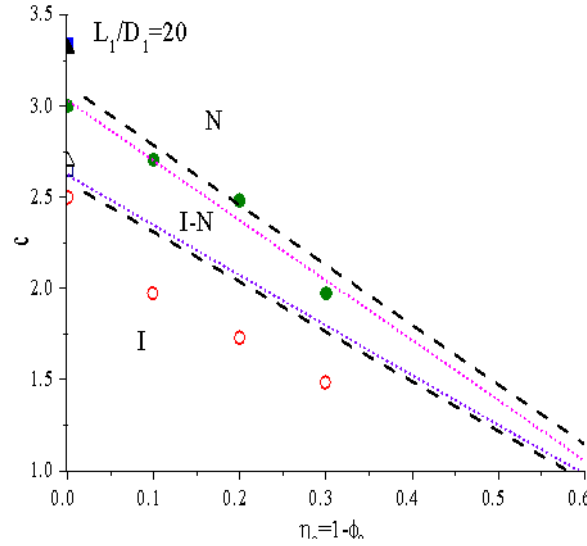


Рис. 3.1. Лінії співіснування ізотропної та нематичної фаз твердосферного плинну в твердосферній матриці при $\frac{L_1}{D_1} = 20$, $D_0 = L_1$ представлені у вигляді залежностей густини плинну $\tilde{c} = \frac{1}{4}\pi\rho L^2 D$ від упаковки матриці η_0 .

Це рівняння може бути розв'язано чисельно, користуючись ітераційною процедурою, запропонованою в [174]. Зазначимо, що в Онзагерівській границі [116], коли $L_1 \rightarrow \infty$, $D_1 \rightarrow 0$

$$C \rightarrow c = \frac{1}{4}\pi L_1^2 D_1 \rho_1, \quad (3.37)$$

де c є скінченним. При цьому, як впливає з біфуркаційного аналізу, рівняння (3.35) має дві характерні точки c [175]

$$c_i = 3.290, \quad c_n = 4.191, \quad (3.38)$$

де c_i відповідає стійкості ізотропної фази, а c_n відповідає мінімальній густині, при якій є стійкою орієнтаційно впорядкованою нематичною фазою.

В присутності пористого середовища в Онзагерівській границі

$$c_i/\phi_0 = 3.290, \quad c_n/\phi_0 = 4.191. \quad (3.39)$$

Для скінченних L_1 і D_1

$$C_i = 3.290, \quad C_n = 4.191, \quad (3.40)$$

де C_i і C_n означені згідно (3.36). Ці значення C_i і C_n визначають ізотропно-нематичну фазову діаграму для системи твердих сфероциліндричних частинок у

залежності від відношення L_1/D_1 та параметрів матриці. Як показано в [10], отримані теоретично результати задовільно узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання [176].

Аналіз фазової діаграми плин у матриці показує, що згідно 3.36, 3.40 крива ізотропно-нематична співіснування зсовується в область менших концентрацій c із збільшенням упаковки матриці η_0 . Відповідні результати проілюстровані на рис. 3.1. Для порівняння на цьому рисунку також представлені результати комп'ютерного моделювання [176], а також результати комп'ютерного моделювання [110] для випадку $\eta_0 = 0$. На рисунку пунктиром також представлені теоретичні результати, отримані на основі термодинамічного розгляду співіснування нематичної та ізотропної фаз. Як бачимо, термодинамічний аналіз покращує опис нематичної лінії, звужуючи область співіснування двох фаз.

3.3. Поправки Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі

Застосування теорії масштабної частинки (ТМЧ), яка попередньо була розроблена для твердосферичного плин у [55, 56], забезпечує ефективний спосіб включення внесків вищого порядку, знехтуваними в теорії Онзагера. У результаті було узагальнено теорію Онзагера для опису більш реалістичної моделі плин у твердих сфероциліндричних частинок зі значенням довжини сфероциліндричних частинок L_1 та ненульовим значенням діаметра D_1 [119, 171, 177]. Зазначимо, що для термодинамічних властивостей твердого сферичного плин у ТМЧ дає той самий результат, що й теорія Перкуса-Євіка [178, 179]. Як відомо, основний дефект такого опису виявляється при більш високих густинах, де теорія потребує деякого поліпшення, наприклад, напівемпірична корекція Карнагана-Старлінга (КС) [21, 124]. Нами було показано, що точність опису ТМЧ зменшується зі зменшенням довжини L_1 сфероциліндричних частинок. Точність опису ТМЧ може бути покращена шляхом корекції КС. Альтернативою ТМЧ-способу поліпшення теорії Онзагера є підхід Парсонса-Лі (ПЛ) [121–123], який базується на побудові властивостей плин у твердих сфероциліндричних частинок по відношенню до плин у

твердих сфер. Застосування теорії КС до системи твердих сфер в теорії ПЛ призводить до правильного опису ізотропно-нематичного переходу у плинні твердих сфероциліндричних частинок навіть при малих довжинах L_1 сфероциліндричних частинок [122].

Протягом останнього десятиліття ТМЧ була узагальнена для опису плинну твердих сфер в неупорядкованих пористих середовищах [60–64, 180, 181]. Отримані результати були узагальнені для плиннів твердих опуклих частинок в неупорядкованих пористих середовищах [14] і використовувалися для дослідження впливу пористих середовищ на ізотропно-нематичний фазовий перехід у плинні твердих сфероциліндричних частинок в неупорядкованих пористих середовищах [10, 11]. Показано, що пористе середовище зміщує ізотропно-нематичний фазовий перехід до меншої густини плинну. Проте, подібно до об'ємного випадку, точність розробленого опису ТМЧ зменшується зі зменшенням довжини сфероциліндричних частинок. У даній роботі для поліпшення опису ТМЧ для твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах ми представимо два типи виправлень. Перший - корекція КС, яка покращує опис при більш високих густинах плинну. Другий виправляє опис орієнтаційного упорядкування в плинні твердих сфероциліндричних частинок при більш високих густинах. Ця корекція сформульована шляхом порівняння констант в інтегральному рівнянні для функції синглетного розподілу твердих сфероциліндричних частинок в підході ТМЧ та в теорії ПЛ. У даному параграфі ми запропонуємо коректування КС та ПЛ, які складають поліпшення опису ТМЧ плинну твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах. Паралельно з підходом ТМЧ ми також розглянемо узагальнення теорії ПЛ для плинну твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах. Буде показано, що обидва підходи забезпечують правильний опис ізотропно-нематичного фазового переходу в твердому плинні неферичних частинок у неупорядкованому пористому середовищі, включаючи тверді плинні зі сфероциліндричних частинок з невеликою довжиною L_1 .

Як вже було зазначено, підхід ТМЧ не є достатньо точним для більших гу-

стин плинну, оскільки коли довжина сфероциліндричних частинок зменшується, то слід враховувати корекцію КС [124], з метою корекції КС представляємо рівняння стану у такому вигляді:

$$\left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{\text{SPT2b1-CS}} = \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{\text{SPT2b1}} + \left(\frac{\beta \Delta P}{\rho_1}\right)^{\text{CS}}, \quad (3.41)$$

де для $(\beta P/\rho_1)^{\text{SPT2b1}}$ взято з рівняння (3.31), $(\beta \Delta P/\rho_1)^{\text{CS}}$ - корекція Карнагана-Старлінга, яку представляємо у наступній формі:

$$\left(\frac{\beta \Delta P}{\rho_1}\right)^{\text{CS}} = -\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \quad (3.42)$$

Відповідно представимо хімічний потенціал в аналогічній формі

$$(\beta \mu_1)^{\text{SPT2b1-CS}} = (\beta \mu_1)^{\text{SPT2b1}} + (\beta \Delta \mu_1)^{\text{CS}}, \quad (3.43)$$

де корекція $(\Delta \mu_1)^{\text{CS}}$ може бути отримана з рівняння Гібса-Дюгема

$$(\beta \Delta \mu_1)^{\text{CS}} = \beta \int_0^{\eta_1} \frac{d\eta_1}{\eta_1} \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial \rho_1}\right)^{\text{CS}}. \quad (3.44)$$

Як результат,

$$(\beta \Delta \mu_1)^{\text{CS}} = \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \quad (3.45)$$

Вільну енергію можна також представити у формі

$$\left(\frac{\beta F}{N_1}\right)^{\text{SPT2b1-CS}} = \left(\frac{\beta F}{N_1}\right)^{\text{SPT2b1}} + \left(\frac{\beta \Delta F}{N_1}\right)^{\text{CS}}, \quad (3.46)$$

де першому доданку $(\beta F/N_1)^{\text{SPT2b1}}$ відповідає вираз з (3.34), а другий доданок можна знайти з термодинамічного співвідношення (3.33)

$$\left(\frac{\beta \Delta F}{N_1}\right)^{\text{CS}} = \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2}. \quad (3.47)$$

Проте розглянута корекція КС покращує лише термодинамічні властивості і не змінює опис орієнтаційного впорядкування, яке описується інтегральним рівнянням (2.51)) для функції синглетного розподілу $f(\Omega)$. Для поліпшення опису орієнтаційного впорядкування ми повинні змінити параметр C , що задається виразом (2.54). Цей параметр має два доданки. Перший з них з'являється з коефіцієнта $A(\tau(f))$, а другий з'являється з коефіцієнта $B(\tau(f))$ у виразі (3.34) для вільної енергії. Простим порівнянням параметра C з підходом ТМЧ та теорією ПЛ для об'ємного випадку ми можемо побачити, що перший член, який з'являється з коефіцієнта $A(\tau(f))$ в теорії SPT2b1, є такий самий, як і в підході ПЛ. Однак існують деякі відмінності у другому члені, як впливає з аналізу коефіцієнта $B(\tau(f))$, можна отримати практично такий самий результат для опису ізотропно-нематичного переходу з ТМЧ і ПЛ підходів, якщо ввести біля $\tau(f)$ в коефіцієнт $B(\tau(f))$ деякий параметр δ як мультиплікатор поблизу доданку $\tau(f)$. Після узагальнення цього результату для плин у твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованій пористій матриці ми можемо переписати вираз для $B(\tau(f))$ у такому вигляді:

$$B(\tau(f)) = \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \left[\frac{3(2\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \delta \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right] \quad (3.48)$$

Використовуючи підхід Парсонса-Лі в рамках теорії Онзагера для досить довгих сфероциліндричних частинок, ми визначили, що $\delta = 3/8$. В результаті ми можемо представити константи C у формі

$$C^{\text{CS-PL}} = \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \left(1 - \frac{p'_{0\lambda}}{2\phi_0} \right) + \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \delta \frac{(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \right] \quad (3.49)$$

Теорію ПЛ також можна узагальнити на випадок плин у твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованих пористих середовищах. В рамках концепції функціонального масштабування було побудовано пряме узагальнення рівняння для вільної енергії плин у твердих сфероциліндричних частинок для нематичного плин. Відповідно до (3.34) і (3.47), узагальнений вираз для плин у твердих

сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі можна записати як

$$\left(\frac{\beta F}{N_1}\right)^{\text{PL}} = \ln\left(\frac{\eta_1}{\phi}\right) - 1 + \sigma(f) + \left\{ \left(1 - \frac{\phi_0}{\phi}\right) \left[1 + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \phi_0/\eta_1)\right] + \left(1 + \frac{A}{2}\right) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \left(\frac{B}{3} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}\right)^2 \right\} \left[1 + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{4(3\gamma_1 - 1)} \tau(f)\right], \quad (3.50)$$

де

$$A = 6 + 4 \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} + \left(\frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\right)^2 - \frac{1}{2} \frac{p''_{0\lambda}}{\phi_0}, \quad (3.51)$$

$$B = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\right)^2. \quad (3.52)$$

Для тиску і хімічного потенціалу ми відповідно матимемо

$$\left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{\text{PL}} = 1 + \left\{ \frac{\phi_0}{\phi} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1\right) \left[1 + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0)\right] + \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} - \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \right\} \left[1 + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{4(3\gamma_1 - 1)} \tau(f)\right], \quad (3.53)$$

$$(\beta \mu_1)^{\text{PL}} = \ln\left(\frac{\eta_1}{\phi}\right) + \sigma(f) + \left\{ \left(1 + \frac{\phi_0}{\phi} + A\right) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \left[\frac{1}{2}(A - 1) + B\right] \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \left(\frac{2B}{3} - 1\right) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} \right\} \left[1 + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{4(3\gamma_1 - 1)} \tau(f)\right]. \quad (3.54)$$

Після мінімізації вільної енергії в розглядуваному підході отримуємо інтегральне рівняння для синглетної орієнтаційної функції розподілу у вигляді (2.51), в якому константа C має такий вигляд:

$$C^{\text{PL}} = \frac{6(\gamma_1 - 1)^2}{\pi(3\gamma_1 - 1)} \left\{ \left(1 - \frac{\phi_0}{\phi}\right) \left[1 + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0)\right] \left(1 + \frac{A}{2}\right) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \left(\frac{B}{3} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}\right)^2 \right\}. \quad (3.55)$$

3.4. Результати та обговорення

В даному параграфі ми проілюструємо розроблені підходи для плин у твердих сфероциліндричних частинок в твердосферичній матриці. Почнемо з деталізації геометричної пористості ϕ_0 та термодинамічної пористості ϕ . Перша з них

$$\phi_0 = 1 - \eta_0, \quad (3.56)$$

де $\eta_0 = \rho_0 V_0$, $\rho_0 = \frac{N_0}{V}$, N_0 – кількість матричних частинок, $V_0 = \frac{1}{6}\pi D_0^3$ – об'єм матричних частинок, V – об'єм всієї системи, D_0 – це діаметр сферичних матричних частинок.

Використовуючи ТМЧ, виводиться наступний вираз для термодинамічної пористості:

$$\begin{aligned} \phi = (1 - \eta_0) \exp \left\{ -\frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \frac{D_1}{D_0} \left[\frac{3}{2}(\gamma_1 + 1) + 3\gamma_1 \frac{D_1}{D_0} \right] - \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} \frac{9}{2} \gamma_1 \frac{D_1^2}{D_0^2} \right. \\ \left. - \frac{\eta_0^3}{(1 - \eta_0)^3} (3\gamma_1 - 1) \frac{1}{2} \frac{D_1^3}{D_0^3} (1 + \eta_0 + \eta_0^2) \right\}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Ймовірність знайти невелику масштабну сфероциліндричну частинку у порожній матриці має наступний вигляд:

$$p_0(\alpha_s, \lambda_s) = 1 - \eta_0 \frac{1}{V_0} \frac{\pi}{2} \left[\frac{1}{3} (D_0 + \lambda_s D_1)^3 + \frac{1}{2} \alpha_s L_1 (D_0 + \lambda_s D_1)^2 \right]. \quad (3.58)$$

Тут ми представляємо похідні, необхідні для опису термодинамічних властивостей обмеженого плин:

$$p'_{0\lambda} = -3 \frac{D_1}{D_0} \eta_0, \quad p'_{0\alpha} = -\frac{3}{2} \eta_0 \frac{L_1}{D_0}, \quad p''_{0\alpha\lambda} = -3 \eta_0 \frac{L_1}{D_0} \frac{D_1}{D_0}, \quad p''_{0\lambda\lambda} = -6 \eta_0 \frac{D_1^2}{D_0^2}. \quad (3.59)$$

Тепер застосуємо теорію, представлену в попередньому параграфі, для дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в плинні твердих сфероциліндричних частинок, що містяться в матриці, утвореній неупорядкованими твердими сферами. Почнемо це дослідження з біфуркаційного аналізу інтегрального рівняння (3.35) для функції синглетного розподілу $f(\Omega)$. Це рівняння має такий

самий вигляд, як і відповідне рівняння, отримане Онзагером [116] для твердого плинну із довжиною циліндра в межах $L_1 \rightarrow \infty$, $D_1 \rightarrow 0$, при умові, що густина плинну $c_1 = \frac{1}{4}\pi\rho_1 L_1^2 D_1$ фіксується. В Онзагерівській границі

$$C \rightarrow c_1 = \frac{1}{4}\pi\rho_1 L_1^2 D_1. \quad (3.60)$$

Від біфуркаційного аналізу інтегрального рівняння (2.51) було встановлено, що це рівняння має дві характерні точки C_i і C_n [175], які визначають діапазон стійкості розглянутої системи. Перша точка C_i відповідає найвищому значенню густини стабільного ізотропного стану, а друга точка C_n відповідає найменшому значенню густини стабільної нематичної фази. Для моделі Онзагера з розв'язанням рівняння співіснування були отримані значення густини співіснування ізотропних та нематичних фаз [174, 182, 183]

$$c_i = 3.289, \quad c_n = 4.192. \quad (3.61)$$

Для скінченних значень L_1 і D_1 покладемо

$$C_i = 3.289, \quad C_n = 4.192. \quad (3.62)$$

Для константи C в цьому розділі ми маємо 3 різні наближення. В наближенні SPT2b1 C задається виразом (2.54), для КС-ПЛ наближення C задається виразом (3.49) і для ПЛ наближення C задається наступним виразом (3.55). Значення (3.62) для C визначає ізотропно-нематичну фазову діаграму для плинну твердих сфероциліндричних частинок в невпорядкованому пористому середовищі в залежності від співвідношення $L_1/D_1 = \gamma_1 - 1$ і параметрів матриці, а саме $\eta_0 = 1 - \phi_0$ і від відношення D_1/D_0 . Щоб бути більш конкретним, покладемо $D_0 = L_1$. В результаті, $\frac{D_1}{D_0} = 1/(\gamma_1 - 1)$.

Спочатку ми продемонструємо, як розроблені підходи описують криві ізотропно-нематичного співіснування для плиннів твердих сфероциліндричних частинок в об'ємному випадку. На рисунку 3.2 представлено залежність густини η_1 від параметра γ_1 вздовж ізотропно-нематичних кривих співіснування, отриманих

з біфуркаційного аналізу в SPT2b1, КС-ПЛ і ПЛ наближеннях. Для порівняння результати комп'ютерного моделювання взяті з [109, 110]. Як ми бачимо, всі три наближення для досить великих значень γ_1 дають однакові результати, що добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання. Однак, починаючи з $\gamma_1 \approx 30$, для наближення SPT2b1 існує відхилення від даних комп'ютерного моделювання. Це відхилення зростає зі зменшенням параметра γ_1 і при γ_1 менше, ніж 20, ці відхилення стають достатньо помітними. Два інших наближення, а саме КС-ПЛ та ПЛ, більш точно відтворюють загальну тенденцію залежності кривих співіснування γ_1 . Ми не спостерігаємо значних відмінностей між наближеннями КС-ПЛ та ПЛ. Проте при малих γ_1 результати, передбачені в результаті біфуркаційного аналізу, трохи переоцінюють стрибок густини при фазовому переході. Слід зазначити, що ізотропно-нематичні лінії співіснування також можна знайти з умови термодинамічної рівноваги, згідно з якою ізотропна і нематична фази мають однаковий тиск і однаковий хімічний потенціал:

$$P(\eta_i) = P(\eta_n), \quad \mu(\eta_i) = \mu_1(\eta_n). \quad (3.63)$$

Криві співіснування, отримані з умови (3.63) для твердого плинну в об'ємному випадку, представлені на рис. (3.3). Як було показано в [175], в границі Онзагера результати, отримані з біфуркаційного аналізу та з умови термодинамічної рівноваги, точно співпадають. Подібно до біфуркаційного аналізу з термодинамічного аналізу при досить великих значеннях γ_1 всі три апроксимації дають однакові результати, але при зменшенні γ_1 ми спостерігали відхилення в наближенні SPT2b1 в порівнянні з даними комп'ютерного моделювання. Знову ж таки, ми не спостерігаємо різниці між результатами КС-ПЛ та ПЛ при термодинамічному аналізі. Проте при малих γ_1 , всупереч біфуркаційному аналізу, термодинамічний підхід трохи недооцінює значення стрибка густини між ізотропною та нематичною фазами. Тим не менше, порівнюючи рис. (3.2) і рис. (3.3), ми можемо побачити, що термодинамічний аналіз призводить до кращого узгодження з даними комп'ютерного моделювання.

Як зазначалося раніше в границі Онзагера, всі три наближення в термо-

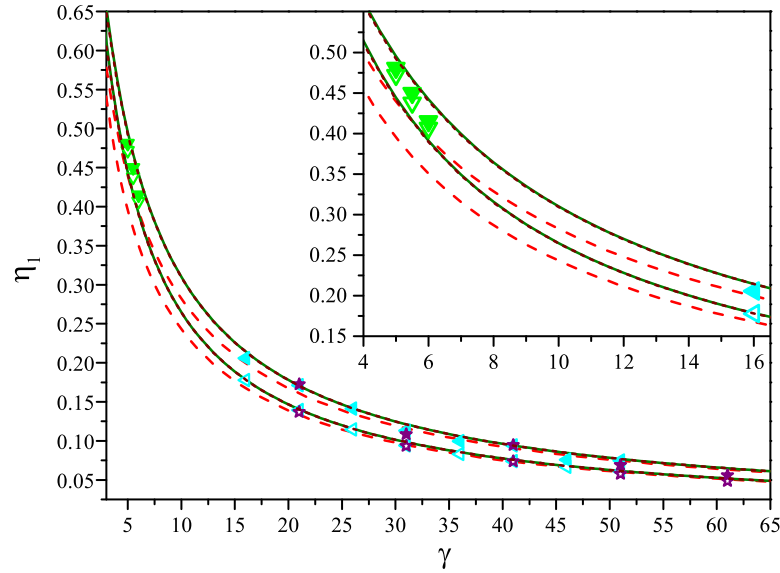


Рис. 3.2. Діаграма ізотропно-нематичного співіснування в об'ємному випадку для плинну твердих сфероциліндричних частинок в координатах густини плинну η_1 від γ_1 . Представлені результати отримуються з біфуркаційного аналізу інтегрального рівняння (2.51) в різних наближеннях для константи C : червона пунктирна лінія означає SPT2b1, зелена лінія позначає ПЛ, коричнева пунктирна лінія означає КС-ПЛ, опущені вниз зелені трикутники ∇ є результатами моделювання [109], ліво обернені трикутники $\triangleleft$ є результатами моделювання ГДІ [110] і зірковими точками $\star$ є ГАМК результати моделювання, взяті з [110].

динамічному підході та в біфуркаційному аналізі правильно відтворюють точний результат (3.61). При наявності пористого середовища для моделі Онзагера ми отримаємо

$$c_i/\phi_0 = 3.289, \quad c_n/\phi_0 = 4.192. \quad (3.64)$$

Це означає, що для ізотропно-нематичного фазового переходу присутність пористого середовища змінює фазову діаграму до нижчих густини плинну. Цей ефект пористого середовища ілюструється на рисунку 3.4, де представлено залежність густини плинну η_1 від параметра γ_1 вздовж ізотропно-нематичних кривих співіснування, розрахованих з термодинамічної рівноваги (3.63) для плинну твердих сфероциліндричних частинок у пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.7$ ($\eta_0 = 0.3$). Для порівняння також представлена ізотропно-нематична діаграма для об'ємного випадку.

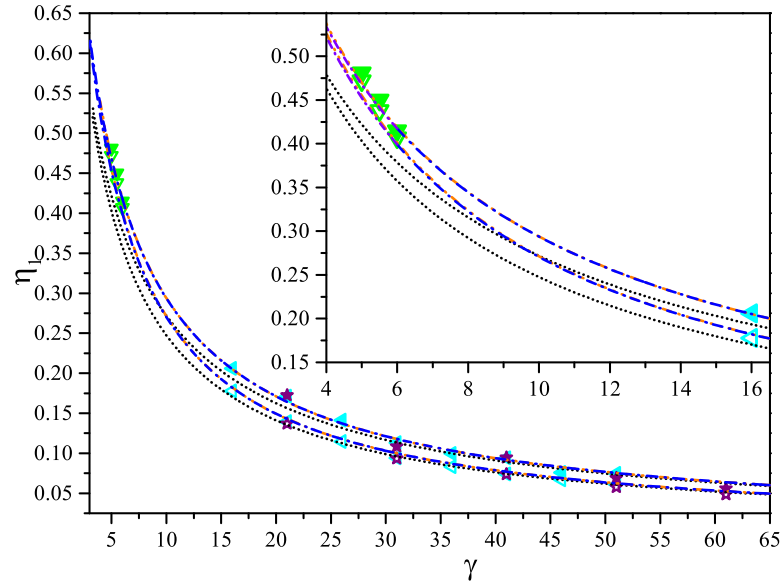


Рис. 3.3. Діаграма ізотропно-нематичного співіснування в об'ємному випадку для плинну твердих сфероциліндричних частинок в координатах густини плинну η_1 від γ_1 . Отримані результати отримуються з аналізу термодинаміки в різних наближеннях: чорна пунктирна лінія означає SPT2b1, лінія оранжевого точка-точка позначає ПЛ, синя точка-точка-лінія означає КС-ПЛ, опущені вниз зелені трикутники ∇ є результатами моделювання [109], ліво обернені трикутники $\triangleleft$ є результатами моделювання ГДІ [110] і зірковими точками $\star$ є ГАМК результати моделювання, взяті з [110].

Вплив пористості ϕ_0 на лінії співіснування ізотропно-нематичного фазового переходу, розраховані з умов (3.63) для плинну твердих сфероциліндричних частинок в координатах упаковки плинну η_1 в порівнянні з упаковкою η_0 матричних частинок (пористість $\phi_0 = 1 - \eta_0$) ілюструється також на рис. 3.5 і рис. 3.6 для випадків $L_1/D_1 = 20$ і $L_1/D_1 = 5$, відповідно. Всі криві отримані з умови термодинамічної рівноваги (3.63) в наближеннях КС-ПЛ та ПЛ, відповідно. Як ми бачимо, є незначні відмінності між прогнозами обох підходів. Для порівняння, на малюнку 3.5 також представлені результати комп'ютерного моделювання Шмідта та Дейкстра [176], отримані методом ансамблю Гіббса Монте-Карло. Для об'ємного випадку ($\eta_0 = 0$) показані також результати Болхауса і Френкеля [110], отриманих методом ГАМК та ГАМК в поєднанні з модифікованим методом об'єднання Гіббса-Дюгема інтегрування (ГДІ). Як ми бачимо, є деякі відмінності між комп'ютерними даними з [176] і [110]. Наше теоретичне передбачення краще

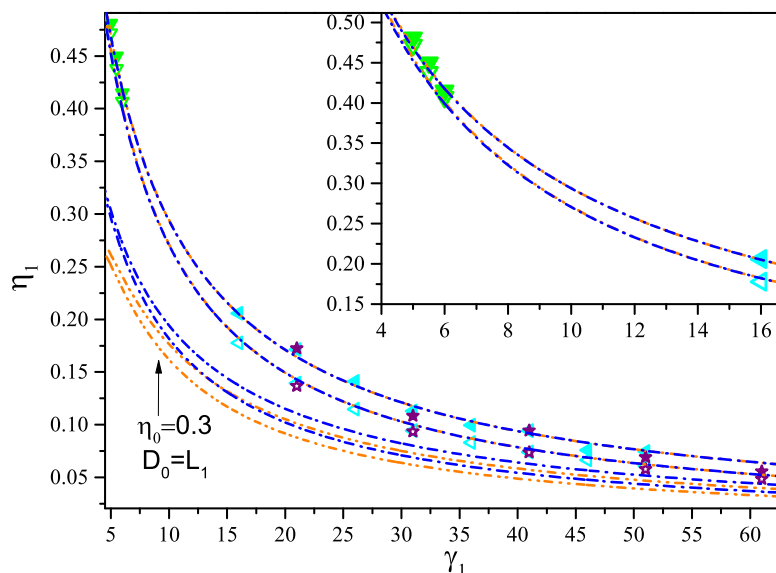


Рис. 3.4. Вплив пористого середовища на діаграму ізотропно-нематичного співіснування для плинну твердих сфероциліндричних частинок в в координатах упаковки плинну η_1 від параметра γ_1 . Результати розраховуються за термодинамічним аналізом. Результати для плинну в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0,7$ ($\eta_0 = 0,3$) представлені пунктирними лініями. Для порівняння також представлені результати для об'ємного випадку. Отримані результати отримуються з аналізу термодинаміки в різних наближеннях: чорна пунктирна лінія означає SPT2b1, штрихова лінія оранжевого кольору позначає ПЛ, синя штрихова лінія означає КС-ПЛ, опущені вниз зелені трикутники ∇ є результатами моделювання [109], ліво обернені трикутники $\triangleleft$ є результатами моделювання ГДІ [110] і зірковими точками $\star$ є ГАМК результати моделювання, взяті з [110]

узгоджується з даними з [110] і правильно відтворює залежність η_1 на η_0 вздовж кривих співіснування. Результати комп'ютерного моделювання [109] також представлені на рис. 3.6. Ми бачимо хорошу кореляцію між даними комп'ютерного моделювання та теоретичним прогнозуванням.

3.5. Висновки

У цьому розділі теорія масштабної частинки (ТМЧ) розширена для опису плинну твердих сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі. Ми почали з підходу SPT2b1, розробленого нами раніше [62, 64] для плинну твердих сфероциліндричних частинок в неупорядкованій пористій матри-

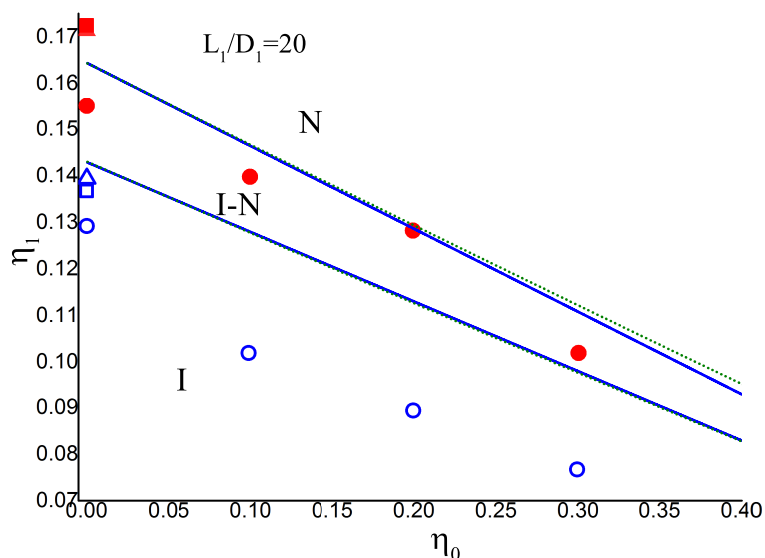


Рис. 3.5. Лінії співіснування ізотропно-нематичних фаз плинну твердих сфероциліндричних частинок в твердосферичній матриці для $L_1/D_1 = 5$ і $D_0/L_1 = 1$. Представлені залежності упаковки плинну твердих сфероциліндричних частинок η_1 від матричної упаковки η_0 . Результати отримані на зображенні з термодинамічного аналізу зеленими пунктирними лініями, що відповідають апроксимації ПЛ, і синіми лініями, що відповідають наближенню КС. Результати ГАМК, взяті з [176], відображаються як кола, а ті, які взяті з [110], показані як квадрати та трикутники (ГДІ).

ці та узагальнені в [10] для плинну твердих сфероциліндричних частинок. Теорія в цій роботі застосовується для вивчення впливу неупорядкованих пористих середовищ на ізотропно-нематичний перехід у плинах твердих сфероциліндричних частинок. Показано, що точність SPT2b1 зменшується із зменшенням довжини сфероциліндричних частинок. Для покращення теорії SPT2b1 розроблено два різні підходи. Перший з них - це так званий підхід SPT2b1-КС-ПЛ, що включає два виправлення. Перше - корекція Карнахана-Старлінга, яка покращує характеристику термодинамічних властивостей SPT при більш високій густині плинну. Друге коректує опис орієнтаційного упорядкування в твердому плинні при високій густині плинну. Константа цієї корекції отримана з порівняння інтегрального рівняння для синглетної функції розподілу плинну твердих сфероциліндричних частинок у підходах SPT2b1 і Парсонса-Лі (ПЛ). Другий підхід - це так званий підхід SPT2b1-ПЛ, в якому узагальнюється теорія ПЛ [122] для плинну твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованому пористому середовищі. З ці-

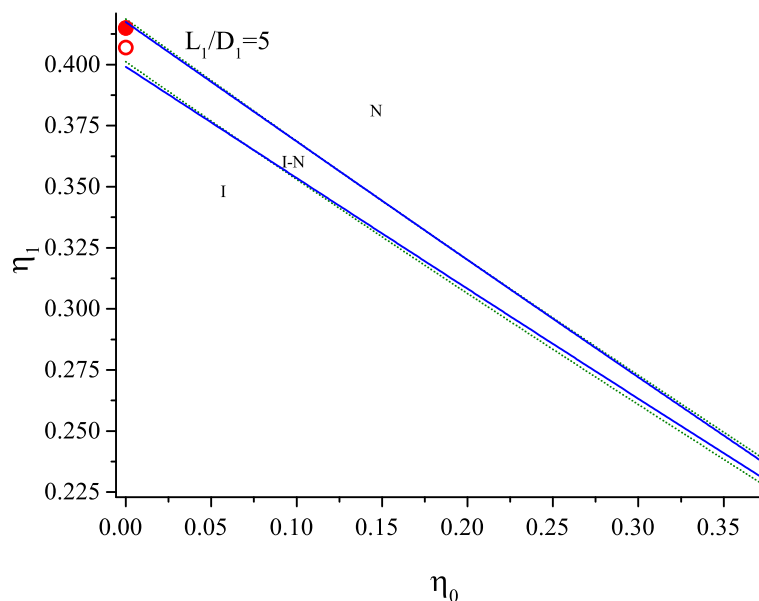


Рис. 3.6. Лінії співіснування ізотропно-нематичних фаз плинну твердих сфероциліндричних частинок в твердосферичній матриці для $L_1/D_1 = 5$ і $D_0/L_1 = 1$. Представлені залежності упаковки плинну твердих сфероциліндричних частинок η_1 від матричної упаковки η_0 . Результати отримані на зображенні з термодинамічного аналізу термодинаміки зеленими пунктирними лініями, що відповідають апроксимації ПЛ, і синіми лініями, що відповідають наближенню КС. Результати ГАМК, взяті з [109], відображаються як червоні кола.

єю метою, згідно з оригінальною теорією ПЛ [122], термодинамічні властивості плинну твердих сфероциліндричних частинок у невпорядкованій пористій матриці відображаються з термодинамічних властивостей плинну твердих сфер у невпорядкованій пористій матриці в наближеннях SPT2b1 [62, 64] з корекцією КС.

Фазова діаграма плинну твердих сфероциліндричних частинок у невпорядкованому пористому середовищі розраховується двома різними способами. Один з них пов'язаний з біфуркаційним аналізом розв'язку нелінійного інтегрального рівняння для функції синглетного розподілу, отриманої від мінімізації вільної енергії розглянутої системи. Другий спосіб заснований на умові термодинамічної рівноваги. Отримані результати порівнюються з існуючими даними комп'ютерного моделювання [109, 110, 176]. Показано, що в обох підходах оригінальне наближення SPT2b1 не дуже точне для малих довжин сфероциліндричних частинок. Наближення SPT2b1-КС-ПЛ та SPT2b1-ПЛ в біфуркаційному аналізі та термодинамі-

чному аналізі достатньо правильно відтворюють криві співіснування для малих довжин сфероциліндричних частинок. Ми не знаходимо істотної різниці між наближеннями SPT2b1-KC-ПЛ та SPT2b1-ПЛ. Однак біфуркаційний аналіз дещо переоцінює зміну густини при фазовому переході. У термодинамічному аналізі ми також знайшли добре узгодження між теоретичним прогнозуванням та даними комп'ютерного моделювання для досить малих довжин сфероциліндричних частинок. У будь-якому випадку термодинамічний аналіз є більш точним для опису фазового переходу. З біфуркаційного аналізу та з термодинамічного аналізу ми показуємо, що пористі середовища змінюють фазову діаграму для малих густин плинну. Приведено порівняння результатів з даними комп'ютерного моделювання.

РОЗДІЛ 4

УЗАГАЛЬНЕННЯ РІВНЯННЯ ВАН ДЕР ВААЛЬСА ДЛЯ АНІЗОТРОПНИХ ПЛИНІВ У НЕВПОРЯДКОВАНИХ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ

4.1. Вступ

Дослідження, представлене в даному розділі, присвячено узагальненню підходу Ван дер Ваальса для опису рівноваги між ізотропною і нематичною фазами анізотропних плинів у невідпорядкованих пористих середовищах. Для цього за основу було взято модель Маддена-Гланда [19], в якій пористе середовище представляється у вигляді замороженої матриці випадково розташованих твердих сфер. Згідно запропонованого підходу, плин твердих сфероциліндричних частинок у невідпорядкованій матриці твердих сфер розглядається як система відліку. Для опису такого роду систем було узагальнено теорію масштабної частинки на випадок опису фазових переходів між ізотропною та нематичною фазами у плинах твердих сфероциліндричних частинок [9, 10] в невідпорядкованих просторових обмеженнях.

У даному дослідженні теорія, представлена в [9, 10], розглядається як система відліку та аналізується зв'язок між анізотропною і притягальною частинами при врахуванні притягальної взаємодії в узагальненому рівнянні Ван дер Ваальса для анізотропних плинів в невідпорядкованих пористих середовищах. Це дозволяє отримати більш точний опис термодинамічних властивостей системи відліку при високих густинах. У даній роботі ми досліджуватимемо анізотропні плини сфероциліндричних частинок із різними значеннями видовженості, від малих значень, де нематична фаза може виникнути тільки за рахунок анізотропного притягання,

середніх, де виникає нематична фаза як за рахунок анізотропії частинок, так і за рахунок анізотропії притягальної взаємодії, великих, для яких у нематичній області може виникати фазовий перехід нематик-нематик. При такому переході мова йде про існування двох нематичних фаз, що володіють різною густиною і характеризуються різним орієнтаційним упорядкуванням. Також буде представлено порівняння результатів нашої теорії з експериментальними даними для систем розчинів поліпептидів у диметилформаміді.

Результати досліджень, представлених у цьому розділі, опубліковано в роботах [10–12].

4.2. Моделі плинну твердих сфероциліндричних частинок з ізотропним притяганням

Представлені раніше результати для моделі твердих сфероциліндричних частинок будуть використані у даному розділі як базисна модель при узагальненні рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні плинні в пористих середовищах.

Таке узагальнення, що враховує як несферичність форми молекул, так і анізотропний характер міжмолекулярної взаємодії, а також наявність пористого середовища, веде до більш загальної форми рівняння [10].

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)_{HSC} - 12\eta_1 a \beta, \quad (4.1)$$

де $\left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)_{HSC}$ – вклад у рівняння стану від твердих сфероциліндричних частинок (HSC) у пористому середовищі, що описується виразом 3.41 з врахуванням КС поправки. Вклад від притягальних взаємодій описується константою a , яка в загальному вигляді має форму

$$a = -\frac{1}{\phi_0 V_1} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) U^{att}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) d\bar{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (4.2)$$

де фактор $\frac{1}{\phi_0}$ виключає об'єм, зайнятий матричними частинками, V_1 – об'єм молекули сфероциліндричної частинки, $\eta_1 = \rho_1 V_1 U^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ – орієнтаційно залежний потенціал притягальної взаємодії.

Як і в [10], потенціал $U^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ представимо у формі модифікованого потенціалу Леннарда-Джонса

$$U^{att}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = U_{LJ} \left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r_{12}} \right) \times [1 + \chi P_2(\cos \vartheta_{12})], \quad (4.3)$$

$$U_{LJ} \left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r_{12}} \right) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r_{12}} \right)^6 \right], \quad r_{12} \geq \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$$

$$U_{LJ} \left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r_{12}} \right) = 0, \quad r_{12} < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r), \quad (4.4)$$

де $P_2(\cos \vartheta_{12}) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta_{12} - 1)$ – поліном Лежандра другого порядку, ϑ_{12} – кут між головними осями взаємодіючих молекул, $\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$ – контактна відстань між двома взаємодіючими молекулами, яка залежить від їх орієнтації Ω_1, Ω_2 та орієнтації вектора $\bar{r}_{12}$, що з'єднує центри мас молекул. У випадку сферичних молекул цей потенціал зводиться до потенціалу Майєра-Заупе [128]. Відзначимо, що потенціал у формі (4.4) є по суті сумою двох потенціалів, один з яких описує ізотропне притягання, а другий – анізотропне притягання з глибиною ями ϵ_2 . Відношення $\chi = \epsilon_2/\epsilon_0$ відповідає за ступінь анізотропного притягання.

Слідуючи традиційній схемі [184] і беручи до уваги, що $d\bar{r} = r^2 dr d\Omega_r$, а також користуючись безрозмірною відстанню $r^* = r/\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$, отримаємо

$$a = -\frac{1}{\phi_0 V_1} \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1) f(\Omega_2) [1 + \chi P_2(\cos \vartheta_{12})] \times V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) 3 \int_0^\infty r^{*2} dr^* \beta U_{LJ}(r^*), \quad (4.5)$$

де

$$V_{exc}^{iso}(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{3} \int d\Omega_r [\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)]^3 = \frac{4}{3} \pi D^3 + 2\pi L D^2 + 2L^2 D \frac{\pi}{4} \quad (4.6)$$

виключений об'єм утворений двома сфероциліндричними частинками з орієнтаціями Ω_1 і Ω_2 .

Рівнянню (4.1) відповідає вираз для хімічного потенціалу

$$\begin{aligned}
\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b} &= \sigma(f) - \ln(1 - \eta_1/\phi) \\
&+ (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\
&+ \frac{1}{2}(A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \\
&+ \frac{2}{3}B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} - 24\beta\eta_1a
\end{aligned} \tag{4.7}$$

і відповідно вираз для вільної енергії

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\beta F}{V}\right)^{vdW} &= \rho_1\sigma(f) + \rho_1(\ln(\Lambda_1^3\rho_1) - 1) + \beta\mu_1^0\rho_1 \\
&- \rho_1 \ln(1 - \eta_1/\phi) + \frac{\rho_1\phi}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi) - 12\rho_1\beta\eta_1a \\
&- \frac{\rho_1\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \rho_1 \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\
&+ \rho_1 \frac{B(\tau(f))}{3} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}\right)^2 - 12\rho_1a\eta_1\beta,
\end{aligned} \tag{4.8}$$

з якого ми приходимо до узагальнення нелінійного інтегрального рівняння (3.35) для унарної функції

$$\begin{aligned}
&\ln f(\Omega_1) + 1 + C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 \\
&+ \int f(\Omega_2) P_2(\cos \vartheta_{12}) d\Omega_2 \\
&\times \frac{\beta\rho_1\chi}{\phi_0} \int U_{LJ} \left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r} \right) d\bar{r} = 0,
\end{aligned} \tag{4.9}$$

де C визначається згідно (3.36).

Отримана таким чином унарна функція $f(\Omega)$ використовується в (4.2) при розрахунку параметра a . З метою вивчення ефекту анізотропії лише у відштовхувальній частині міжмолекулярної взаємодії, ставимо $\chi = 0$. При цьому фазові діаграми для системи плинів HSC з $L_1/D_1 = 5$ і $L_1/D_1 = 10$ у об'ємі ($\phi_0 = 1.0$) та пористості матриці ($\phi_0 < 1, 0$) представлені на (рис. 4.1). Аналогічно, як це було показано [184], для нашої моделі три ділянки рівноваги рідкої фази присутні.

При малій та середній густині фазова рівновага між газовою (V) і рідкою (L) та ізотропними фазами спостерігається. Область співіснування між ізотропною рідиною (L) і анізотропним нематичним (N) станом з'являється при вищій густині. Ізотропно-нематичний ($I-N$) перехід пов'язаний в основному з несферичністю форми молекул, і тому положення цього переходу не змінюється з температурою. У високотемпературній границі рідинно-нематичний ($L-N$) перехід системи зникає, як правило, для плин HSC в матриці. На відміну від цього зниження температури призводить до того, що $L-N$ область стає ширшою. При досить низьких температурах область співіснування зливається в неперервну область газ-рідина при газ-рідина-нематик ($V-L-N$) потрійній точці. Нижче температури потрійної точки видно співіснування газ-нематик ($V-N$). При наявності пористої матриці фазова діаграма зміщується до області нижчих температур та менших густин, подібно, як це спостерігалось у випадку простих плинів.

Зі збільшенням співвідношення L_1/D_1 до 10 рідко-нематична область стає значно більшою (рис. 4.1). Область газ-рідина для $L_1/D_1 = 10$ є вужча ніж у випадку $L_1/D_1 = 5$, тоді як рідко-нематична область охоплює широкий діапазон густин. Як видно на (рис. 4.1), пористе середовище для $L_1/D_1 = 10$ може якісно змінити фазову поведінку плин. Наприклад, для пористості $\phi_0 = 0,8$ область співіснування газ-рідина у випадку $L_1/D_1 = 10$ стає досить малою. Тому для такого плин в матрицях з пористістю нижче $\phi_0 = 0,8$ область співіснування газ-рідина може повністю зникнути. Така ситуація спостерігається для $\phi_0 = 0,6$ в (рис. 4.1).

Також було помічено, що для значно більших значень ($L_1/D_1 = 40$) область співіснування газ-рідина зникає в об'ємі і наявність пористого середовища для цього випадку не змінює цього ефекту (рис. 4.2, ліва панель). Для відношення $L_1/D_1 = 40$ спостерігається лише ізотропно-нематичний перехід ($I-N$). Видно, що зменшення пористості призводить до звуження $I-N$ області, і вона зміщується до нижчих густин. Оскільки в ліміті Онзагер $L_1 \rightarrow \infty$, $D_1 \rightarrow 0$ ізотропно-нематичний перехід зміщується до нижчих густин, ми можемо очікувати появи газ-рідинного співіснування в нематичній області. Така ситуація спостерігається при $L_1/D_1 =$

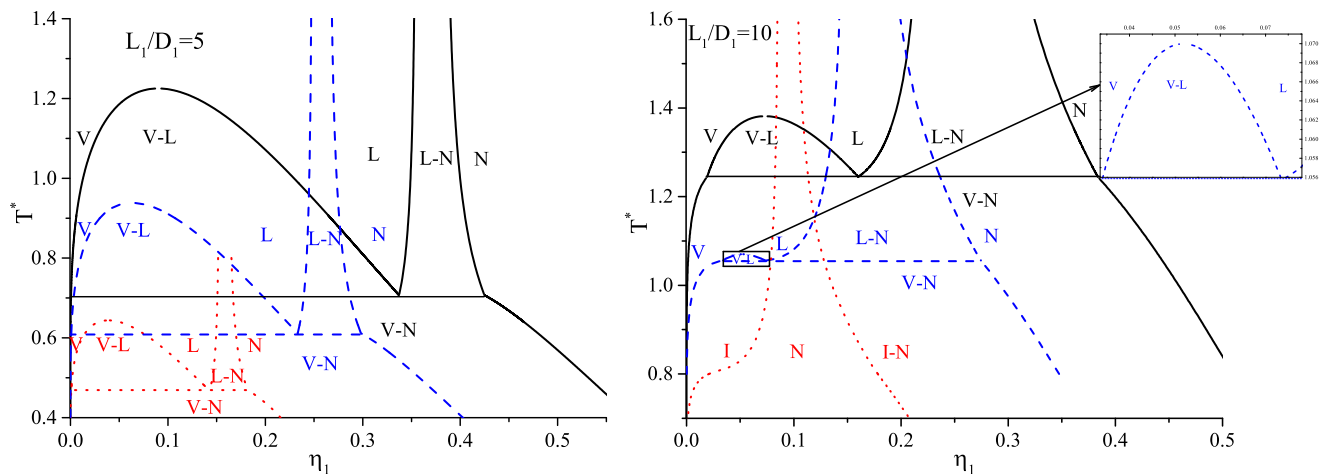


Рис. 4.1. Фазова діаграма температура-густина ($T^* = kT/\epsilon_0$, $\eta_1 = \rho_1 V_1$) отримана з узагальненого рівняння Ван дер Ваальса (3.54) для притягального плинну сфероциліндричних частинок в об'ємі і ТС матриці з пористістю пористого середовища $\phi_0 = 1.0$ (соціальна лінія), $\phi_0 = 0.8$ (штрихована лінія) і $\phi_0 = 0.6$ (пунктирна лінія). Горизонтальна лінія відповідає трифазному співіснуванню газ-рідина-нематик, що розділяє газ-рідину (V-L), рідинно-нематичну (L-N) і газо-нематичну (V-N) області. Розглянуто два співвідношення довжини до діаметра молекул сфероциліндричних частинок: $L_1/D_1 = 5$ (ліворуч) і $L_1/D_1 = 10$ (праворуч).

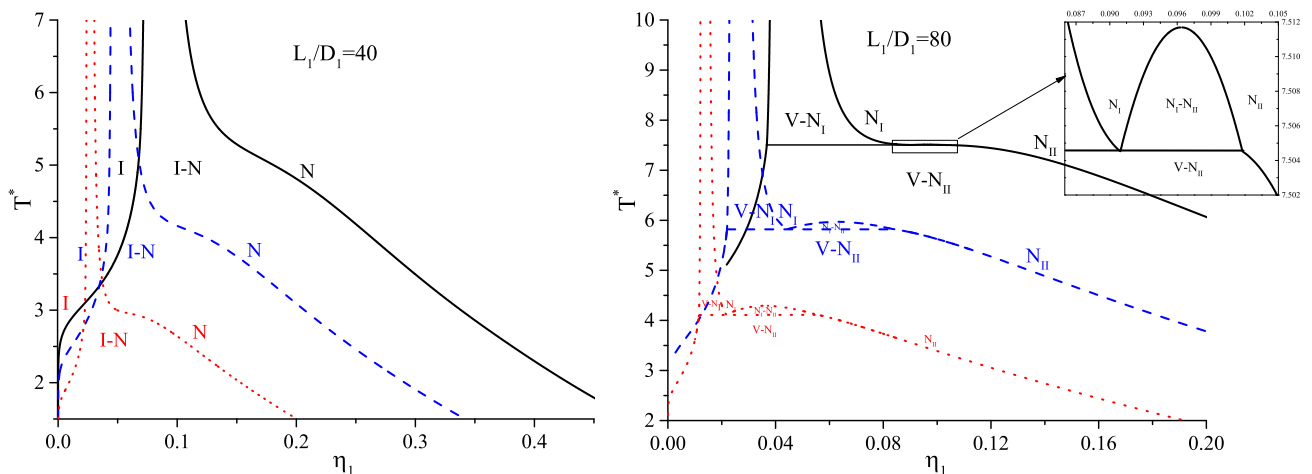


Рис. 4.2. Зображено те саме, що на (рис. 4.1), але для співвідношення довжини до діаметра молекул сфероциліндричних частинок $L_1/D_1 = 40$ (ліва панель) і $L_1/D_1 = 80$ (права панель). Для $L_1/D_1 = 80$ спостерігається співіснуюча область нематик1-нематик2 ($N_I - N_{II}$) з відповідною критичною точкою. Горизонтальні лінії відповідають газ-нематик1-нематик2 співіснуванню, яке відокремлює газ-нематик1 ($V - N_I$), нематик1-нематик2 ($N_I - N_{II}$) і газ-нематик2 ($V - N_{II}$).

80, і це представлено на (рис. 4.2) (права панель). Видно, що нижче температури потрійної точки газ-нематично-нематичного переходу є відносно широка область співіснування V-N. Зниження пористості матриці призводить до більш вираженої (рис. 4.2) газ-нематичної області.

4.3. Вплив анізотропної притягальної взаємодії

На відміну від попереднього параграфа, в якому дослідження анізотропних ефектів були в основному зосереджені на вивченні впливу форми молекул на фазову поведінку молекулярних систем, покладаючи $\chi = 0$, тут ми більше уваги приділимо вивченню впливу анізотропії притягальної взаємодії. Відповідні результати досліджень впливу параметра анізотропії притягальної взаємодії χ при різних пористостях ϕ_0 пористого середовища та різних значеннях параметра L_1/D_1 відповідального за анізотрію молекул, приведені на (рис. 4.3-4.6). Результати представлені у вигляді фазових діаграм в координатах безрозмірна густина η_1 , безрозмірна температура $T^* = kT/\epsilon_0$. Для порівняння впливу параметра χ пунктирними лініями на рисунках представлені також результати для випадку $\chi = 0$. Відзначимо, що згідно (4.5) вклад притягальної анізотропної взаємодії пропорційний множнику

$$\int f(\Omega_1)f(\Omega_2)P_2(\cos \vartheta_{12})d\Omega_1d\Omega_2 = S_2, \quad (4.10)$$

де

$$S_2 = \int P_2(\cos \vartheta)f(\Omega)d\Omega \quad (4.11)$$

– параметр порядку.

Оскільки в ізотропній фазі $S_2 = 0$, то вплив анізотропної притягальної взаємодії в наближенні Ван дер Ваальса в ізотропній фазі є неважливим.

Розпочнемо наші дослідження з моделі твердих сфер з потенціалом притягальної взаємодії у формі (4.4). При цьому $L = 0$, а $D = \sigma$ є діаметром твердих сфер. Відповідна фазова діаграма в координатах густина-температура приведена на (рис. 4.3). Починаючи з малих густин, газова фаза G при збільшенні густини

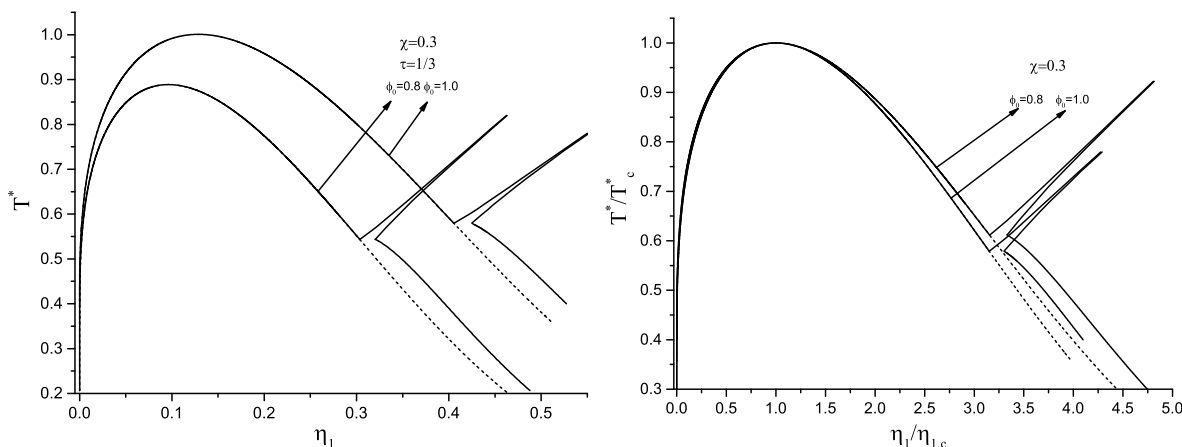


Рис. 4.3. Фазова діаграма твердих сфер з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ($\chi = 0.3$) в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = 1/3$. Для порівняння приведена також фазова діаграма при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1.0$. Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$). Фазова діаграма представлена в координатах $T^* = kT/\epsilon_0$ та $\eta_1 = \rho_1 V_1$.

поступово змінюється рідкою фазою L і при дальшому збільшенні густини переходить в анізотропну нематичну фазу N . Нематична фаза виникає завдяки анізотропії притягальної взаємодії і згідно (4.9) область її виникнення пропорційна добутку $\frac{\rho_1 \beta \chi}{\phi_0}$. Це означає, що при підвищенні температури фазовий перехід відбувається при більших густинах і навпаки при пониженні температури фазовий перехід відбувається при нижчих густинах. При достатньо низьких температурах область переходу газ-рідина переходить в потрібну точку газ-рідина-нематик ($G - L - N$), нижче якої має місце перехід газ-нематик ($G - N$). Як ми вже відзначали, вище трикритичної температури в даних наближеннях анізотропна притягальна взаємодія не змінює кривої співіснування газ-рідина, тоді як нижче трикритичної температури анізотропна взаємодія злегка розширює криву співіснування в область менших густин і приводить до суттєвого розширення області співіснування при великих густинах. Наявність пористого середовища при зменшенні пористості ϕ_0 зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур.

Вплив параметра L_1/D_1 , відповідального за анізотрію молекул, представлений на наступних рисунках. Порівнюючи (рис. 4.4) з (рис. 4.3) бачимо, що не-

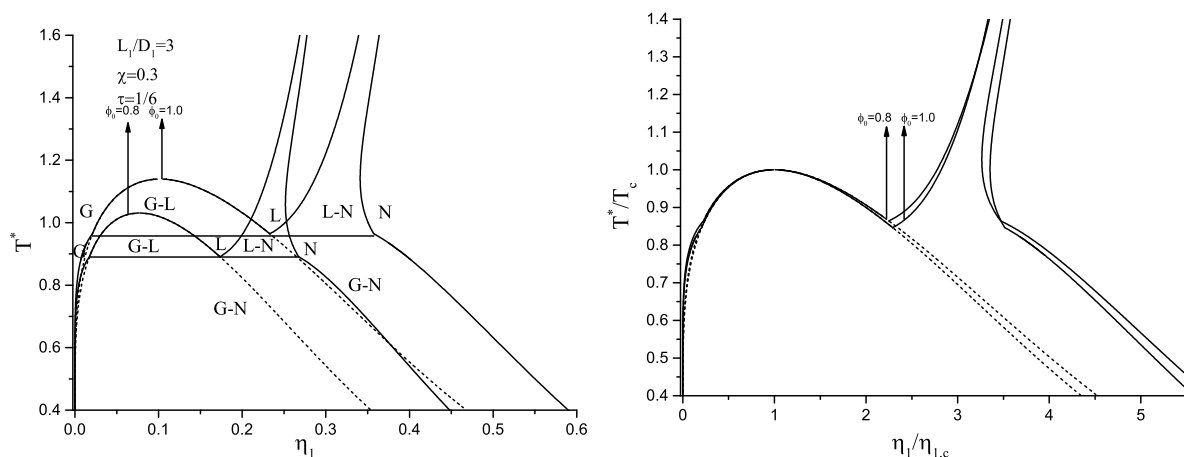


Рис. 4.4. Фазова діаграма твердих сфероциліндричних частинок з анізотрією $L_1/D_1 = 3$ з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ($\chi = 0.3$) в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = 1/6$. Для порівняння приведена також фазова діаграма при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1.0$. Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$). Фазова діаграма представлена в координатах $T^* = kT/\epsilon_0$ та $\eta_1 = \rho_1 V_1$.

сферичність форми молекул приводить в цілому до зсуву фазової діаграми в сторону менших густин і вищих температур. Зокрема, збільшення параметра несферичності L_1/D_1 приводить до підвищення критичної температури і пониження критичної густини переходу газ-рідина, трикритична температура також значно підвищується, внаслідок чого область співіснування газ-рідина значно звужується. Як і при $L_1/D_1 = 0$ (рис. 4.3), анізотропна фаза виникає завдяки анізотропії притягальної взаємодії, хоча анізотрія значно модифікує область співіснування ізотропної і нематичної фаз. Область співіснування значно розширюється і стає менш чутливою до зміни температури. Як і для випадку $L_1/D_1 = 0$ вище трикритичної температури анізотропна взаємодія не змінює кривої співіснування газ-рідина, а при нижчих температурах незначно розширює область співіснування в область менших густин і суттєво розширює область співіснування при великих густинах. Відзначимо, що при відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$) нематична фаза не виникає, що узгоджується з даними комп'ютерного моделювання [110], згідно яких нематичний фазовий перехід в системі твердих сфероциліндричних частинок спостерігається тільки при $L_1/D_1 > 3,7$. Як і при

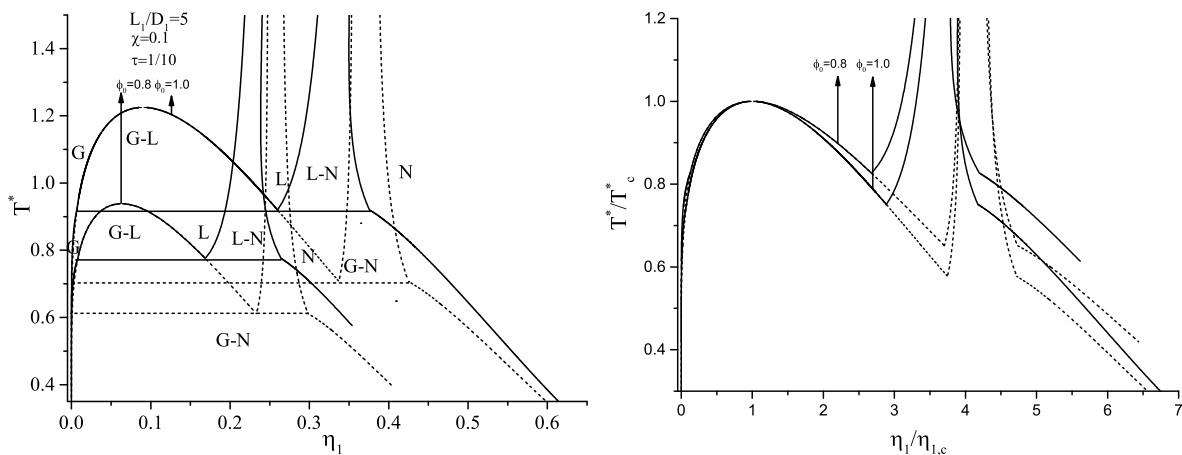


Рис. 4.5. Фазова діаграма твердих сфероциліндричних частинок з анізотрією $L_1/D_1 = 5$ з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ($\chi = 0.1$) в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = 1/10$. Для порівняння приведена також фазова діаграма при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1.0$. Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$). Фазова діаграма представлена в координатах $T^* = kT/\epsilon_0$ та $\eta_1 = \rho_1 V_1$.

$L_1/D_1 = 0$ (рис. 4.3), для випадку $L_1/D_1 = 3$ зменшення пористості ϕ_0 зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур.

На (рис. 4.5) представлена фазова діаграма для моделі з $L_1/D_1 = 5$. Для цієї моделі, на відміну від попередніх випадків, зображених на (рис. 4.3) і (рис. 4.4), асиметрії форми молекул достатньо для виникнення нематичної фази. При цьому, як відзначалось нами раніше [10], притягальна анізотропна взаємодія посилює здатність системи утворювати орієнтаційно впорядковану фазу настільки, що, як показують наші дослідження, при $\chi = 0.3$ зникає фазовий перехід газ-рідина. Тому на (рис. 4.5), як і в подальшому на (рис. 4.6), ми дещо послабимо роль притягальної анізотропної взаємодії, поклавши $\chi = 0.1$. Як видно з рисунка 4.5, при цьому, як і в попередніх випадках, крива співіснування газ-рідина вище трикритичної точки не залежить від анізотропної притягальної взаємодії. Притягальна анізотропна взаємодія веде до підвищення величини трикритичної температури і пониження величини трикритичної густини. Підвищення трикритичної температури веде до звуження кривої співіснування газ-рідина. Область співіснування ізотропної та нематичної фаз внаслідок притягальної анізотропної взаємодії зна-

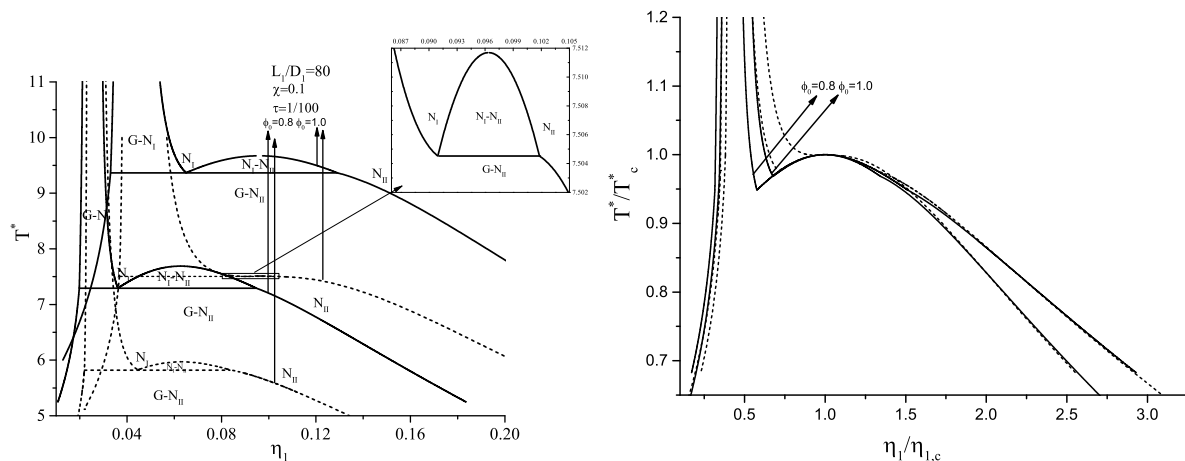


Рис. 4.6. Фазова діаграма твердих сфероциліндричних частинок з анізотрією $L_1/D_1 = 80$ з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ($\chi = 0.1$) в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = 1/100$. Для порівняння приведена також фазова діаграма при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1.0$. Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$). Фазова діаграма представлена в координатах $T^* = kT/\epsilon_0$ та $\eta_1 = \rho_1 V_1$.

чно розширюється і зсувається в область менших густин. Як і раніше, наявність пористого середовища при зменшенні пористості зсуває фазову діаграму в область менших густин і температур.

На (рис. 4.6) представлена фазова діаграма для випадку $L_1/D_1 = 80$. Для цього випадку, як відзначалось нами раніше [10], при відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$) перехід в нематичну фазу зсувається в область достатньо малих густин, так що фазовий перехід газ-рідина спостерігається виключно в нематичній області. Згідно класифікації [185], газова фаза в нематичній області позначена як N_I , а рідинна фаза в нематичній області N_{II} . Як видно з рисунка, у даному випадку на відміну від попередніх, представлених на (рис. 4.3-4.5), вплив анізотропної притягальної взаємодії стає важливим для всієї фазової діаграми. Мало змінюючи значення критичної густини, анізотропна взаємодія значно підвищує величину критичної температури переходу газ-рідина. На відміну від попереднього випадку $L_1/D_1 = 5$ (рис. 4.5), хоча анізотропна притягальна взаємодія значно збільшує величину трикритичної температури, у випадку $L_1/D_1 = 80$ анізотропна притягальна взаємодія суттєво розширює область фазо-

вого співіснування газ-рідина. При цьому, як і в попередніх випадках, область співіснування ізотропної та нематичної фаз за рахунок притягальної анізотропної взаємодії розширюється і зсувається в область менших густин. Як і в попередніх випадках, наявність пористого середовища при зменшенні пористості ϕ_0 зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур.

4.4. Покращення теорії шляхом врахування орієнтаційної залежності виключеного об'єму в притягальному доданку

Вклад притягальних взаємодій у термодинамічні властивості плину можна врахувати в рамках теорії збурень, використовуючи теорію Баркера-Гендерсона [134] або ж в рамках оптимізованих кластерних розвивань [21, 135]. Перший доданок збуреної частини, пов'язаний з так званим високотемпературним наближенням (ВТН або НТА), в обох підходах ідентичний, і у розглянутому випадку вільну енергію можна виразити як [184]

$$\frac{\beta F^{attr}}{V} = \frac{1}{2} \rho^2 \int u^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) f(\Omega_1) f(\Omega_2) g_2^0(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) d\bar{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (4.12)$$

де $u^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ – притягальна частина взаємодії між частинками, $g_2^0(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ – парна функція розподілу системи відліку.

Подібно, як в [184], вводимо контактну відстань, залежну від орієнтації $\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$, де Ω_1 і Ω_2 – орієнтації двох частинок 1 і 2, а Ω_r – вектор між-молекулярних орієнтацій $\bar{r}_{12}$ між центрами мас цих двох частинок. В доданках $\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$ відштовхувальну частину взаємодії $u^{rep}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ для твердих частинок можна представити у формі

$$u^{rep}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} \infty & \text{for } r_{12} < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \\ 0 & \text{for } r_{12} > \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \end{cases}, \quad (4.13)$$

де парна функція розподілу системи відліку може бути апроксимована як парна функція розподілу плину твердих сфер у неупорядкованому пористому середовищі з тим же молекулярним об'ємом, що і в твердих сфероциліндричних частинках

$$g_2^0(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \approx g_2^0(r_{12}/\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)). \quad (4.14)$$

В результаті вираз (4.12) для притягального доданку можна записати як

$$\frac{\beta F^{attr}}{V} = -12\rho_1\beta\eta_1 a, \quad (4.15)$$

де

$$a = -\frac{1}{\phi_0 V_1} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) u^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) g_2^0 \left(\frac{r_{12}}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)} \right) r_{12}^2 dr_{12} d\Omega_2 d\Omega_1 d\Omega_r. \quad (4.16)$$

Коефіцієнт $1/\phi_0$ враховує виключений об'єм, зайнятий частинками матриці, V_1 – об'єм частинки і $\eta_1 = \rho_1 V_1$. Параметр a входить в рівняння стану та хімічний потенціал плин, які мають типову форму виразів, отриманих в наближенні Ван дер Ваальса:

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{\beta P_0}{\rho_1} - 12\beta\eta_1 a \quad (4.17)$$

$$\beta\mu_1 = \beta\mu_1^o - 24\beta\eta_1 a. \quad (4.18)$$

У цьому параграфі представимо для більшої загальності притягальну частину потенціалу взаємодії у формі

$$u^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} \left[u_{iso}^{attr} \left(\frac{r_{12}}{\sigma} \right) + u_{aniso}^{attr} \left(\frac{r_{12}}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)} \right) \right] [\epsilon_0 + \epsilon_2 P_2(\cos \vartheta_{12})], & r_{12} \geq \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \\ 0, & r_{12} < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \end{cases} \quad (4.19)$$

де $u_{iso}^{attr} \left(\frac{r_{12}}{\sigma} \right)$ є ізотропним вкладом в притягальну взаємодію, $u_{aniso}^{attr} \left(\frac{r_{12}}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)} \right)$ – описує вклад від анізотропного притягання, $P_2(\cos \vartheta_{12})$ – поліном Лежандра другого порядку, ϑ_{12} – кут між головними осями двох взаємодіючих частинок, ϵ_0 характеризує інтенсивність відповідних ізотропних та анізотропних притягальних взаємодій.

Слідуючи традиційній схемі [184] та використовуючи безрозмірну міжмолекулярну відстань $r^* = r/(\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r))$, отримаємо

$$a = a_{iso} + a_{aniso}, \quad (4.20)$$

де

$$a_{iso} = -\frac{4\pi\sigma^3}{\phi_0 V_1} \int_0^\infty u_{iso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^* \left[\epsilon_0 + \epsilon_2 \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) P_2(\cos \vartheta_{12}) d\Omega_1 d\Omega_2 \right] \quad (4.21)$$

$$a_{aniso} = -\frac{1}{\phi_0 V_1} \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1) f(\Omega_2) [\epsilon_0 + \epsilon_2 P_2(\cos \vartheta_{12})] \times V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) 3 \int_0^\infty u_{aniso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^*, \quad (4.22)$$

$$V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{3} \int d\Omega_2 [\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)]^3 = \frac{4}{3} \pi D_1^3 + 2\pi D_1^2 L_1 + 2D_1 L_1^2 \sin \vartheta(\Omega_1, \Omega_2). \quad (4.23)$$

V_1^{exc} – виключений об'єм, утворений двома сфероциліндричними частинками з орієнтаціями Ω_1 та Ω_2 . Як бачимо, a_{aniso} пропорційний виключеному об'єму $V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2)$, який з'являється у зв'язку із відштовхувальною взаємодією. Коефіцієнт біля $V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2)$ має вигляд інтегралу $u_{aniso}^{attr}(r^*)$. Це означає, що a_{aniso} характеризує зв'язок між відштовхувальним та притягальним внеском.

Для обчислення параметра a нам потрібно мати парну функцію розподілу плинну твердих сфер в матриці $g_2^{hs}\left(\frac{r}{\sigma}\right)$ і притягальну частину потенціалу взаємодії $u^{attr}(r, \Omega_1, \Omega_2)$. Як перший крок для опису $g_2^{hs}\left(\frac{r}{\sigma}\right)$ може бути використана схема інтерполяції, запропонована в [186]. У цій схемі контактне значення, отримане з теорії SPT [187], поєднується із аналітичним результатом для парної функції розподілу для плинну твердих сфер, отриманої в наближенні Перкуса-Євіка для об'ємного випадку [179]. У підході Ван дер Ваальса парна функція розподілу $g_2^0(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ апроксимується в границі малих густин [184] у вигляді

$$\lim_{\rho_1 \rightarrow 0} g_2^0(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \exp[-\beta u^{rep}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)], \quad (4.24)$$

де відштовхувальна частина потенціалу $u^{rep}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ визначається рівнянням (4.13).

У наближенні Ван дер Ваальса обчислення констант a_{iso} і a_{aniso} зводиться до обчислень середніх значень потенціалів $u_{iso}^{attr}(r^*)$ і $u_{aniso}^{attr}(r^*)$. Зауважимо, що суть підходу Ван дер Ваальса пов'язана із врахуванням потенціалів $u_{iso}^{attr}(r^*)$ і $u_{aniso}^{attr}(r^*)$ у формі потенціалів Каца $u_{iso}^{attr}(r^*) = \gamma^3 \Phi_{iso}^{attr}(\gamma r)$ і $u_{aniso}^{attr}(r^*) = \gamma^3 \Phi_{aniso}^{attr}(\gamma r)$, в яких далекосяжність $\frac{1}{\gamma}$ є дуже велика у порівнянні із відстанню, на якій діє відштовхувальний потенціал $u^{rep}\left(\frac{r}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}\right)$. Тому, в границі $\gamma \rightarrow 0$ вирази (4.15), (4.17), (4.18) у наближенні Ван дер Ваальса (4.24)[65, 66] є точними. Для наступного кроку розрахунків нам необхідно знати унарну функцію розподілу $f(\Omega)$, яку можна знайти з мінімізації загальної вільної енергії плин. Така мінімізація дозволяє отримати інтегральне рівняння відносно функції розподілу $f(\Omega)$, яке має таку форму:

$$\begin{aligned} \ln f(\Omega_1) + \lambda + \frac{8}{\pi} C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 + \beta \rho_1 \epsilon_0 \frac{4\pi\sigma^3}{\phi_0} \int_1^\infty u_{iso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^* \\ \times \int f(\Omega_2) P_2(\cos \vartheta_{12}) d\Omega_2 + \beta \rho_1 \epsilon_2 \frac{8}{\pi} L_1^2 D_1 \frac{1}{\phi_0} \\ 3 \int_1^\infty u_{aniso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^* \int f(\Omega_2) \times \\ \times \sin \vartheta_{12} P_2(\cos \vartheta_{12}) d\Omega_2, \end{aligned} \quad (4.25)$$

де константа λ визначається з умови нормалізації. Константа C представляється як сума

$$C = C_{rep} + C_{attr}, \quad (4.26)$$

де

$$C_{rep} = \frac{\frac{\eta_1}{\phi_0}}{1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}} \left[\frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \right] \left(1 - \frac{P'_{0\lambda}}{2\phi_0} \right) + \frac{\frac{\eta_1}{\phi_0}}{\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right)} \delta \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{P'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \quad (4.27)$$

– внесок від відштовхувальної частини взаємодії. Коефіцієнт $\delta = \frac{3}{8}$ виникає внаслідок поправки Парсонса-Лі [121, 122], введеної нами в [9]. Внесок від притягальної

частини взаємодії C_{attr} розраховується наступним чином:

$$C_{attr} = \beta \rho_1 \epsilon_0 \frac{8}{\pi} L_1^2 D_1 \frac{1}{\phi_0} 3 \int_1^\infty u_{aniso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^*. \quad (4.28)$$

Замість розв'язку інтегрального рівняння (4.25) в літературі дослідники, зазвичай, використовують для $f(\Omega)$ пробну функцію Онзагера [116], Одіка [117] або інші форми функції з параметрами, що визначаються із мінімізації вільної енергії. Така процедура дає можливість отримати звичайні алгебраїчні рівняння, але вона здебільшого завищує значення, що характеризують орієнтаційне впорядкування в плинні [112]. Тому в нашій роботі ми розв'язуємо інтегральне рівняння (4.25), використовуючи схему, представлену в [174].

Зауважимо, що у випадку, коли $\epsilon_2 = 0$, рівняння (4.25) має ту саму структуру, що і відповідне рівняння

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + \frac{8}{\pi} C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 = 0, \quad (4.29)$$

отримане Онзагером [116] для плинну твердих сфероциліндричних частинок в границі $L_1 \rightarrow \infty, D_1 \rightarrow 0$ і фіксованій концентрації плинну $c = \frac{1}{4} \pi \rho_1 L_1^2 D_1$. У цій границі $C \rightarrow c$. З біфуркаційного аналізу рівняння (4.29) раніше було виявлено існування двох характерних точок [175]:

$$C_i = 3.290, \quad C_n = 4.191, \quad (4.30)$$

які визначаються максимальним значенням густини, при якій існує стійка ізотропна фаза плинну, та мінімальним значенням густини, де формується стійка нематична фаза плинну. Відповідно до (4.26) константа C визначається сумою двох доданків. Перший доданок, пов'язаний з (4.27), залежить від упаковки η_1 і приймає додатне значення. Другий доданок C_2 описує притягальний внесок і пропорційний до оберненої температури $\beta = \frac{1}{kT}$. Відзначимо, що цей доданок має протилежний знак до першого.

Застосуємо тепер теорію, представлену вище, для опису фазової поведінки анізотропних плиннів у неупорядкованому пористому середовищі при фіксованому

значенні $\gamma_1 = 1 + \frac{L_1}{D_1}$. На основі цієї теорії побудовано фазові діаграми в координатах $T^* - \eta_1$, де $T^* = \frac{kT}{\epsilon_0}$ – температура та $\eta_1 = \rho_1 V_1$ – упаковка плин. Різноманітність фазової поведінки типу газ-рідина-нематик для плин твердих сфероциліндричних частинок (HSC) з притягальною міжчастинковою взаємодією було продемонстровано для об’ємного випадку [184] та в пористих середовищах [10, 11]. Однією із найяскравіших особливостей цієї фазової поведінки є поява області фазового переходу нематик-нематик, що спостерігається для доволі довгих HSC частинок, а саме при $\frac{L_1}{D_1} > 50$. Зауважимо, що в границі Онзагера, коли $L_1 \rightarrow \infty$, $D_1 \rightarrow 0$ і $C_1 = \frac{1}{4}\pi\rho_1 L_1^2 D_1$ фіксовані, $\eta_1 = \rho_1 V_1 \rightarrow 0$, оскільки в цій границі $V_1 \rightarrow 0$. Область фазового переходу нематик-нематик передбачає співіснування газоподібної анізотропної фази із меншою густиною та меншим орієнтаційним порядком та рідкої анізотропної фази із більшою густиною та орієнтаційним порядком.

Дослідимо вплив різних видів притягальної міжчастинкової взаємодії на фазовий перехід нематик-нематик у HSC плинах, які знаходяться у неупорядкованому пористому середовищі. Як згадувалося нещодавно в [188], область переходу між ізотропною і нематичною фазами визначається, головним чином, довжиною сфероциліндричних частинок, а співіснування між ізотропною та нематичною фазами при низьких густинах ρ_1 не зазнає впливу з боку анізотропії в притягальній взаємодії. Посилення анізотропної притягальної взаємодії лише зміщує криві співіснування фазового переходу нематик-нематик в область більш високих температур, а також посуває температуру потрійної точки фазового переходу типу ізотропний-нематичний-нематичний плин в бік більш високих значень. При цьому форма фазової діаграми не змінюється. У зв’язку з цим, подібно як у [188], для спрощення ставимо $\epsilon_2 = 0$. У цьому випадку ми повертаємося до інтегрального рівняння (4.25) для унарної функції розподілу, а криві співіснування можна знайти з умов термодинамічної рівноваги

$$\begin{aligned}\mu_1(\rho_1^1, T) &= \mu_1(\rho_1^2, T) \\ P(\rho_1^1, T) &= P(\rho_1^2, T),\end{aligned}\tag{4.31}$$

де $\mu_1(\rho_1^1, T)$ і $P(\rho_1^1 T)$ – хімічний потенціал і тиск плинину відповідно, ρ_1^1 і ρ_1^2 – густини плинину двох різних фаз 1 і 2. Чисельний розв’язок рівнянь (4.39) реалізується за допомогою алгоритму Ньютона-Рафсона.

Ми починаємо наше дослідження з простої моделі плинину твердих сфероциліндричних частинок з притягальною взаємодією у вигляді (4.19), в якій $u_{iso}^{attr}(\frac{r}{\sigma}) = 0$ і $u_{aniso}^{attr}(\frac{r}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)})$ має форму потенціалу Леннарда-Джонса

$$u_{aniso}^{attr}\left(\frac{r}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}\right) = \begin{cases} 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}{r}\right)^6 \right], & r > \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \\ 0, & r < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \end{cases} \quad (4.32)$$

Для спрощення покладемо $\epsilon_2 = 0$. Відзначимо, що

$$\int_1^\infty u_{aniso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^* = -\frac{8}{9}. \quad (4.33)$$

Фазова діаграма плинину твердих сфероциліндричних частинок із притяганням Леннарда-Джонса представлена на (рис. 4.7) для об’ємного випадку з $\frac{L_1}{D_1} = 80$. Нагадаємо, що потенціал (4.32) використовувався нами в попередньому параграфі, однак, для спрощення, виключений об’єм $V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2)$ у виразі (4.22) був апроксимований за його значенням для ізотропного випадку

$$V_{1,iso}^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{4}{3}\pi D_1^3 + 2\pi D_1^2 L_1 + \frac{\pi}{4} D_1 L_1^2. \quad (4.34)$$

На (рис. 4.7) представлені результати розрахунків та порівняння із відповідними результатами, отриманими в [10, 11] в рамках наближення (4.34). Це порівняння демонструє, що для обчислення притягальної частини взаємодії включення більш точного виразу (4.23) для виключеного об’єму, утвореного двома сфероциліндричними частинками, є дуже важливим і може повністю змінити фазову діаграму. Імовірно, модель Леннарда-Джонса переоцінює роль анізотропії для не-сферичних частинок на великій відстані. Тому ми пропонуємо іншу модель, яка є модифікованою версією оригінальної моделі Леннарда-Джонса. У цій моделі ми

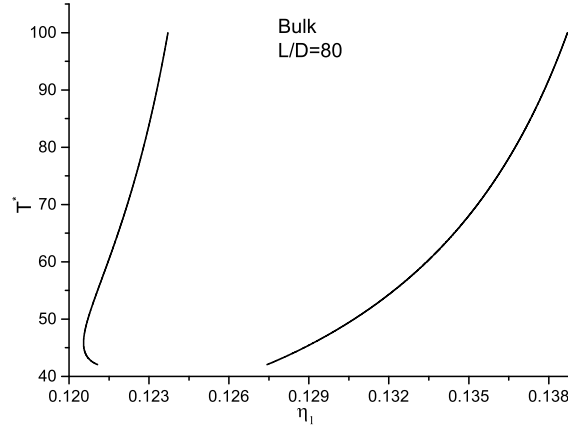


Рис. 4.7. Фазова діаграма плин timerдих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням Леннард-Джонса.

обмежуємо притягання між частинками на відстані $r^* = \gamma_1 = 1 + \frac{L_1}{D_1}$ і зміщуємо потенціал взаємодії на значення $u_{aniso}^{attr}(r^* = \gamma_1)$. Отже, у новій моделі

$$u_{aniso}^{attr}\left(\frac{r}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}\right) = 4 \left[\frac{1}{(r^*)^{12}} - \frac{1}{(r^*)^6} \right] - 4 \left[\frac{1}{\gamma_1^{12}} - \frac{1}{\gamma_1^6} \right], \quad 1 < r^* < \gamma_1$$

$$= 0, \quad r^* < 1, r^* > \gamma_1 \quad (4.35)$$

В результаті, замість (4.33) у нас буде

$$\int_1^\infty u_{aniso}^{attr}(r^*) r^{*2} dr^* = -\frac{8}{9} + \frac{4}{3\gamma_1^3} \left(1 - \frac{1}{3\gamma_1^6} \right) + \frac{4}{3\gamma_1^6} (\gamma_1^3 - 1) \left(1 - \frac{1}{\gamma_1^6} \right). \quad (4.36)$$

Вплив неупорядкованого пористого середовища матриці на фазову поведінку плин timerдих сфероциліндричних частинок з притяганням Леннард-Джонса у вигляді (4.35) вивчено шляхом порівняння випадку об'ємного HSC плин timer та HSC плин timer в матриці. При цьому матриця моделюється замороженою конфігурацією твердих сфер, випадково розташованих в просторі із упаковкою $\eta_0 = 0.1, 0.2, 0.3$. Отримані результати зображено на (рис. 4.8) для випадку $\frac{L_1}{D_1} = 80$. Тут можна очікувати виникнення двох нематичних співіснуючих фаз із різною густиною. Зменшення пористості матриці $\phi_0 = 1 - \eta_0$ (або збільшення фракції упаковки η_0) зміщує цей перехід в бік менших густин та нижчих температур).

Модель із модифікованим притяганням Леннард-Джонса, подібно до моделі з оригінальним притяганням Леннард-Джонса, має однакову анізотропію притя-

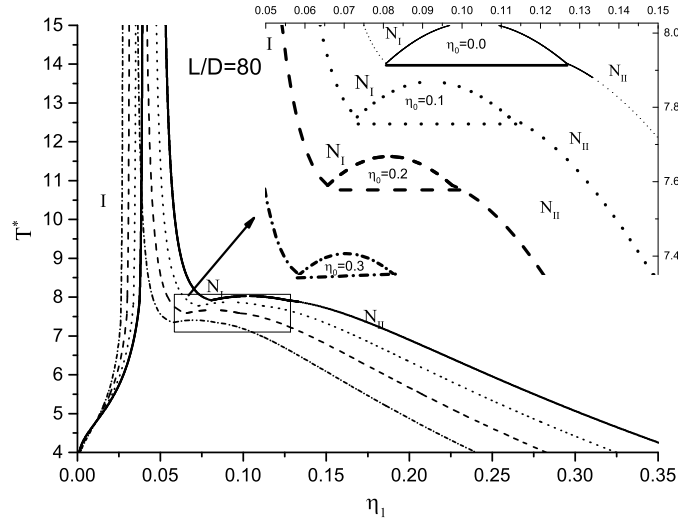


Рис. 4.8. Фазова діаграма для плинну твердих сфероциліндричних частинок з модифікованим анізотропним притяганням Леннард-Джонса в невідпорядкованому пористому середовищі.

гання на різних відстанях лише за рахунок $r^* = \frac{r}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)}$. У реальній ситуації найбільше притягання має паралельна конфігурація двох сфероциліндричних частинок. Завдяки цьому було сформульовано просту модель, яка включає таке притягання [112, 189] у вигляді притягального потенціалу квадратної ями навколо твердого кору сфероциліндричних частинок, так званий анізотропний потенціал квадратної ями, в якому потенціал $u^{attr}(r, \Omega_1, \Omega_2)$ має вигляд

$$u^{attr}(r, \Omega_1, \Omega_2) = \begin{cases} -\epsilon_0, & \gamma_1 D_1 > r > \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) \\ 0, & r < \sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r), r > \gamma_1 D_1. \end{cases} \quad (4.37)$$

Це третя модель, яку ми використаємо в даній роботі для опису фазової поведінки плинну твердих сфероциліндрів із анізотропним притяганням. Зауважимо, що цей потенціал був використаний групою Джексона для дослідження фазової поведінки плиннів твердих сфероциліндричних частинок за допомогою пробної функції Онзагера для унарної функції орієнтаційного розподілу $f(\Omega_1)$ [184, 188].

Використовуючи потенціал (4.37) для розрахунку константи притягання a , отримуємо

$$a = -\frac{\epsilon_0}{\phi_0 V_1} \left[\frac{4}{3} \pi \gamma_1^3 D_1^3 - \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1) f(\Omega_2) V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2) \right]. \quad (4.38)$$

Фазова діаграма твердих HSC плиннів із притяганням у вигляді (4.37) в об'ємному випадку та при наявності матриці для $\frac{L_1}{D_1} = 150$ представлено на (рис. 4.9).

Як можна зауважити, фазові діаграми для розглянутого випадку і для плинну твердих сфероциліндричних частинок з модифікованим притяганням Леннарда-Джонса якісно дуже схожі, але температура переходу між двома нематичними фазами на два-три порядки вища у випадку анізотропної квадратної ями притягального потенціалу порівняно із модифікованим потенціалом Леннарда-Джонса. В обох моделях зменшення пористості зсуває фазовий перехід нематик-нематик в бік менших густин та нижчих температур. Порівнюючи 4.9 і 4.10 бачимо якісну подібність фазових діаграм. Однак температура переходу в них відрізняється на два-три порядки.

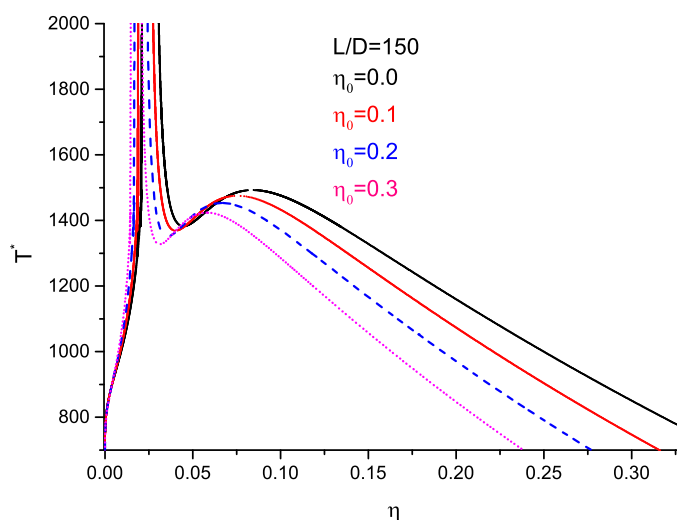


Рис. 4.9. Фазова діаграма для плинну твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням квадратної ями у невідпорядкованому пористому середовищі.

На кінець на (рис. 4.10) представлено температурну залежність параметра порядку $S_2 = \int f(\Omega) P_2(\cos \vartheta) d\Omega$ вздовж співіснуючих нематичних фаз для потенціалу анізотропної потенціальної ями. Як бачимо параметр порядку у високогустинній фазі N_2 близький до одиниці, тоді як низькогустинній фазі N_1 він монотонно зростає з температурою. Із зменшенням пористості ϕ_0 параметр порядку зменшується.

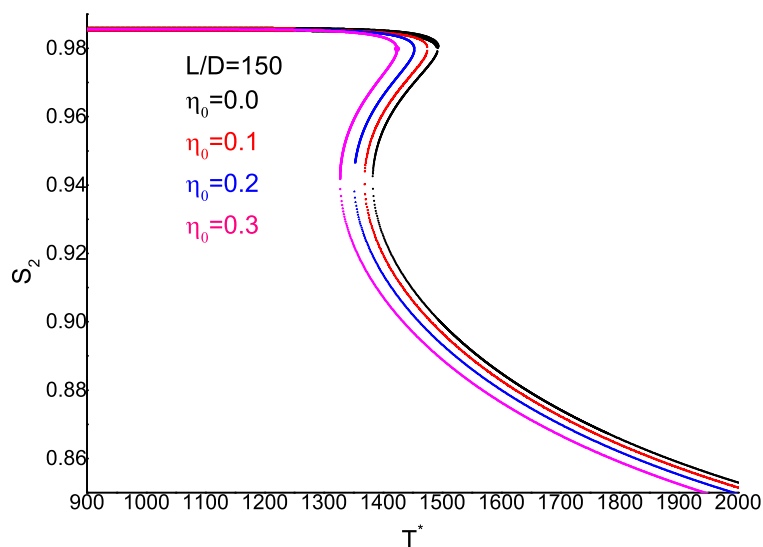


Рис. 4.10. Температурна залежність параметра порядку в співіснуванні нематичних фаз для плинну твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням потенціальної квадратної ями в невідпорядкованому пористому середовищі.

4.5. Застосування отриманих результатів до опису впливу пористих середовищ на фазову поведінку розчинів поліпептидів

Фізико-хімічні дослідження в галузі фізики полімерів довгий час були зосереджені в основному на вивченні лінійних гнучких полімерів, гнучкість яких залежить від хімічної конструкції полімеру, її хімічних функціональних груп та оточення [190, 191]. Протягом останніх десятиліть значну увагу привертають також жорсткі та напівжорсткі полімерні системи. Макромолекули таких полімерів є достатньо жорсткими або містять жорсткі функціональні групи, внаслідок чого такі полімерні системи можуть проявляти рідкокристалічні властивості [192, 193]. В результаті такі полімерні системи можуть характеризуватись широким спектром фазових переходів, чим їх властивості суттєво відрізняються від властивостей гнучких полімерів.

Вперше рідкокристалічне орієнтаційне впорядкування було спостережено в біополімерах, зокрема в стержнеподібних вірусах таких, як віруси тютюнової мозаїки [4, 5]. Існує також ряд інших біологічних полімерів, в яких проявляються

рідкокристалічні властивості. Серед них пептидні сполуки, молекули яких складаються з двох або більше залишків α -амінокислот, з'єднаних у нерозгалужений ланцюг ковалентним пептидним зв'язком - $C(O) - NH$. В залежності від кількості амінокислотних залишків у ланцюгу такі полімери відносять до сімейства поліпептидів або білків. Більшість поліпептидних та білкових молекул є достатньо жорсткими стержнеподібними молекулами. Зокрема, такі протеїни, як колаген, спектрин, міозин, актин і кератин мають жорстку або напівжорстку стержнеподібну структуру, що є суттєво для їх біологічних функцій [98].

У водних розчинах полімери вивчаються в основному як поліелектроліти. Тому в них поряд з формою молекул важливу роль відіграють також електростатичні взаємодії. Вивчення неіонних синтетичних спіральних поліпептидів в неполярних органічних розчинниках було започатковано роботами [194, 195], які показали важливу роль несферичної форми молекул в утворенні рідкокристалічної фази. Особлива увага була приділена дослідженню фазової поведінки розчину поліпептиду полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді (ДМФ), що характеризується значними областями стабільності нематичного порядку і цікавим фазовим співіснуванням двох рідкокристалічних станів з помітно різними концентраціями поліпептидів. Ключові експериментальні дані по дослідженню фазової поведінки розчинів PDLG в ДМФ були отримані в групі Міллера [86, 87, 90–92], використовуючи різні експериментальні методики, такі як протонний ядерний магнітний резонанс, поляризаційну спектроскопію, диференціальну скануючу калориметрію та вісказиметрію. Детально фазова поведінка розчину ПБЛГ в ДМФ обговорювалась також в роботах [97, 102].

Для теоретичної інтерпретації отриманої фазової поведінки розчину ПБЛГ в ДМФ в перших роботах [86, 87] використовувалась ґраткова модель Флорі [196, 197]. Однак, незважаючи на деяку якісну узгодженість між теоретичними і експериментальними даними, дискретне представлення розчину при такому ґратковому розгляді і неприродному трактуванні стержнеподібних молекул важко робити пряме порівняння між ґратковою моделлю і реальними макромолекулами. Вперше більш реалістичну неґраткову модель для опису фазової поведінки

розчину ПБЛГ в ДМФ було запропоновано порівняно недавно в групі Джексона [188]. У пропонованій моделі розчин ПБЛГ розглядається як система твердих сфероциліндричних частинок з притяганням у вигляді анізотропної потенціальної ями. Опис цієї моделі здійснюється в рамках розробленого в цій групі раніше підходу [184], що поєднує підхід Онзагера [116] для опису достатньо довгих твердих сфероциліндричних частинок з підходом Ван дер Ваальса для врахування притягальних взаємодій [21]. Для врахування зміни конформації макромолекули ПБЛГ автори роботи [188] ввели температурну залежність параметрів сфероциліндричної частинки і глибини потенціальної ями з відповідними підгоночними параметрами. В результаті автори змогли досить добре відтворити експериментальну фазову діаграму. Однак для опису орієнтаційного впорядкування автори використали пробну функцію в Онзагерівській формі [116], що значно переоцінює орієнтаційне впорядкування [112].

Добре вивчена фазова діаграма розчину ПБЛГ в ДМФ могла служити базовою моделлю для розуміння фазової поведінки в біополімерах. Наступним кроком мало би бути врахування біологічного оточення, яке часто розглядається як пористе середовище [198]. Це і є метою даної роботи. Теоретичний базис роботи спирається на роботи [10–12], в яких дано узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні плинні в пористих середовищах. При цьому, на відміну від роботи [184], для опису орієнтаційного впорядкування в системі використовується відповідне інтегральне рівняння для унарної функції розподілу, знайдене шляхом мінімізації функціоналу для вільної енергії системи і його чисельний розв'язок, отриманий на основі узагальнення відповідної ітераційної процедури типу [174].

Інтегральне рівняння для унарної функції $f(\Omega)$ разом з виразами для рівняння стану і хімічного потенціалу використаємо для побудови фазових діаграм розглядуваної системи. Відзначимо, що, як і в нашій попередній роботі [12], криві співіснування знаходяться з умов термодинамічної рівноваги

$$\begin{aligned}\mu_1(\rho_1^1, T) &= \mu_1(\rho_1^2, T) \\ P(\rho_1^1, T) &= P(\rho_1^2, T),\end{aligned}\tag{4.39}$$

де $\mu_1(\rho_1^1, T)$ і $P(\rho_1^1 T)$ – хімічний потенціал і тиск плинину відповідно, ρ_1^1 і ρ_1^2 – густина плинину двох різних фаз 1 і 2. Чисельний розв’язок рівнянь реалізується за допомогою алгоритму Ньютона-Рафсона. При цьому в даній роботі, як і в роботі [74], обмежимося випадком $\epsilon_2 = 0$ ($\lambda = 0$).

Як ми вже відзначали, в даній роботі розв’язок інтегрального рівняння здійснюється на основі чисельної процедури, запропонованої в [78]. При цьому, на відміну від робіт [184, 188], не використовуються пробні функції, що переоцінюють орієнтаційне впорядкування в системі. Так, зокрема, порівнюючи фазову діаграму при фіксованому співвідношенні $\frac{L_1}{D_1} = 150$ в координатах безрозмірних температури $T^* = kT/\epsilon_0$ і густини $\eta_1 = \frac{N_1}{V}V_1$ для об’ємного випадку ($\eta_0 = 0$), отримані відповідно в [188] з допомогою пробної функції Онзагера [188] і з допомогою чисельного розв’язку інтегрального рівняння (4.25) [12], бачимо суттєву відмінність фазової діаграми у двох розглядуваних випадках. Використання методу пробних функцій суттєво піднімає фазову діаграму в область високих температур і суттєво розширює по густині область співіснування двох нематичних фаз.

Приступаючи до використання приведеної в попередньому параграфі теорії до опису фазової діаграми розчину ПБЛГ в ДМФ, відзначимо дві характерні риси, які мають бути враховані в розглядуваній моделі. Перша з цих – це зміна конформації макромолекули ПБЛГ в розглядуваній області температур і концентрацій, а друга зв’язана з впливом розчинника. Нехтуючи анізотропним притяганням ($\epsilon_2 = 0$), ми, як і в роботі [188], в рамках розглядуваної моделі фактично маємо два підгоночні температурно залежні параметри, які ми використовуємо в даній роботі для теоретичного відтворення експериментально спостережуваної фазової діаграми ПБЛГ в ДМФ. Перший із них – це геометричний параметр $L_1^*(T) = L_1/D_1$, що визначається відношенням довжини циліндра L_1 до його діаметра і враховує зміну конформації молекули з температурою. Другий фактор зв’язаний з температурною залежністю глибини потенціальної ями $\epsilon_0(T)$ і в більшій мірі визначається впливом розчинника. Температурна залежність глибини потенціальної ями зображена на (рис. 4.11) і може бути представлена наступною

функцією:

$$\epsilon_0(T) = 0.2168 + \frac{0.044}{1 + e^{\frac{T-285.7959}{1.6964}}}. \quad (4.40)$$

Ця залежність дуже близька до відповідної залежності, запропонованої в [188]. Як бачимо глибина потенціальної ями є незначною ($\Delta\epsilon_0/T \sim 0.04K$) і не впливає на фазову поведінку для станів низької концентрації. В області температур, нижчих 280 K, енергетичний параметр $\epsilon_0(T < 280K)/K \simeq 0.26K$, тоді як для температур вище 290 K $\epsilon_0(T > 290K)/K \simeq 0.22K$. Іншими словами, ізотропно-нематична поведінка, виявлена системою ПБЛГ-ДМФ, по суті, може трактуватися як два окремих ліотропних рідкокристалічних переходи з будь-якої сторони потрібної точки; це не стосується нематично-нематичної області співіснування між двома анізотропними фазами. Той факт, що ефективні притягальні взаємодії між сфероциліндричними частинками ПБЛГ є сильнішими (відповідають більшим значенням ϵ_0) у станах з високою концентрацією, нижчою температурою, ніж у низькоконцентрованих, високотемпературних станах, говорить про значну взаємодію молекул з розчинником.

Температурна залежність геометричного параметра може бути представлена на наступною функцією:

$$L^* = \frac{L}{D} = 13.04 + \frac{813.53314}{(1 + 0.00343 * T)^{\frac{1}{0.37313}}}. \quad (4.41)$$

При зміні температури в діапазоні від 420 до 260 K L^* змінюється від 62 до 118. Фіксуючи діаметр циліндра величиною $D_1 = 14.2A^0$, бачимо, що довжина циліндра змінюється в межах $L_1 = 88$ до 168 нм в повній відповідності з експериментальними даними, отриманими з розсіяння світла [135], а саме $L^{exp} \approx 70$ до 160 нм при діаметрі $D^{exp} \simeq 15.2A^0$. Залежність довжини циліндра від температури при $D_1 = 14.2A^0$ представлена на (рис. 4.12). Параметри $\epsilon_0(T)$ і $L^*(T)$ з температурною залежністю, заданою виразами (4.40) і (4.41), були використані для побудови фазової діаграми ПБЛГ в ДМФ. При цьому, як і в роботі [188], замість параметра упаковки η_1 жорсткого полімера ми скористались параметром об'ємної

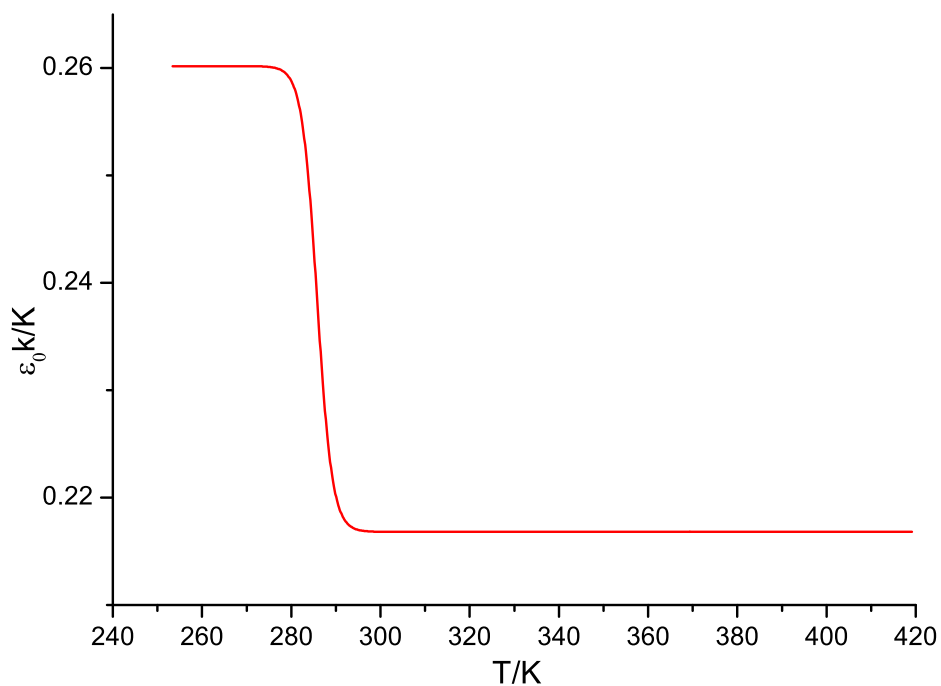


Рис. 4.11. Температурна залежність параметра глибини притягальної потенціальної ями для розчинів ПБЛГ в ДМФ

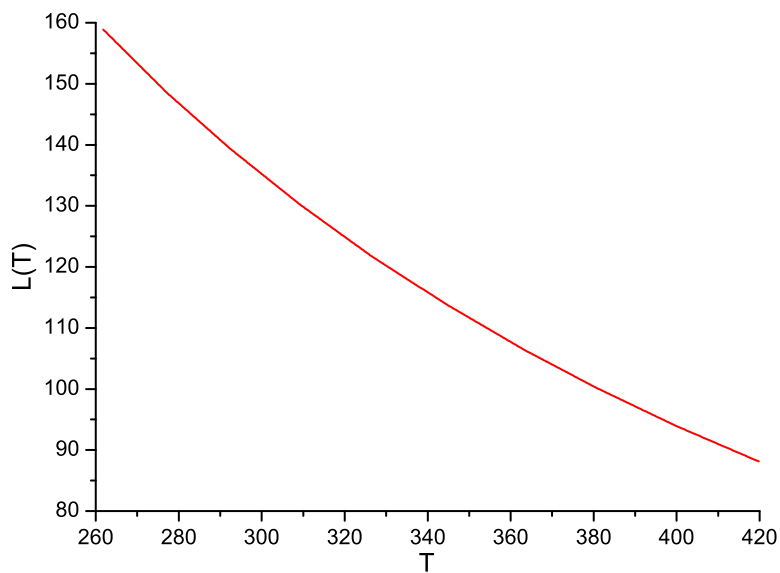


Рис. 4.12. Температурна залежність довжини жорсткої притягальної сфероциліндричної частинки ПБЛГ.

фракції полімеру V , зв'язаним з параметром $\eta_1 = \eta$ простим співвідношенням

$$\vartheta = \frac{\eta M_w}{N_A \rho V_m}, \quad (4.42)$$

де N_A - число Авогадро, V_m , - об'єм молекули

$$V_m = \pi \frac{D^3}{6} + \frac{1}{4} \pi L D^2 = \frac{\pi}{2} D^3 \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2} L^* \right). \quad (4.43)$$

Оскільки молекулярна маса M_w і густина ρ залежать від умов полімеризації, ми прийнемо для них значення $M_w = 310000$ г/моль, $\rho = 1.283$ г/см³, приведених відповідно в [135].

Розрахована таким чином фазова діаграма для розчину ПБЛГ в ДМФ для об'ємного випадку і порівняння з відповідними експериментальними даними представлено на (рис. 4.13). Як бачимо, використана модель успішно відтворює фазову поведінку. Зокрема, ізотропно-нематичне трифазне співіснування прогнозується при температурі $T_{tr} = 283K$, що злегка занижене порівняно з експериментальним значенням $T_{tr}^{exp} = 285.4K$. В цій точці одночасно співіснують ізотропна фаза, нематична фаза з низькою густиною і нематична фаза з великою густиною. На (рис. 4.13) представлена також фазова діаграма ПБЛГ в ДМФ, для розрахунку якої для опису температурної залежності геометричного параметра використана простіша за (4.41) формула

$$L^* = \frac{35003.82}{T/K} - 21.31179, \quad (4.44)$$

запропонована в роботі [188]. Як бачимо, використання цієї формули приводить до дещо завищеного значення трикритичної точки $T_t = 291K$. Відносна простота залежності (4.44) дала нам змогу отримати також область співіснування двох нематичних фаз, яка, на жаль, майже в два рази занижена порівняно з експериментальними результатами. Покращити опис фазової діаграми в області співіснування двох нематичних фаз ми надіємось розширенням моделі шляхом введення анізотропної частини притягання з третім підгоночним параметром $\epsilon_2(T)$. Як було показано нами раніше [11], включення анізотропного притягання здатне розширити область співіснування двох нематичних фаз. Звичайно, при цьому інший підгоночний параметр $\epsilon_0(T)$ також має бути модифікований.

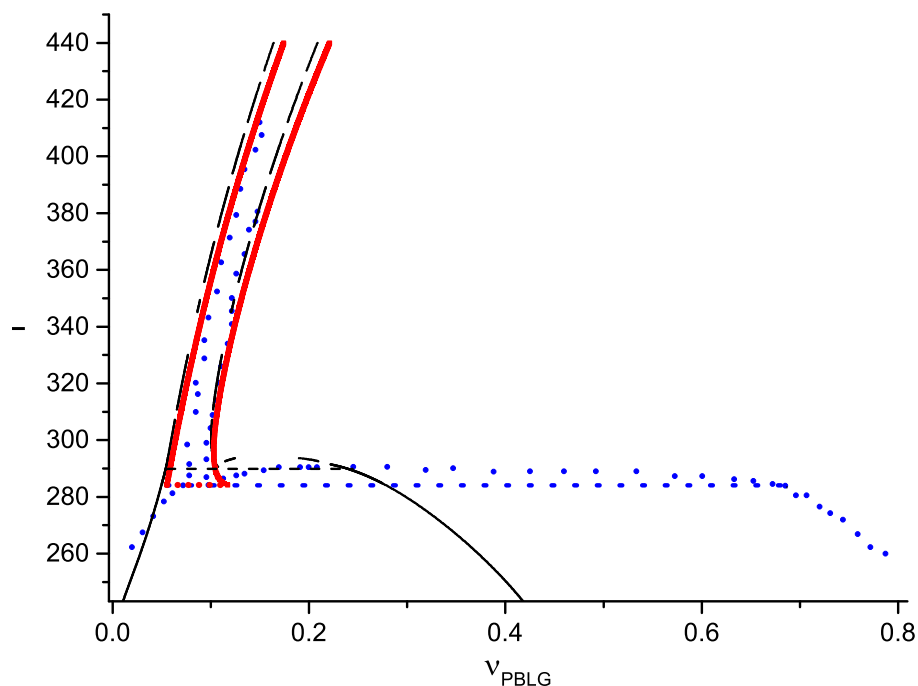


Рис. 4.13. Фазова діаграма представлена у координатах: температура, об'ємна фракція для розчинів поліпептиду ПБЛГ у ДМФ. Символи представляють експериментальні дані Міллера та його співробітників. Суцільні криві відповідають теоретичному опису, отриманому з використанням узагальненого рівняння Ван дер Ваальса для притягувальної моделі твердих сфероциліндричних частинок. Червона крива відповідає опису геометричного параметра L^* у формі (4.41), тонка чорна крива відповідає опису L^* у формі (4.44)

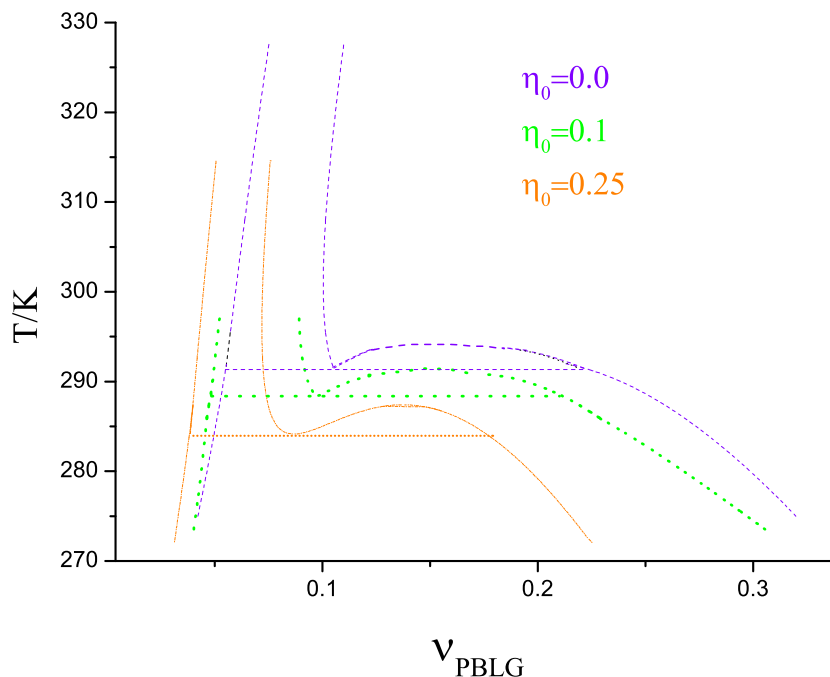


Рис. 4.14. Фазові діаграми для плинну твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням у неупорядкованому пористому середовищі.

Вплив пористого середовища на фазову діаграму представлено на (рис. 4.14). Як видно з цього рисунка, пористе середовище зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур. При побудові фазових діаграм для полегшення розрахунків ми скористались для геометричного параметра L^* температурною залежністю у формі (4.44). Як видно з рисунка, трикритична температура змінюється від $T_{tr} = 291\text{K}$ в об'ємному випадку ($\eta_0 = 0$) до 288 K для $\eta_0 = 0.1$ і до 284 K для $\eta_0 = 0.25$, де η_0 - упаковка матриці.

На кінець, на (рис. 4.15) представлена температурна залежність параметра нематичного порядку

$$S_2 = \int d\Omega f(\Omega) P_2(\cos \vartheta), \quad (4.45)$$

де $P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ - поліном Лежандра другого порядку.

Як видно з рисунка, параметр нематичного порядку густої фази N_2 є близький до одиниці і злегка зменшується при зростанні температури, тоді як в низькогустинній фазі N_1 параметр порядку монотонно спадає із зростанням температури. Пористе середовище також зменшує величину параметра порядку.

Таким чином, у даному розділі в рамках узагальненого рівняння Ван дер

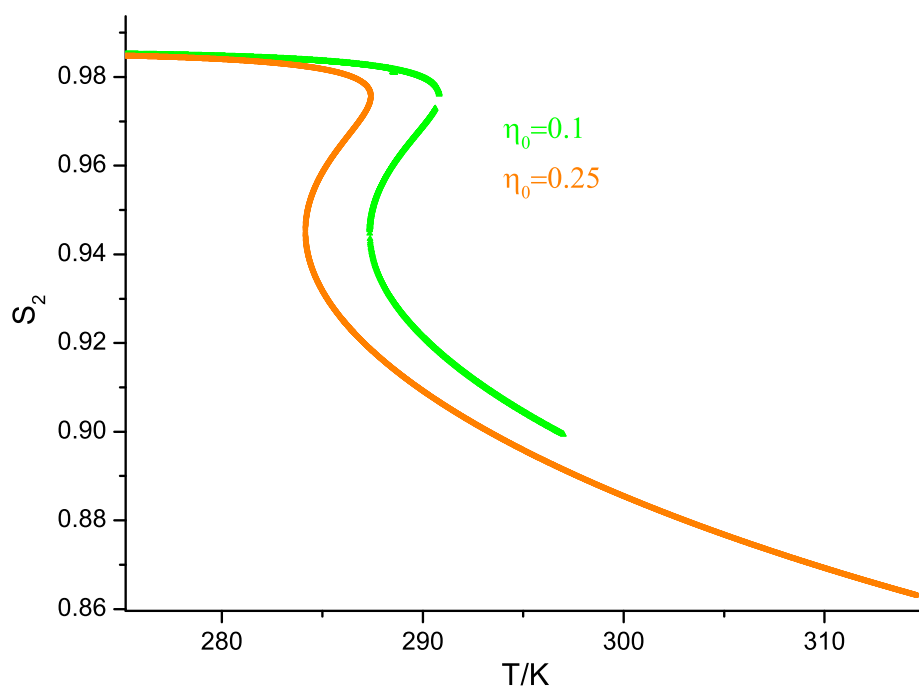


Рис. 4.15. Температурна залежність параметра порядку в співіснуванні нематичних фаз для плинну твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням в неупорядкованому пористому середовищі.

Ваальса для твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням у вигляді потенціальної ями шляхом введення температурної залежності глибини потенціальної ями $\epsilon_0(T)$ і геометричного параметру L^* нам вдалось відтворити основні риси фазової діаграми ПБЛГ в ДМФ. Серед них існування двох нематичних фаз, що, як показано нами, є наслідком конкуренції між притягальною частиною взаємодії і виключеним об'ємом макромолекул. Показано, що область співіснування двох нематичних фаз обмежена між потрійною точкою ізотропної фази та двох нематичних фаз і критичною точкою співіснування двох нематичних фаз. Наявність пористого середовища зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур.

4.6. Висновки

У цьому розділі представлено вдосконалену версію узагальненого рівняння Ван дер Ваальса, сформульовану нами в роботі [10, 11], для анізотропних плиннів у неупорядкованих пористих матрицях. В наближенні Ван дер Ваальса вирази

для термодинамічних властивостей плинів мають дві основні частини. Перша частина пов'язана із відштовхувальними взаємодіями типу твердого кору, її опис ґрунтується на аналітичних виразах для рівняння стану та хімічного потенціалу плину твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованій матриці твердих сфер. Для цього опису використовується теорія масштабної частинки і її відповідні розвинення. Зокрема, у цій роботі використовувались аналітичні вирази для тиску та хімічного потенціалу плину твердих сфероциліндричних частинок у неупорядкованій матриці, отримані в наближенні SPT2b1 із врахуванням поправок Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі [9]. Другий доданок узагальненого рівняння Ван дер Ваальса пов'язаний із середнім значенням притягальної взаємодії між частинками. Нами запропоновано важливе вдосконалення узагальненого рівняння Ван дер Ваальса, яке пов'язане із врахуванням зв'язку між відштовхувальним та притягальним внесками при врахуванні анізотропної притягальної взаємодії між частинками. Використовуючи мінімізацію вільної енергії плину, нами отримано інтегральне рівняння відносно унарної функції розподілу, яке описує орієнтаційне упорядкування в плинні. За рахунок пов'язаності між притягальним та відштовхувальним внесками, виключений об'єм $V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2)$ входить у доданок, що відповідає ізотропному та анізотропному внескам. У простому випадку, коли в потенціалі взаємодії між частинками $U^{attr}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ доданок, що відповідає взаємодії Майєра-Заупе ($\epsilon_2 = 0$), відсутній, інтегральне рівняння унарної функції розподілу має таку ж форму (4.29), що і відповідне рівняння для плину твердих сфероциліндричних частинок, отримане Онзагером [116]. Однак, відповідна константа C у цьому рівнянні подається як сума двох доданків, пов'язаних з відштовхувальним та притягальним внесками.

Нами досліджено систему сфероциліндричних частинок із досить великими значеннями видовженості, для яких фазовий перехід між ізотропною і нематичною фазами знаходиться в області доволі малих густин. Завдяки цьому, відповідний фазовий перехід газ-рідина розташований повністю в нематичній області і може розглядатися як фазовий перехід типу нематик-нематик. Нами показано, що фазова діаграма плину за таких умов дуже чутлива до типу притягальної вза-

ємодії між частинками. Ми розглянули три прості моделі з $\epsilon_2 = 0$, а саме: 1) тверді сфероциліндричні частинки з притяганням Леннард-Джонса у вигляді (4.32); 2) тверді сфероциліндричні частинки з модифікованим притяганням Леннард-Джонса у вигляді (4.35); 3) тверді сфероциліндричні частинки з анізотропним притяганням потенціальної ями у вигляді (4.37). Фазова діаграма для першої моделі із притягальним потенціалом Леннард-Джонса істотно відрізняється від результатів [10, 11], отриманих в рамках ізотропного наближення (4.34) для виключеного об'єму $V_1^{exc}(\Omega_1, \Omega_2)$, утвореного двома сфероциліндричними частинками. Дещо подібні результати до [10, 11] для фазової поведінки були отримані для модифікованого притягального потенціалу Леннард-Джонса (друга модель) з обтинанням на відстані $\frac{r}{\sigma(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)} = \gamma_1 = 1 + \frac{L_1}{D_1}$. Це означає, що оригінальна модель Леннард-Джонса значно завищує роль притягання на відстані, які є більші за γ_1 . Третя модель показує якісно подібну фазову поведінку, як і друга модель з модифікованим притяганням Леннард-Джонса. Обидві моделі демонструють існування фазового переходу нематик-нематик, але температура цього переходу в третій моделі є на два-три порядки вища, ніж у випадку модифікованого Леннард-Джонса (друга модель). Температура переходу значно збільшується із збільшенням довжини сфероциліндричних частинок. Аналогічного ефекту не спостерігалось для моделі з модифікованим притяганням Леннард-Джонса. Крім того показано, що нематична фаза при вищих густинах більш орієнтаційно упорядкована, ніж нематична фаза нижчої густини. В обох моделях зменшення пористості (або збільшення значення упаковки матриці) зсуває фазовий перехід нематик-нематик в бік менших густин та нижчих температур. Із збільшенням пористості впорядкованість в обох нематичних фазах зменшується.

Зазначимо, що всі вирази до рівняння (4.22) представлені у високотемпературному наближенні (ВТН або НТА), яке враховує парну функцію розподілу частинок системи відліку $g_2^{hs}(\frac{r}{\sigma})$. У цій роботі ми використовуємо парну функцію розподілу в границі низьких густин (4.24), що відповідає підходу Ван дер Ваальса, і всі обчислення виконані в цьому наближенні. В роботі [8] для опису фазової поведінки простого плинку ми використовували підхід (ВТН або НТА)

та парну функцію розподілу для плин у твердих сфер у неупорядкованій матриці $g_2^{hs}(\frac{r}{\sigma})$, розраховану із числового розв'язку реплічного рівняння Орнштейна-Церніке (РОЦ). Отримані результати демонструють узгодженість між фазовими діаграмами рідина-газ плин Леннард-Джонса в матриці твердих сфер та відповідними даними комп'ютерного моделювання. Для опису парної функції розподілу системи відліку також може бути використана схема інтерполяції [186], яка поєднує контактне значення, отримане з теорії масштабної частинки та аналітичними результатами для парної функції розподілу в об'ємному випадку плин, взятого при ефективній густині. В подальшому такі підходи також можна поширити до випадку анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах. Розроблена теорія використана для інтерпретації рідкокристалічних станів поліпептидних розчинів та інших біологічних систем у пористих середовищах [198].

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено вплив пористих середовищ на термодинамічні властивості та фазову поведінку анізотропних плинів. У роботі узагальнено та застосовано низку теоретичних підходів для опису термодинамічних властивостей анізотропного просторово обмеженого плину. Поставлену в роботі мету виконано і, як підсумок отриманих результатів, можна навести наступні висновки:

1. Теорія масштабної частинки (ТМЧ) розширена для опису плину твердих випуклих тіл у неупорядкованому пористому середовищі. Отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу і тиску плину несферичних частинок у пористому середовищі, сформованому матрицею несферичних частинок. Показано вплив параметра несферичності α_1 на залежність хімічного потенціалу від густини. Показано, що зі збільшенням асферичності частинок хімічний потенціал стрімкіше зростає.
2. Узагальнено теорію збурень Баркера-Гендерсона для простих плинів на випадок наявності пористого середовища. Теорія правильно відтворює основні особливості впливу пористого середовища на фазове співіснування рідина-газ, тобто із зменшенням пористості критичні точки рухаються у бік нижчих густин плину і нижчих температур.
3. Розвинуто метод масштабної частинки з двома масштабними параметрами для плину несферичних частинок у пористому середовищі. Узагальнено отримані результати на анізотропний випадок: опис нематика в пористому середовищі
4. Для покращення теорії в області високих густин плину запропоновано дві

корекції. Перша з них - корекція Карнахана-Старлінга, покращує опис термодинамічних властивостей. Друга з них - корекція Парсонса – Лі коректує опис орієнтаційного упорядкування.

5. Розраховано фазові діаграми ізотропно-нематичного співіснування. Фазова діаграма плин у твердих сфероциліндрів у неупорядкованому пористому середовищі розраховується двома різними способами. Один з них пов'язаний з біфуркаційним аналізом розв'язку нелінійного інтегрального рівняння для унарної функції розподілу, отриманої мінімізацією вільної енергії розглядуваної системи. Другий спосіб заснований на умові термодинамічної рівноваги. Отримані теоретичні результати добре відтворюють криві співіснування.
6. Для опису анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах запропоновано узагальнену версію рівняння Ван дер Ваальса. На основі отриманого рівняння проведено дослідження фазової поведінки газ-рідина-нематик молекулярних систем в залежності від анізотропії молекул, анізотропії притягальної взаємодії та пористості пористого середовища.
7. Показано, що анізотропна фаза формується як за рахунок анізотропної притягальної взаємодії, так і за рахунок анізотропії молекул. Анізотропія молекул приводить до зсуву фазової діаграми в область менших густин та вищих температур, а анізотропія притягальної взаємодії значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз, а також зсуває її в область вищих густин і вищих температур.
8. Показано, що при достатньо великій асиметрії форми молекул фазовий перехід рідина-газ знаходиться повністю в області нематичної фази. При цьому нематична фаза, що виникає при вищих густинах, є більш орієнтаційно впорядкованою, ніж нематична фаза, що виникає при менших густинах.
9. Виявлено надзвичайну чутливість фазової діаграми до форми притягальної міжчастинкової взаємодії. Отримані результати використані для опису впливу пористого середовища на фазову поведінку поліпептидних розчинів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Sato T., Teramoto A.* Concentrated solutions of liquid-crystalline polymers // *Adv. Polym. Sci.* 2005. Vol. 126. P. 85–161.
2. *Miller A. F., Donald A. M.* Imaging of anisotropic cellulose suspensions using environmental scanning electron microscopy. // *Biomacromolecules*. 2003. Vol. 4, no. 3. P. 510–517.
3. *Mezzenga R., Jung J.-M., Adamcik J.* Effects of charge double layer and colloidal aggregation on the isotropic-nematic transition of protein fibers in water // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, no. 13. P. 10401–10405.
4. Liquid crystalline substances from virus-infected plants / F.C. Bawden, N.W. Pirie, J.D. Bernal, I. Fankuchen // *Nature*. 1936. Vol. 138. P. 1051–1052.
5. *Parsegian V., Brenner S.* The role of long range forces in ordered arrays of tobacco mosaic virus // *Nature*. 1976. Vol. 259. P. 632–635.
6. Nematic phase transitions in mixtures of thin and thick colloidal rods. / K. R. Purdy, S. Varga, A. Galindo et al. // *Phys Rev Lett*. 2005. Vol. 94, no. 5. P. 057801:1–4.
7. *Dogic Z., Fraden S.* Ordered phases of filamentous viruses // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 11, no. 1. P. 47–55.
8. *Holovko M., Patsahan T., Shmotolokha V.* What is liquid in random porous media: the barker-henderson perturbation theory // *Condens. Matter Phys.* 2015. Vol. 18. P. 13607:1–17.
9. *Holovko M., Shmotolokha V.* Scaled particle theory for a hard spherocylinder fluid in a disordered porous medium: Carnahan-starling and parsons-lee corrections // *Condens. Matter Phys.* 2018. Vol. 21. P. 13602.

10. *Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Thermodynamics of Molecular Liquids in Random Porous Media: Scaled Particle Theory and the Generalized Van der Waals Equation* / Ed. by N. Lebovka L. Bulavin. Berlin : Springer, 2015. Vol. 171. P. 3–30.
11. *Holovko M., Shmotolokha V.* Generalization of the van der waals equation for anisotropic fluids in porous media // *Ukr. J. Phys.* 2015. Vol. 60. P. 769–779.
12. *Holovko M., Shmotolokha V.* On generalization of van der waals approach for isotropic-nematic 2uid phase equilibria of anisotropic 2uids in disordered porous medium // *Condens. Matter Phys.* 2020. Vol. 23. P. 13601:1–16.
13. *Holovko M., Shmotolokha V., Dong W.* Analytical theory of one- and two-dimensional hard sphere fluids in random porous media // *Condens. Matter Phys.* 2010. Vol. 13. P. 23607:1–7.
14. *Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T.* Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory // *J. Mol. Liq.* 2014. Vol. 189. P. 30–38.
15. *Shmotolokha V. I., Holovko M. F.* Influence of porous media on the phase behavior of polypeptide solutions. 2020. P. 1–16.
16. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* On the generalization of the van der waals approach for the isotropic-nematic fluid phase equilibria of anisotropic fluids in a disordered porous medium. 2019. P. 1–24.
17. Phase separation in confined systems / L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak // *Rep. Prog. Phys.* 1999. Vol. 62, no. 12. P. 1573–1659.
18. *Horikawa T., Do D. D., Nicholson D.* Capillary condensation of adsorbates in porous materials. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 169, no. 1. P. 40–58.
19. *Madden W., Glandt E.* Distribution functions for fluids in random media // *J. Stat. Phys.* 1988. Vol. 51, no. 3-4. P. 537–558.
20. *Given J. A., Stell G.* Comment on: Fluid distributions in two phase random media: Arbitrary matrices // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 97, no. 6. P. 4573–4574.

21. *Yukhnovskij I. R., Holovko M.* Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems. Kyiv : Izdatel Naukova Dumka, 1980. Vol. 1. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System.
22. *Rosinberg M.* New approaches to problems in liquid state theory // *NATO Science series C*. 1999. Vol. 529. P. 245–278.
23. *Pizio O.* Adsorption in Random Porous Media Chapter 6: / Ed. by M. Borowko. New York : Kluwer, Marcel Dekker, 2000. Vol. 89 of *Surfactant Science Series*.
24. Associative replica ornstein-zernike equations and the structure of chemically reacting fluids in porous media / Andrij Trokhymchuk, Orest Pizio, Myroslav Holovko, Stefan Sokolowski // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 106, no. 1. P. 200–209.
25. *Page K. S., Monson P. A.* Phase equilibrium in a molecular model of a fluid confined in a disordered porous material // *Phys. Rev. E*. 1996. Vol. 54, no. 1. P. 54R:29–32.
26. *Page K. S., Monson P. A.* Monte carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material // *Phys. Rev. E*. 1996. Vol. 54, no. 6. P. 54:6557–6564.
27. *De Grandis V., Gallo P., Rovere M.* Computer simulation of the phase diagram for a fluid confined in a fractal and disordered porous material. // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 70, no. 6. P. 061505:1–7.
28. *Brennan J. K., Dong W.* Phase transitions of one-component fluids adsorbed in random porous media: Monte carlo simulations // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116, no. 20. P. 8948–8958.
29. *Kumar A. N., Singh J. K.* The effects of interaction range, porosity and molecular association on the phase equilibrium of a fluid confined in a disordered porous media // *Mol. Phys.* 2008. Vol. 106, no. 19. P. 2277–2288.
30. Phase diagrams of single-component fluids in disordered porous materials: Predictions from integral-equation theory / E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus, P. A. Monson // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, no. 1. P. 264–279.
31. *Wong A. P. Y., Chan M. H. W.* Liquid-vapor critical point of he4 in aerogel //

- Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 65, no. 20. P. 2567–2570.
32. Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of n_2 in aerogel / A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. J. Goldburg, M. H. W. Chan // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, no. 7. P. 954–957.
 33. Stan G., Cole M. W. Low coverage adsorption in cylindrical pores // *Surf. Sci.* 1998. Vol. 395, no. 2-3. P. 280–291.
 34. Rivera J. L., McCabe C., Cummings P. T. Layering behavior and axial phase equilibria of pure water and water + carbon dioxide inside single wall carbon nanotubes // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, no. 12. P. 1427–1431.
 35. Wang J., Kalinichev A. G., Kirpatrick R. J. Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces // *Geochim. Cosmochim. Ac.* 2004. Vol. 68, no. 16. P. 3351–3365.
 36. Pereira J. C. G., Catlow C. R. A., Price G. D. Molecular dynamics simulation of methanolic and ethanolic silica-based sol-gel solutions at ambient temperature and pressure // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, no. 1. P. 130–148.
 37. Radhakrishnan R., Gubbins K. E. Quasi-one-dimensional phase transitions in nanopores: Pore-pore correlation effects // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 79, no. 15. P. 2847–2850.
 38. Sarkisov L., Monson P. A. Computer simulations of phase equilibrium for a fluid confined in a disordered porous structure // *Phys. Rev. E.* 2000. Vol. 61, no. 6. P. 7231–7234.
 39. Sarkisov L., Monson P. A. Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and monte carlo simulations // *Phys. Rev. E.* 2002. Vol. 65, no. 1. P. 011202:1–8.
 40. Fanti L. A., Glandt E. D., Madden W. G. Fluids in equilibrium with disordered porous materials. integral equation theory // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93, no. 8. P. 5945–5953.
 41. Madden W. G. Fluid distributions in random media: Arbitrary matrices // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96, no. 7. P. 5422–5432.
 42. Ford D. M., Glandt E. D. Vapor-liquid phase equilibrium in random microp-

- orous matrices // *Phys. Rev. E*. 1994. Vol. 50, no. 2. P. 1280–1286.
43. *Gordon P. A., Glant E. D.* Liquid-liquid equilibrium for fluids confined within random porous materials // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105, no. 10. P. 4257–4264.
 44. *Trokhymchuk A., Sokolowski S.* Phase coexistence and interface structure of a lennard-jones fluid in porous media. application of born-green-yvon equation // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109, no. 12. P. 5044–5049.
 45. *Alvarez M., Levesque D., Weis J.-J.* Monte carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials // *Phys. Rev. E*. 1999. Vol. 60, no. 5. P. PRE60:5495–5504.
 46. *Rosinberg M.-L., Tarjus G., Stell G.* Thermodynamics of fluids in quenched disordered matrices // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, no. 7. P. 5172–5177.
 47. The pressure of a fluid confined in a disordered porous material / E. Kierlik, M.-L. Rosinberg, G. Tarjus, P. Monson // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103, no. 10. P. 4256–4260.
 48. Mean-spherical approximation for a lattice model of a fluid in a disordered matrix / E. Kierlik, M.-L. Rosinberg, G. Tarjus, E. Pitard // *Mol. Phys.* 1998. Vol. 95, no. 2. P. 341–351.
 49. *Dong W., Kierlik E., Rosinberg M.-L.* Integral equations for a fluid near a random substrate // *Phys. Rev. E*. 1994. Vol. 50, no. 6. P. 4750–4753.
 50. *Dong W.* Mechanical route to the pressure of a fluid adsorbed in a random porous medium // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 102, no. 16. P. 6570–6573.
 51. *Kalyuzhnyi Y. V., Holovko M. F.* Thermodynamics of the associative mean spherical approximation for the fluid of dimerizing particles // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108, no. 9. P. 3709–3715.
 52. *Patsahan T., Holovko M.* Simple fluid in an attractive, disordered polydisperse matrix // *Condens. Matter Phys.* 2004. Vol. 7, no. 2(38). P. 321–330.
 53. *Dobbs H. T., Yeomans J. M.* Capillary condensation within an array of cylinders // *Mol. Phys.* 1993. Vol. 80, no. 4. P. 877–884.
 54. *MacFarland T., Barkema G. T., Marko J. F.* Equilibrium phase transitions in

- a porous medium // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53, no. 1. P. 148–158.
55. *Reiss H., Frisch H., Lebowitz J.* Statistical mechanics of rigid spheres // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31. P. 369–380.
 56. Aspects of the statistical thermodynamics of real fluids / H. Reiss, H.L. Frisch, E. Helfand, J.L. Lebowitz // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 32. P. 119–124.
 57. *Tonks L.* The complete equation of state of one, two and three-dimensional gases of hard elastic spheres // *Phys. Rev.* 1936. Vol. 50, no. 10. P. 955–963.
 58. *Gibbons R.* The scaled particle theory for particles of arbitrary shape // *Mol. Phys.* 1969. Received 04 Feb 1969. Vol. 17, no. 1. P. 81–86.
 59. *Boublik T.* Statistical thermodynamics of convex molecule fluids // *Mol. Phys.* 1973. Received 16 Jul 1973. Vol. 27, no. 5. P. 1415–1427.
 60. *Holovko M., Dong W.* A highly accurate and analytic equation of state for a hard sphere fluid in random porous media // *J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 113. P. 6360–6365.
 61. Comment on "a highly accurate and analytic equation of state for a hard sphere fluid in random porous media" / W. Chen, W. Dong, M. Holovko, X.S. Chen // *J. Phys. Chem. B*. 2010. Vol. 114. P. 1225.
 62. *Holovko M., Patsahan T., Dong W.* One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium: scaled particle theory // *Condens. Matter Phys.* 2012. Vol. 15. P. 23607:1–13.
 63. *Patsahan T., Holovko M., Dong W.* Fluids in porous media. iii. scaled particle theory // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134, no. 7. P. 074503: 1–11.
 64. *Holovko M., Patsahan T., Dong W.* Fluids in random porous media: Scaled particle theory // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85. P. 115–133.
 65. *Kac M., Uhlenbeck G., Hammer P.* On the van der waals theory of the vapor-liquid equilibrium. i. discussion of a one-dimensional model // *J. Math. Phys.* 1963. Vol. 4. P. 216–228.
 66. *Lebowitz J., Stell G., Baer S.* Separation of the interaction potential into two parts in treating many-body systems. i. general theory and applications to simple fluids with short-range and long-range forces // *Journal of Mathematical*

- Physics*. 1965. Vol. 6. P. 1282–1298.
67. *Barbooy B., Gelbart W.* Series representation of the equation of state for hard particle fluids // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71, no. 7. P. 3053–3062.
 68. *Cotter M.* Generalized van der waals theory of nematic liquid crystals: An alternative formulation // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. P. 4710–4711.
 69. *Singh S.* Liquid crystals: Fundamentals. Singapore : World Scientific, 2002.
 70. Simulation study of the phase behavior of a planar Maier-Saupe nematogenic liquid / E. Lomba, C. Martin, N.G. Almazza, F. Lado // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71, no. 4. P. 046132:1–14.
 71. *Collings P. J.* Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics. London : Taylor and Francis, 1982.
 72. *Chandrasekhar S.* Liquid Crystals — Second Edition, by S CHANDRASEKHAR. Cambridge University Press, 1992. Vol. 3. ISBN: 0-521-41747-3.
 73. *De Gennes P. G., Prost J.* The Physics of Liquid Crystals. Oxford : Clarendon Press, 1993.
 74. *Planer J.* Note about cholesterol // *Condens. Matter Phys.* Translation received June 1, 2010. Vol. 13, no. 3. P. 37001: 1–2.
 75. *Reinitzer F.* Beiträge zur kenntniss des cholesterins // *Monatsh. Chem.* 1888. Vol. 9, no. 1. P. 421–441.
 76. *Livolant F., Leforestier A.* Condensed phases of dna: Structures and phase transitions // *Prog. Polym. Sci.* 1996. Vol. 21, no. 6. P. 1115–1164.
 77. End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6 to 20 base pair dna duplexes / M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman et al. // *Science*. 2007. Vol. 318, no. 5854. P. 1276–1279.
 78. *Werbowy R. S., Gray D. G.* Liquid crystalline structure in aqueous hydroxypropyl cellulose solutions // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. Vol. 34, no. 4. P. 97–103.
 79. *Jung J.-M., Mezzenga R.* Liquid crystalline phase behavior of protein fibers in water: Experiments versus theory // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, no. 1. P. 504–

514.

80. Dogic Z., Fraden S. Smectic phase in a colloidal suspension of semiflexible virus particles // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, no. 12. P. 2417–2420.
81. Dogic Z., Fraden S. Cholesteric phase in virus suspensions // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, no. 20. P. 7820–7824.
82. Grelet E., Fraden S. What is the origin of chirality in the cholesteric phase of virus suspensions? // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, no. 19. P. 198302:1–4.
83. Nematic-nematic phase separation in binary mixtures of thick and thin hard rods: results from onsager-like theories. / S. Varga, K. Purdy, A. Galindo et al. // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 72, no. 5. P. 051704:1–19.
84. Robinson C. Liquid-crystalline structures in polypeptide solutions // *Tetrahedron*. 1961. Vol. 13, no. 1-3. P. 219–234.
85. Solution properties of synthetic polypeptides. i. light scattering and osmometry of poly- γ -benzyl-L-glutamate in helicogenic solvents. / H. Fujita, A. Teramoto, K. Okita et al. // *Biopolymers*. 1966. Vol. 4, no. 7. P. 769–779.
86. Miller W. G., Wee E. L. Liquid crystal-isotropic phase equilibriums in the system poly(γ -benzyl α -L-glutamate)-methylformamide // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75, no. 10. P. 1446–1452.
87. Thermodynamics and dynamics of polypeptide liquid crystals / W. G. Miller, C. C. Wu, E. L. Wee et al. // *Pure Appl. Chem.* 1974. Vol. 38, no. 1-2. P. 37–58.
88. DuPre D. B., Duke R. W. Temperature, concentration, and molecular weight dependence of the twist elastic constant of cholesteric poly- γ -benzyl-L-glutamate // *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 63, no. 1. P. 143–148.
89. Rajan V. T., Woo C.-W. Liquid-crystalline properties and reentrance phenomena in pblg solutions // *Phys. Rev. A*. 1980. Vol. 21, no. 3. P. 990–997.
90. Rotational motion of rod-like poly(benzyl glutamate) / J. M. Zimm, C. C. Wu, W. G. Miller, R. P. Mason // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87, no. 26. P. 5435–5443.
91. Russo P. S., Miller W. G. Coexistence of liquid crystalline phases in poly(γ -

- benzyl- α , *l*-glutamate)-dimethylformamide. // *Macromolecules*. 1983. Vol. 16, no. 11. P. 1690–1693.
92. Russo P. S., Miller W. G. On the nature of the poly(γ -benzyl glutamate)-dimethylformamide "complex phase" // *Macromolecules*. 1984. Vol. 17, no. 7. P. 1324–1331.
 93. Yamakawa H. Stiff-chain macromolecules // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1984. Vol. 35. P. 23–47.
 94. Uematsu I., Uematsu Y. Polypeptide liquid crystals // *Adv. Polym. Sci.* 1984. Vol. 59. P. 37–73.
 95. Hill A., Donald A. M. Differential scanning calorimetry and modulus measurements of poly(γ -benzyl-*l*-glutamate) gels // *Polymer*. 1988. Vol. 29, no. 8. P. 1426–1432.
 96. Horton J., Donald A., Hill A. Coexistence of two liquid crystalline phases in poly(γ -benzyl- α , *l*-glutamate) solutions // *Nature*. 1990. Vol. 346. P. 44–45.
 97. Polypeptide structures imaged by the scanning tunneling microscope / T. J. McMaster, H. Carr, M. J. Miles et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1990. Vol. 8, no. 1. P. 648–651.
 98. Tracy M., Pecora R. Dynamics of rigid and semirigid rodlike polymers // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992. Vol. 43. P. 525–557.
 99. Mori N., Ito S. Coexistence of two cholesteric phases in poly(γ -benzyl *l*-glutamate) liquid crystals // *Chem. Lett.* 1994. Vol. 23, no. 12. P. 2203–2206.
 100. Liquid crystal formation coupled with the coil-helix transition in the ternary system poly(γ -benzyl *l*-glutamate)/dichloroacetic acid/dichloroethane / J. Lin, A. Abe, H. Furuya, S. Okamoto // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29, no. 7. P. 2584–2589.
 101. Tipton D. L., Russo P. S. Thermoreversible gelation of a rodlike polymer // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29, no. 23. P. 7402–7411.
 102. Ginzburg B., Shepelevskii A. Construction of the full phase diagram for the system of poly(γ -benzyl-*l*-glutamate)/dimethylformamide on the basis of the complex of literature data // *J. Macromol. Sci.* 2003. Vol. 42. P. 1–56.

103. Phase diagram for solutions of α -helical poly(l-glutamate)s in m-cresol including isotropic, cholesteric, and columnar phases / C.-C Yen, S. Edo, H. Oka et al. // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, no. 10. P. 3727–3733.
104. *Frenkel D., Mulder B. M.* The hard ellipsoid-of-revolution fluid. i. monte carlo simulations // *Mol. Phys.* 1985. Vol. 55, no. 5. P. 1171–1192.
105. *Frenkel D.* Computer simulation of hard-core models for liquid crystals // *Mol. Phys.* 1986. Vol. 60, no. 1. P. 1–20.
106. *Frenkel D., Lekkerkerker H. N. W., Stroobants A.* Thermodynamic stability of a smectic phase in a system of hard rods // *Nature*. 1988. Vol. 332. P. 822–823.
107. *Vega C., Frenkel D.* Monte carlo study of rod-like molecules // *Mol. Phys.* 1988. Vol. 67, no. 3. P. 633–650.
108. The isotropic to nematic liquid crystal transition for hard ellipsoids: An onsager-like theory and computer simulations / A. Samborski, G. T. Evans, C. P. Mason, M. P. Allen // *Mol. Phys.* 1993. Vol. 81, no. 2. P. 263–276.
109. *McGrother S. C., Williamson D. C., Jackson G.* A reexamination of the phase diagram of hard spherocylinders // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104, no. 17. P. 6755–6771.
110. *Bolhuis P., Frenkel D.* Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, no. 2. P. 666–687.
111. *Franco-Melgar M., Haslam A. J., Jackson G.* A generalisation of the onsager trial-function approach: describing nematic liquid crystals with an algebraic equation of state // *Mol. Phys.* 2008. Vol. 106, no. 5. P. 649–678.
112. *Vroege G., Lekkerkerker H.* Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals // *Rep. Prog. Phys.* 1992. Vol. 55. P. 1241–1309.
113. Hard convex body fluids / M. P. Allen, G. T. Evans, D. Frenkel, B. M. Mulder // *Adv. Chem. Phys.* 1993. Vol. 86. P. 1–166.
114. *Tarazona P.* Theories of phase behavior and phase transitions in liquid crystals // *Phyl. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1993. Vol. 344, no. 1672. P. 307–322.
115. *Onsager L.* Minutes of the meeting of the new england section held at hartford, connecticut, october 24, 1942 // *Phys. Rev.* 1942. Vol. 62. P. 558–559.

116. *Onsager L.* The effects of shape on the interaction of colloidal particles // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1949. Vol. 51, no. 4. P. 627–659.
117. *Odijk.* Theory of lyotropic polymer liquid crystals // *Macromolecules.* 1986. Vol. 19. P. 2313–2329.
118. *Odijk T.* Elastic constants of nematic solutions of rod-like and semi-flexible polymers // *Liquid Crystals.* 1986. Vol. 1, no. 6. P. 553–559.
119. *Cotter M.* Hard-rod fluid: Scaled particle theory revisited // *Phys. Rev. A.* 1974. Vol. 10. P. 625–636.
120. *Wulf A.* Short-range correlations and the effective orientational energy in liquid-crystals // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67, no. 5. P. 2254–2266.
121. *Parsons J.* Nematic ordering in a system of rods // *Phys. Rev. A.* 1979. Vol. 19. P. 1225–1230.
122. *Lee S.* A numerical investigation of nematic ordering based on a simple hard-rod model // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 87. P. 4972–4974.
123. *Lee S. D.* The onsager-type theory for nematic ordering of finite-length hard ellipsoids // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 89, no. 11. P. 7036–7037.
124. *Carnahan N., Starling K.* Equation of state for nonattracting rigid spheres // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51. P. 635–636.
125. *Esztermann A., Reich H., Schmidt M.* Density functional theory for colloidal mixtures of hard platelets, rods, and spheres. // *Phys. Rev. E.* 2006. Vol. 73, no. 1. P. 011409:1–16.
126. Structure of molecular liquids: cavity and bridge functions of the hard spheroid fluid. / D. L. Cheung, L. Anton, M. P. Allen, A. J. Masters // *Phys. Rev. E.* 2006. Vol. 73, no. 6. P. 061204:1–10.
127. Structure and stability of isotropic states of hard platelet fluids. / D. L. Cheung, L. Anton, M. P. Allen et al. // *Phys. Rev. E.* 2008. Vol. 78, no. 4. P. 041201:1–13.
128. *Maier W., Saupe A.* Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. teil I // *Naturforsch.* 1958. Vol. 14a. P. 882–889.

129. *Chandrasekhar S., Krishnamurti D., Madhusudana N. V.* Theory of birefringence of nematic liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1969. Vol. 8, no. 1. P. 45–69.
130. *Chandrasekhar S., Madhusudana N. V.* Molecular statistical theory of nematic liquid crystals // *Acta Crystallogr.* 1971. Vol. 27, no. 4. P. 303–313.
131. *Humphries R. L., James P. G., Luckhurst G. R.* Molecular field treatment of nematic liquid crystals // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1972. Vol. 68. P. 1031–1044.
132. A molecular field theory for uniaxial nematic liquid crystals formed by non-cylindrically symmetric molecules / G.R. Luckhurst, C. Zannoni, P.L. Nordio, U. Segre // *Mol. Phys.* 1975. Vol. 30, no. 5. P. 1345–1358.
133. *Luckhurst G. R., Gray G. W.* Molecular Physics of Liquid Crystals. London : Academic Press, 1979.
134. *Barker J., Henderson D.* What is "liquid"? understanding the states of matter // *Rev. Mod. Phys.* 1976. Vol. 48. P. 587–671.
135. *Chandler D., Weeks J., Andersen H.* Van der waals picture of liquids, solids, and phase transformations // *Science*. 1983. Vol. 220. P. 784–794.
136. *Hansen J. P., McDonald I. R.* Theory of Simple Liquids. London : Academic Press, 2006.
137. *Kimura H.* Nematic ordering of rod-like molecules interacting via anisotropic dispersion forces as well as rigid-body repulsions // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1974. Vol. 36, no. 5. P. 1280–1287.
138. *Cotter M.* Hard spherocylinders in an anisotropic mean field: A simple model for a nematic liquid crystal // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. P. 1098–1106.
139. *Cotter M.* Generalized van der waals theory of nematic liquid crystals: Requirements for self-consistency // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67. P. 4268–4270.
140. *Gelbart W., Baron B.* Generalized van der waals theory of the isotropic–nematic phase transition // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. P. 207–213.
141. *Gelbart W., Barboy B.* A van der waals picture of the isotropic-nematic liquid

- crystal phase transition // *Acc. Chem. Res.* 1980. Vol. 13. P. 290–296.
142. Numerical study of the phase behavior of rodlike colloids with attractive interactions / P. G. Bolhuis, A. Stroobants, D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, no. 5. P. 1551–1564.
 143. *Williamson D. C.* The 'convex peg' model: The long range approximation // *Mol. Phys.* 1998. Vol. 95, no. 2. P. 319–329.
 144. *Williamson D. C., del Rio F.* The isotropic-nematic phase transition in a fluid of square well spherocylinders // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109, no. 11. P. 4675–4686.
 145. *Williamson D. C., Guevara Y.* Deviation from corresponding states for a fluid of square well spherocylinders // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, no. 35. P. 7522–7530.
 146. *Teixeira P. I. C.* A thermotropic nematic of slightly non-spherical molecules: generalized van der waals theory // *Mol. Phys.* 1999. Vol. 96, no. 5. P. 805–811.
 147. *Garcia E., Williamson D. C., Martinez-Richa A.* Effects of molecular geometry on liquid crystalline phase behaviour: isotropic-nematic transition // *Mol. Phys.* 2000. Vol. 98, no. 3. P. 179–192.
 148. Predicting the phase diagram of a liquid crystal using the convex peg model and the semiempirical pm3 method / E. Garcia-Sanchez, A. Martinez-Richa, J. A. Villegas-Gasca et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, no. 43. P. 10342–10349.
 149. *McGrother S. C., Gil-Villegas A., Jackson G.* The liquid-crystalline phase behaviour of hard spherocylinders with terminal point dipoles // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. Vol. 8, no. 47. P. 9649–9655.
 150. *Gil-Villegas A., McGrother S. C., Jackson G.* Chain and ring structures in smectic phases of molecules with transverse dipoles // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 269, no. 5-6. P. 441–447.
 151. *Groh B., Dietrich S.* Orientational order in dipolar fluids consisting of non-spherical hard particles // *Phys. Rev. E.* 1997. Vol. 55, no. 3. P. 2892–2901.

152. *McGrother S. C., Gil-Villegas A., Jackson G.* The effect of dipolar interactions on the liquid crystalline phase transitions of hard spherocylinders with central longitudinal dipoles // *Mol. Phys.* 1998. Vol. 95, no. 3. P. 657–673.
153. A study of orientational ordering in a fluid of dipolar gay-berne molecules using density-functional theory / S. Varga, L. Szalai, J. Liszi, G. Jackson // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116, no. 20. P. 9107–9119.
154. *Williamson D. C., Thacker N. A., Williams S. R.* Effects of intramolecular dipolar coupling on the isotropic-nematic phase transition of a hard spherocylinder fluid. // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71, no. 2. P. 021702:1–15.
155. *Varga S., Jackson G.* Simulation of the macroscopic pitch of a chiral nematic phase of a model chiral mesogen // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 377, no. 1-2. P. 6–12.
156. *Varga S., Jackson G.* Study of the pitch of fluids of electrostatically chiral anisotropic molecules: mean-field theory and simulation // *Mol. Phys.* 2006. Vol. 104, no. 22-24. P. 3681–3691.
157. *Wensink H. H., Jackson G.* Generalized van der waals theory for the twist elastic modulus and helical pitch of cholesterics. // *J Chem Phys.* 2009. Vol. 130, no. 23. P. 3153348:1–15.
158. *Wensink H. H., Jackson G.* Cholesteric order in systems of helical yukawa rods. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. Vol. 23, no. 19. P. 194107:1–13.
159. *Khokhlov A. R., Semenov A. N.* On the theory of liquid-crystalline ordering of polymer chains with limited flexibility // *J. Stat. Phys.* 1985. Vol. 38, no. 1-2. P. 161–182.
160. *Jerome B.* Surface effects and anchoring in liquid crystals // *Rep. Prog. Phys.* 1991. Vol. 54, no. 3. P. 391–451.
161. *Frank F. C. I.* Liquid crystals. On the theory of liquid crystals // *Discuss. Faraday Soc.* 1958. Vol. 25. P. 19.
162. *Allen M.* Molecular simulation and theory of the isotropic-nematic interface // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112, no. 12. P. 5447–5453.
163. *Allen M.* Molecular simulation and theory of liquid crystal surface anchoring //

- Mol. Phys.* 1999. Vol. 96, no. 9. P. 1391–1397.
164. Pergamenschchik V., Uzunova V. Colloidal nematostatics // *Condens. Matter Phys.* 2010. Vol. 13, no. 3. P. 33602:1–29.
 165. Zwanzig R. W. High-temperature equation of state by a perturbation method. i. nonpolar gases // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22, no. 8. P. 1420–1426.
 166. Barker J. A., Henderson D. Perturbation theory and equation of state for fluids. ii. a successful theory of liquids // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47, no. 11. P. 4714–4721.
 167. Vega C., Kaminsky R. D., Monson P. A. Adsorption of fluids in disordered porous media from integral equation theory // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99, no. 4. P. 3003–3013.
 168. Ornstein-zernike equations and simulation results for hard-sphere fluids adsorbed in porous media / Enrique Lomba, James A. Given, George Stell et al. // *Phys. Rev. E.* 1993. Vol. 48, no. 1. P. 48:233–244.
 169. Weeks J. D., Chandlerand Hans C. Andersen D. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, no. 12. P. 5237–5247.
 170. L. Lebowitz J., Helfand E., E. Praestgaard. Scaled particle theory of fluid mixtures // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43, no. 3. P. 774–779.
 171. Cotter M., Martire D. Statistical mechanics of rodlike particles. ii. a scaled particle investigation of the aligned→isotropic transition in a fluid of rigid spherocylinders // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 52. P. 1909–1919.
 172. Lasher G. Nematic ordering of hard rods derived from a scaled particle treatment // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, no. 11. P. 4141–4146.
 173. Gray C. G., Gubbins K. E. Theory of Molecular Fluids. Oxford : Clarendon Press, 1984.
 174. Herzfeld J., Berger A., Wingate J. A highly convergent algorithm for computing the orientation distribution functions of rodlike particles // *Macromolecules.* 1984. Vol. 17. P. 1718–1723.
 175. Kayser R., Raverche H. Bifurcation in onsager’s model of the isotropic-nematic

- transition // *Phys. Rev. A*. 1978. Vol. 17. P. 2067–2072.
176. *Schmidt M., Dijkstra M.* Isotropic-nematic transition of hard rods immersed in random sphere matrices // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, no. 23. P. 12067–12073.
 177. *Cotter M., Wacker D.* Van der waals theory of nematogenic solutions. i. derivation of the general equations // *Phys. Rev. A*. 1978. Vol. 18. P. 2669–2675.
 178. *Thiele E.* Equation of state for hard spheres. 1963. Vol. 39, no. 2. P. 474–479.
 179. *Wertheim M.* Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1963. Vol. 10. P. 321–323.
 180. Scaled particle theory for multicomponent hard sphere fluids confined in random porous media / W. Chen, S.L. Zhao, M. Holovko et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2016. Vol. 120. P. 5491–5504.
 181. *Holovko M., Patsahan T., Dong W.* On the improvement of spt2 approach in the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media // *Condens. Matter Phys.* 2017. Vol. 20. P. 33602.
 182. On the isotropic-liquid crystal phase separation in a solution of rodlike particles of different lengths / H. N. W. Lekkerkerker, Ph. Coulon, R. Van Der Haegen, R. Deblieck // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, no. 7. P. 3427–3433.
 183. *Chen Z. Y.* Nematic ordering in semiflexible polymer chains // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, no. 13. P. 3419–3423.
 184. *Franco-Melgar M., Haslam A., Jackson G.* Advances in generalised van der waals approaches for the isotropic–nematic fluid phase equilibria of thermotropic liquid crystals—an algebraic equation of state for attractive anisotropic particles with the onsager trial function // *J. Mol. Phys.* 2009. Vol. 107. P. 2329–2358.
 185. *Varga S., Williamson D. C., Szalai I.* Square-well fluid based decoupling approximation for system of hard non-spherical particles with spherical square-wells // *Mol. Phys.* 1999. Vol. 96, no. 11. P. 1695–1703.
 186. *Hvozd T., Kalyuzhnyi Y.* Two- and three-phase equilibria of polydisperse yukawa hard-sphere fluids confined in random porous media: high tempera-

- ture approximation and scaled particle theory // *Soft Matter*. 2017. Vol. 13. P. 1405–1412.
187. Phase behavior and percolation properties of the patchy colloidal fluids in the random porous media / Yu.V. Kalyuzhnyi, M. Holovko, T. Patsahan, P.T. Cummings // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5. P. 4260–4264.
 188. Wu L., Müller E., Jackson G. Understanding and describing the liquid-crystalline states of polypeptide solutions: A coarse-grained model of pblg in dmf // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47. P. 1482–1493.
 189. Grosberg A., Khokhlov A. Statistical theory of polymeric lyotropic liquid crystals // *Adv. Polym. Sci.* 1981. Vol. 41. P. 53–97.
 190. Flory P. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953. Vol. 119. P. 555–556.
 191. de Gennes P. G. *Scaling Concept in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979. Vol. 33.
 192. Miller W. G. Stiff chain polymer lyotropic liquid crystals // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1978. Vol. 29, no. 1. P. 519–535.
 193. Egorov S. A., Milchev A., Binder K. Semiflexible polymers in the bulk and confined by planar walls // *Polymers*. 2016. Vol. 8, no. 8. P. 296:1–26.
 194. Elliott A. E., Ambrose E. J. Evidence of chain folding in polypeptides and proteins // *Discuss. Faraday Soc.* 1950. Vol. 9. P. 246–251.
 195. Robinson C. Liquid-crystalline structures in solutions of a polypeptide // *Trans. Faraday Soc.* 1956. Vol. 52. P. 571–592.
 196. Flory P. J. Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules // *Proc. R. Soc. London Ser. A*. 1956. Vol. 234, no. 1196. P. 60–73.
 197. Flory P. J. Phase equilibria in solutions of rod-like particles // *Proc. R. Soc. London Ser. A*. 1956. Vol. 234, no. 1196. P. 73–89.
 198. Vafai K. *Porous media. Applications in Biological Systems and biotechnology*. Boca-Raton, London : CRC Press Taylor and Francis group, 2010. ISBN: 9780429141621. 632 pages.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Dong V.* Analytical theory of one- and two-dimensional hard sphere fluid in random porous media // *Condens. Matter Phys.* 2010. Vol. 13, no. 2. P. 23607: 1–7.
2. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M.* Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory // *J. Mol. Liq.* 2014. Vol. 189. P. 30–38.
3. *Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I.* What is liquid in random porous media: The Barker-Henderson perturbation theory // *Condens. Matter Phys.* 2015. Vol. 18, no. 1. P. 13607: 1–17.
4. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M.* Thermodynamics of molecular liquids in random porous media: Scaled particle theory and the generalized van der Waals equation // Book of abstracts of “Physics of liquid matter Problems” (Springer Proceedings in Physics (eds Bulavin L., Lebovka N.) 2015) 2015. Vol. 171. P. 3–30.
5. *Головко М. Ф., Шмотолоха В. І.* Узагальнення рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні рідини в пористих середовищах // *Ukr. J. Phys.* 2015. Vol. 60, no. 8. P. 770–781.
6. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* Scaled particle theory for a hard spherocylinder fluid in a disordered porous medium: Carnahan-Starling and Parsons-Lee corrections // *Condens. Matter Phys.* 2018. Vol. 21, no. 1. P. 13602:

- 1–13.
7. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* On the generalization of the Van der Waals approach for the isotropic-nematic fluid phase equilibria of anisotropic fluids in a disordered porous medium // *Condens. Matter Phys.* 2020. Vol. 23, no. 1. P. 13601: 1–16.
8. *Шмотолоха В. І., Головко М. Ф.* Вплив пористого середовища на фазову поведінку розчинів поліпептидів // *препринт* 2020. № 20-03U 1–16.
9. *Головко М. Ф., Шмотолоха В. І.* Узагальнення підходу Ван дер Ваальса для ізотропно-нематичної фазової рівноваги в анізотропних плинах у неупорядкованому пористому середовищі // *препринт* 2019. № 19-04E 1–24.
10. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* Thermodynamics of one- and two-dimensional hard sphere fluids in random porous media. Application of scaled particle theory // Abstracts of Intern. conf. "Physics of liquid matter: Modern problems". Kyiv (Ukraine), 2010. May 21–24. P. 4–13, 196.
11. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* Hard convex body fluids in random porous media // Program and abstracts of the 36-th conference of the middle European cooperation in statistical Physics". Lviv (Ukraine), 2011. April 5–7. P. 148(78).
12. *Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I.* Fluids in porous media: Theory and computer simulations // Book of Abstracts of the 32nd International conference on Solution chemistry. La Grande Motte (France), 2011. August 28–September 2. P. 82–83.
13. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M., Dong W.* Hard convex body fluids in random porous media: scaled particle theory // Book of Abstracts of the 32nd International conference on Solution chemistry. La Grande Motte (France), 2011. August 28–September 2. P. 115.

14. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Patsahan T. M., Dong W.* Application of scaled particle theory for the description of fluids in disordered porous media // Book of abstracts of the international conference on statistical mechanics of liquids: from water to biomolecules".Institute of Molecular Science.Okazaki (Japan), 2012. February 12–14.
15. *Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I., Dong W.* Fluids in disordered porous media: scaled particle theory // Book of abstracts of the “New trends in physics and astrophysics”.Lviv (Ukraine), 2012. March 15–16. P. 8.
16. *Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I., Dong W.* Fluid in random porous media: scaled particle theory // Book of abstracts of the 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications.Lviv (Ukraine), 2012. July 3–6. P. 112.
17. *Shmotolokha V. I., Holovko M. F.* The application of the scaled particle theory for an investigation of a fluid of hard spherocylindrical rods in a random porous media // Book of abstracts of the 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications.Lviv (Ukraine), 2012. July 3–6.P. 177.
18. *Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I., Dong W.* The scaled particle theory for fluids in random porous media // Book of abstracts of the “Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces”.Eger (Hungary), 2012. September 5–9. P. 28.
19. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* Thermodynamics for a fluid of hard spherocylindrical rods in random porous media // Book of abstracts of the “Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces”.Eger (Hungary), 2012. September 5–9. P. 66.
20. *Головко М. Ф., Шмотолоха В. І.* Термодинаміка плинів твердих сфероциліндрів в пористих середовищах: метод масштабної частинки // Збірка тез

- 12-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2012. 30 травня–1 червня.
21. *Holovko M. F., Shmotolokha V. I.* Isotropic-nematic transition in a hard spherocylinder fluid confined in random porous media // Book of abstracts of the JOINT EMLG-JMLG ANNUAL CONFERENCE Rome2014 “Molecular Liquids and Soft Matter: from Fundamentals to Applications”. University Roma Tre Aula Magna del Rettorato Viale Ostiense, 159 - 00154. Roma (Italy), 2014. September 7–12. P. 31.
 22. *Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I.* Thermodynamics of a hard convex body fluid in random porous medium // Book of abstracts of the 6th International Conference “Physics of liquid matter: modern problems”. PLM MP. Kyiv (Ukraine), 2014. May 23–27. P. 202.
 23. *Головко М. Ф., Шмотолоха В. І.* Дослідження ізотропно-нематичного переходу в моделі твердих сфероциліндрів, адсорбованих в не впорядкованих пористих середовищах узагальнення методу масштабної частинки та рівняння Ван дер Ваальса // Збірка тез 14-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2014. 4–6 червня. С. 51.
 24. *Шмотолоха В. І.* Узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні плинні в пористих середовищах // Збірка тез 15-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2015. 4–5 червня. С. 37.
 25. *Головко М. Ф., Шмотолоха В. І.* Властивості молекулярних плиннів у не впорядкованих пористих середовищах // Збірка тез 16-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2016. 9–10 червня. С. 18.

26. *Shmotolokha V. I., Holovko M. F.* Generalization of the Van der Waals equation for anisotropic fluids in a disordered porous medium // Book of abstracts of the 5th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”. Lviv (Ukraine), 2019. July 3–6. P. 154.

ДОДАТОК Б

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати дисертації доповідались і опубліковані в матеріалах на наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини та семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представлені на міжнародних наукових конференціях, зокрема:

Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 23.06-25.06, 2009; EMLG-JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids: 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Lviv (Ukraine), 5.04-7.04, 2011; 32nd International Conference on Solution Chemistry. La Grande Motte (France), 28.08-2.09, 2011;

4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications, Lviv (Ukraine), 3.07-6.07, 2012;