

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ГВОЗДЬ Тарас Валентинович

УДК 536.77, 539.19, 544.01, 544.77

## ДИСЕРТАЦІЯ

СТАТИСТИКО-МЕХАНІЧНИЙ ОПИС ФАЗОВОЇ ПОВЕДІНКИ  
ПОЛІДИСПЕРСНИХ КОЛОЇДНИХ І ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ В ОБ'ЄМІ ТА  
У ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

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

\_\_\_\_\_ Т. В. Гвоздь

Науковий керівник Калюжний Юрій Володимирович, доктор фіз.-мат. наук,  
професор

Львів — 2019

## АНОТАЦІЯ

*Гвоздь Т.В.* Статистико-механічний опис фазової поведінки полідисперсних колоїдних і полімерних систем в об'ємі та у пористому середовищі. — 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, 2019.

Дисертація присвячена дослідженню фазової поведінки, а також ефектів фракціонування між фазами частинок полідисперсних колоїдних і полімерних систем в об'ємі та у неупорядкованому пористому середовищі.

Як перший крок, в рамках термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил проведено дослідження фазової поведінки симетричної бінарної суміші асоціативних частинок з сферично-симетричною взаємодією. Для такої моделі також має місце трифазне співіснування, яке буде досліджуватися для полідисперсних систем. У такий спосіб ми хочемо узагальнити і перевірити, оскільки наявні результати комп'ютерного моделювання для фазової поведінки бінарної суміші, коректність підходів, які будуть застосовуватися для опису фазової поведінки полідисперсних систем. Модель представлено бінарною сумішшю юкавівських твердих сфер з додатковою сферично-симетричною асоціативною взаємодією типу квадратної ями, яка розміщена усередині області твердої сфери і діє тільки між різними сортами. Враховуючи зміну упаковки системи внаслідок асоціації, запропоновано узагальнення термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил. На додаток до вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей, виявлено новий тип, який характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодалями газ-рідина і появою незмішування рідина-рідина у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними температурами змішування.

Основною проблемою для теоретичного опису фазової поведінки полідис-

персних сумішей є функціональна залежність вільної енергії Гельмгольца системи від функції розподілу по сортах. Як результат, умови фазової рівноваги формулюються як система нескінченної кількості рівнянь, тобто хімічний потенціал для кожного значення неперервного індексу сорту повинен бути однаковий в кожній співіснуючій фазі. Отримати розв'язок такої системи рівнянь для вільної енергії Гельмгольца довільної форми є практично неможливо. В дисертаційній роботі узагальнено та застосовано схему, яка була розвинена для обчислення фазових діаграм полідисперсних сумішей, які описуються моделями обрізаної вільної енергії (ОВЕ), тобто моделями, вільна енергія Гельмгольца яких визначається скінченим числом узагальнених моментів функції розподілу по сортах. Остання особливість моделей з ОВЕ дозволяє сформулювати умови фазової рівноваги як систему скінченної кількості рівнянь для цих моментів.

Використовуючи другий порядок термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона (ТТЗ-БХ2) досліджено фазову поведінку колоїдної системи в об'ємі, що представлена полідисперсною сумішшю твердих сфер із взаємодією типу Морзе при високих ступенях полідисперсності з полідисперстю по енергії взаємодії, а також по розмірах частинок і енергії взаємодії одночасно. В топології двофазних діаграм, при високому ступені полідисперсності спостерігаються нові властивості: на додаток до звичайної критичної точки газ-рідина, з'являється друга критична точка, яка зумовлена полідисперсністю, відповідно криві хмари та тіні перетинаються двічі, і кожна з них утворює замкнену петлю, причому рідинна і газова гілки кривої хмари майже збігаються. При певному граничному значенні індексу полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і зникають. Також використовуючи високотемпературне наближення (ВТН) та середньосферичне наближення (ССН) аналогічну фазову поведінку отримано для іншої колоїдної системи, що представлена полідисперсною сумішшю твердих сфер з взаємодією Юкави з полідисперсністю по енергії взаємодії. Також для останньої моделі вище цього граничного значення індексу полідисперсності і при нижчих температурах отримано трифазне співіснування. В загальному спостерігається добре узгодження між двома теоретичними наближеннями, ВТН та ССН. Наші результати підтверджують

якісні передбачення для двофазного та трифазного співіснування, які були отримані раніше в рамках наближення ван дер Ваальса.

Далі, використовуючи поєднання ВТН та теорії масштабної частинки (ТМЧ) досліджено фазову поведінку останньої моделі, але в неупорядкованому пористому середовищі, яке представлено матрицею випадково розміщених твердосферних частинок. Запропоновано оригінальний метод аналітичного розрахунку радіальної функції розподілу твердосферної рідини в твердосферній матриці. Отримано подібну дво- та трифазну поведінку як і в об'ємному випадку, проте тоді ці фазові переходи були зумовлені зростанням полідисперсності, а тепер ще і завдяки характеристикам пористого середовища (зокрема густини матриці та відношення розмірів частинок матриці до розмірів частинок рідини). Тобто за рахунок матриці істотно збільшується ефект полідисперсності. Вперше показано, що пористе середовище при середніх полідисперсностях конкурує, а при великих — підсилює ефект полідисперсності.

І наостанок, використовуючи поєднання ТТЗ Вертхейма та ТМЧ досліджено фазову поведінку полімерної системи, що представлена полідисперсною по довжині ланцюга сумішшю ланцюгових молекул з додатковою взаємодією квадратної ями, в неупорядкованому пористому середовищі. Показано, що для такої полімерної системи фазова поведінка системи визначається конкуренцією між полідисперсністю та властивостями пористого середовища. У той час як полідисперсність зумовлює розширення області фазового співіснування за рахунок підвищення критичної температури, пористе середовище зменшує значення як критичної температури, так і критичної густини, роблячи область фазового співіснування вузькою. Зі збільшенням відношення розмірів частинок рідини до розмірів частинок матриці цей ефект посилюється. Також збільшення середньої довжини ланцюга при фіксованих значеннях полідисперсності та густини матриці зміщує критичну точку до вищого значення температури та трохи меншої густини.

Досліджено ефекти фракціонування частинок полідисперсних колоїдних та полімерних систем як в об'ємі, так і у пористому середовищі. Показано, що ступінь фракціонування залежить від температури. У всіх випадках частинки з більши-

ми значеннями атрибуту полідисперсності (розміру, енергії взаємодії чи довжини ланцюга) фракціонують в високогустинну (рідку) фазу, а частинки з меншими значеннями — фракціонують в низькогустинну (газову) фазу.

**Ключові слова:** полідисперсність, пористе середовище, колоїдні системи, полімерні системи, фракціонування, фазовий перехід.

## ABSTRACT

*Hvozď T.V.* Statistical mechanical description of the phase behavior of polydisperse colloidal and polymer systems in bulk and porous media. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.24 “Physics of Colloid Systems” (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the study of the phase behavior and fractionation effects of colloidal and polymer systems in bulk and random porous media.

Thermodynamic perturbation theory for central-force (TPT-CF) type of associating potential is used to study the phase behavior of symmetric binary mixture of associating particles with spherically symmetric interaction. For such a model there is a three-phase coexistence, which will be studied for polydisperse systems. Since the results of computer simulation for the phase behavior of the binary mixture are available, the correctness of the approaches that will be used to describe the phase behavior of polydisperse systems is generalized and verified. The model is represented by the binary Yukawa hard-sphere mixture with additional spherically symmetric square-well associative interaction located inside the hard-core region and valid only between dissimilar species. To account for the change of the system packing fraction due to association we propose an extended version of the TPT-CF approach. In addition to the already known types of the phase diagram for binary mixtures we were able to identify the new type, which is characterized by the absence of intersection of the  $\lambda$ -line with the vapour-liquid binodals and by the appearance of the closed-loop liquid-liquid immiscibility with upper and lower critical solution temperatures.

The major challenge for a theoretical description of the phase behavior of polydisperse mixtures is due to the functional dependence of Helmholtz free energy of the system on the distribution function of species. As a result, phase equilibrium

conditions are formulated in terms of the set of an infinite number of equations, e.g. chemical potential for each value of the continuous species index should be the same in each of the coexisting phases. Solution of such a set of equations for Helmholtz free energy of arbitrary form is next to impossible. We have extended and applied the scheme developed to calculate the phase diagrams of polydisperse mixtures described by the truncatable free energy (TFE) models, i.e., the models with Helmholtz free energy defined by the finite number of the moments of the species distribution function. The latter feature of the TFE models enables one to formulate the phase equilibrium conditions in terms of a finite set of equations for these moments.

To calculate the phase behavior of colloidal system, which is represented by polydisperse hard sphere Morse mixture, we propose an extension of the second-order Barker-Henderson perturbation theory. The theory is used to describe the liquid–gas phase behavior of the mixture with different type and different degree of polydispersity. In addition to the regular liquid–gas critical point, we observe the appearance of the second critical point induced by polydispersity. At high degree of polydispersity, several new features in the topology of the two-phase diagram have been observed: the cloud and shadow curves intersect twice and each of them forms a closed loop of the ellipsoidal-like shape with the liquid and gas branches of the cloud curve almost coinciding. With polydispersity increase, the two critical points merge and finally disappear. Approaching a certain limiting value of the polydispersity index, the cloud and shadow curves shrink and disappear. Beyond this limiting value, polydispersity induces the appearance of the three-phase equilibrium at lower temperatures. The same phase behavior we obtain for other colloidal system, which is represented by polydisperse hard sphere Yukawa mixture in the framework of high temperature approximation (HTA) and mean spherical approximation (MSA). In general, good agreement was observed between predictions of the two different theoretical methods, i.e., HTA and MSA. Our results confirm qualitative predictions for two- and three-phase coexistence obtained earlier within the framework of the van der Waals approach.

Also we have studied the phase behavior of polydisperse Yukawa hard-sphere fluid confined in random porous media. The porous media are represented by the matrix of randomly placed hard-sphere obstacles. The study is carried out using extension and combination of the HTA and scaled particle theory (SPT). We propose an analytical expression for the radial distribution function of the hard-sphere fluid in the hard-sphere random matrix.

Due to the confinement, polydispersity effects are substantially enhanced. At an intermediate degree of fluid polydispersity and low density of the matrix, we observe two-phase coexistence with two critical points, and cloud and shadow curves forming closed loops of ellipsoidal shape. With the increase of the matrix density and the constant degree of polydispersity, these two critical points merge and disappear, and at lower temperatures the system fractionates into three coexisting phases. A similar phase behavior was observed in the absence of the porous media caused, however, by the increase of the polydispersity.

To study the liquid-gas phase behavior of polymer system, which is represented by polydisperse hard-sphere square-well chain fluid confined in the random porous media, we propose and apply an extension of Wertheim's thermodynamic perturbation theory and its combination with SPT. Thermodynamic properties of the reference system, represented by the hard sphere square-well fluid in the matrix, are calculated using corresponding extension of the second-order Barker-Henderson perturbation theory. We study effects of polydispersity and confinement on the phase behavior of the system. While polydispersity causes increase of the region of phase coexistence due to the critical temperature increase, confinement decreases the values of both critical temperature and critical density making the region of phase coexistence smaller. This effect is enhanced with the increase of the size ratio of the fluid and matrix particles. The increase of the average chain length at fixed values of polydispersity and matrix density shifts the critical point to a higher temperature and a slightly lower density.

Fractionation effects of colloidal and polymer systems in bulk and random porous media also have been studied. The degree of fractionation depends on tem-



perature. In all cases, particles with larger values of the polydispersity attribute (size, interaction energy, or chain length) are fractionated into a high-density (liquid) phase, and particles with lower values are fractionated into a low-density (gas) phase.

**Keywords:** polydispersity, porous media, colloids, polymers, fractionation, phase transition.

### Список публікацій здобувача

1. Kalyuzhnyi Yu. V., Hvozdt T. V. Closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixture of particles with spherically symmetric interaction // *Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16, no. 4. — P. 43606: 1–11.
2. Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V. Second-order Barker-Henderson perturbation theory for the phase behavior of polydisperse Morse hard-sphere mixture // *Condens. Matter Phys.* — 2015. — Vol. 18, no. 1. — P. 13605: 1–13.
3. Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V. Two- and three-phase equilibria in polydisperse Yukawa hard-sphere mixture. High temperature and mean spherical approximations // *Condens. Matter Phys.* — 2016. — Vol. 19, no. 2. — P. 23603: 1–15.
4. Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V. Two- and three-phase equilibria of polydisperse Yukawa hard-sphere fluids confined in random porous media: high temperature approximation and scaled particle theory // *Soft Matter* — 2017. — Vol. 13, no. 7. — P. 1405–1412.
5. Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V., Cummings P. T. Phase Equilibria of Polydisperse Square-Well Chain Fluid Confined in Random Porous Media: TPT of Wertheim and Scaled Particle Theory // *J. Phys. Chem. B* — 2018. — Vol. 122, no. 21. — P. 5458–5465.
6. Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V. Phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture. High temperature approximation // *Program and Abstracts of the II Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics"*. — Kyiv (Ukraine), 2010. — December 22–24. — P. 105.
7. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Фазова поведінка юкавівських твердих сфер. Високотемпературне наближення // *Тези доповідей міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2011"*. — Львів (Україна), 2011. — 18–20 травня. — С. В5.

8. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Фазова поведінка юкавівських твердих сфер. Високотемпературне наближення // Збірка тез 11-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2011. — 1–3 червня. — С. 54.
9. Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V. Phase behavior of binary dimerizing hard core Yukawa mixture // Program and Abstracts of the III Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics".— Kyiv (Ukraine), 2011. — December 21–23. — P. 60.
10. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Фазова поведінка в суміші юкавівських твердих сфер з сферично-симетричною взаємодією // 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. — С. 49.
11. Hvozdt T., Kalyuzhnyi Yu. Phase behavior in mixtures of particles with spherically symmetric interaction // Program and Abstracts of the IV Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics".— Kyiv (Ukraine), 2012. — October 23–26. — P. 57.
12. Kalyuzhnyi Yu., Hvozdt T. Closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixture of particles with spherically symmetric interaction // Book of abstracts of the 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends Applications.— Lviv (Ukraine), 2012. — July 3–6. — P. 113.
13. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Дослідження фазової рівноваги типу "газ-рідина" та "рідина-рідина" двосортної суміші полімеризаційних юкавівських твердих сфер // Збірка тез 13-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2013. — 5–7 червня. — С. 35.
14. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Фазова поведінка полідисперсної рідини юкавівських твердих сфер . Термодинамічна теорія збурень другого порядку Баркера-Хендерсона // 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. 53.
15. Hvozď T. V., Kalyuzhnyi Yu. V. Two and three-phase fractionation of polydisperse Yukawa hard-sphere fluid. Second-order approximation of the Barker-Henderson perturbation theory // Program and Proceedings of the VI Young Scientists Conference "Problems of Theoretical Physics" dedicated to the 105-th anniversary of M.M. Bogolyubov.— Kyiv (Ukraine), 2014. — November 25–27. — P. 63.
  16. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Двофазна та трифазна поведінка полідисперсної суміші юкавівських твердих сфер . Високотемпературне та середньосферичне наближення // 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. 24.
  17. Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В. Фазова поведінка полідисперсної суміші юкавівських твердих сфер у неупорядкованому пористому середовищі: високотемпературне наближення та теорія масштабної частинки // Збірка тез 17-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини.— Львів (Україна), 2017. — 8–9 червня. — С. 34.
  18. Hvozď T., Kalyuzhnyi Yu. Phase equilibria of polydisperse fluids confined in random porous media. // Book of abstracts of Ulam Computer Simulations Workshop "Challenges and Opportunities in Molecular Simulations".— Lviv (Ukraine), 2017. — June 21–24. — P. 60.

# ЗМІСТ

<b>Вступ</b>		<b>17</b>
<b>1</b>	<b>Огляд літератури</b>	<b>29</b>
1.1	Фазова поведінка полідисперсної системи на прикладі двокомпонентної суміші . . . . .	31
1.2	Попередні дослідження фазової поведінки полідисперсних систем в об'ємі . . . . .	33
1.2.1	Дослідження фазової поведінки в полідисперсних колоїдних системах в рамках теорії ван дер Ваальса . . . . .	33
1.2.2	Дослідження фазової поведінки в полідисперсних рідкокристалічних системах в рамках теорій Онзагера та Майєра-Заупе	35
1.2.2.1	Теорія Онзагера . . . . .	35
1.2.2.2	Теорія Майєра-Заупе . . . . .	38
1.2.3	Дослідження фазової поведінки в полідисперсних колоїдних та полімерних системах в рамках термодинамічної теорії збурень і теорії інтегральних рівнянь . . . . .	40
1.2.3.1	Теорія інтегральних рівнянь . . . . .	40
1.2.3.2	Термодинамічна теорія збурень . . . . .	41
1.2.4	Методи комп'ютерного моделювання . . . . .	43
1.3	Попередні дослідження фазової поведінки систем в пористому середовищі . . . . .	43
<b>2</b>	<b>Фазовий перехід змішування-незмішування з обмеженою областю співіснування у двокомпонентній системі з сферично-</b>	

<b>симетричною взаємодією</b>	<b>46</b>
2.1 Вступ . . . . .	46
2.2 Модель . . . . .	49
2.3 Теорія . . . . .	50
2.3.1 Високотемпературне наближення . . . . .	51
2.3.2 Термодинамічна теорія збурень . . . . .	52
2.3.3 Порожнинна кореляційна функція для рідини твердих сфер з взаємодією Юкави . . . . .	54
2.3.4 Розрахунок фазових діаграм . . . . .	55
2.4 Результати та обговорення . . . . .	56
2.5 Висновки . . . . .	60
<b>3 Вплив полідисперсності на фазову поведінку колоїдних систем. Дво- та трифазне співіснування</b>	<b>65</b>
3.1 Термодинамічна теорія збурень Баркера-Хендерсона другого поряд- ку. Дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з притягальною взаємодією типу Морзе . . . . .	65
3.1.1 Вступ . . . . .	66
3.1.2 Модель . . . . .	66
3.1.3 Теорія . . . . .	67
3.1.3.1 Термодинамічна теорія збурень Баркера- Хендерсона другого порядку . . . . .	67
3.1.3.2 Термодинамічні властивості полідисперсної суміші твердих сфер Морзе в рамках моделі з обрізаною вільною енергією . . . . .	70
3.1.3.3 Умови фазової рівноваги . . . . .	74
3.1.4 Результати і обговорення . . . . .	76
3.1.5 Висновки . . . . .	82

3.2	Двофазна та трифазна рівновага в полідисперсній суміші юкавівських твердих сфер. Високотемпературне та середньосферичне наближення . . . . .	84
3.2.1	Вступ . . . . .	85
3.2.2	Модель . . . . .	85
3.2.3	Теорія . . . . .	86
3.2.3.1	Високотемпературне наближення . . . . .	86
3.2.3.2	Середньосферичне наближення . . . . .	88
3.2.3.3	Умови фазової рівноваги . . . . .	91
3.2.3.4	Двофазне співіснування . . . . .	92
3.2.3.5	Трифазне співіснування . . . . .	94
3.2.4	Результати і обговорення . . . . .	95
3.2.4.1	Двофазне співіснування . . . . .	96
3.2.4.2	Трифазне фракціонування . . . . .	100
3.2.5	Висновки . . . . .	104

#### **4 Вплив пористого середовища на фазову поведінку полідисперсних колоїдних та полімерних систем** **106**

4.1	Двофазна та трифазна рівновага полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в невпорядкованому пористому середовищі: високотемпературне наближення та теорія масштабної частинки	106
4.1.1	Вступ . . . . .	107
4.1.2	Модель . . . . .	107
4.1.3	Теорія . . . . .	108
4.1.3.1	Умови фазової рівноваги . . . . .	112
4.1.4	Результати і обговорення . . . . .	112
4.1.4.1	Радіальна функція розподілу твердих сфер в твердосферній матриці . . . . .	112
4.1.4.2	Фазова поведінка . . . . .	114
4.1.5	Висновки . . . . .	123

4.2	Фазова рівновага полідисперсного плин у твердосферних ланцюгових молекул з додатковою взаємодією між мономерами типу квадратної ями в неупорядкованому пористому середовищі: термодинамічна теорія збурень Вертхайма та теорія масштабної частинки .	123
4.2.1	Вступ . . . . .	124
4.2.2	Модель . . . . .	125
4.2.3	Теорія . . . . .	126
4.2.3.1	Вклад мономерів . . . . .	127
4.2.3.2	Вклад ланцюгів . . . . .	131
4.2.3.3	Умови фазової рівноваги . . . . .	135
4.2.4	Результати та обговорення . . . . .	137
4.2.4.1	Монодисперсна рідина мономерів в матриці . . . . .	137
4.2.4.2	Полідисперсна рідина ланцюгових молекул в матриці	138
4.2.5	Висновки . . . . .	143
	<b>Висновки</b>	<b>145</b>
	<b>Список використаних джерел</b>	<b>147</b>
	<b>А Наближення Грундке-Хендерсона</b>	<b>161</b>
	<b>Б Середньосферичне наближення першого порядку</b>	<b>162</b>
	<b>В Термодинамічні властивості твердосферної рідини в твердосферній матриці з наближення SPT2b1</b>	<b>163</b>
	<b>Г Радіальна функція розподілу Перкуса-Євіка твердосферної рідини в твердосферній матриці</b>	<b>165</b>
	<b>Д Список публікацій здобувача</b>	<b>166</b>
	<b>Е Апробація результатів дисертації</b>	<b>169</b>



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ОВЕ	— обрізана вільна енергія
ТТЗ	— термодинамічна теорія збурень
ТТЗ-БХ2	— ТТЗ другого порядку Баркера-Хендерсона
ТТЗ-ЦС	— ТТЗ для асоціативного потенціалу типу центральних сил
ВТН	— високотемпературне наближення
ССН	— середньосферичне наближення
ТМЧ	— теорія масштабної частинки
БХ	— Баркера-Хендерсона (теорія збурень)
СУНОЦ	— самоузгоджене наближення Орнштейна-Церніке
GE-МС	— Gibbs ensemble Monte Carlo
GC-TMMC	— grand-canonical transition matrix MC
HTA	— high temperature approximation
MSA	— mean spherical approximation

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Переважна більшість індустріально важливих колоїдних та полімерних матеріалів є полідисперсними. Полідисперсність є невід’ємною властивістю практично всіх колоїдних і полімерних рідин, оскільки кожна частинка системи є унікальною за своєю формою, розміром, зарядом, довжиною ланцюга і т. д. Це означає, що ми маємо справу із системою з дуже великою, фактично нескінченною кількістю компонент. У цьому випадку, відповідно до правил фаз Гіббса, слід очікувати багату фазову поведінку з новими фазами та фазовими переходами. Зокрема, наприклад, у випадку полімерних систем, на експериментах спостережено, що при великій полідисперсності, в області нижчих температур можуть з’являтися і співіснувати три і більше фаз. Зауважимо, що дослідження фазової поведінки полідисперсних систем методами комп’ютерного моделювання стикаються із значними труднощами технічного характеру і їхні можливості є суттєво обмежені. Зазвичай, за незначними виключеннями, теоретичні дослідження були проведені для систем з відносно малою полідисперсністю, коли спостерігалося лише двофазне співіснування типу газ-рідина чи рідина-рідина. Дослідження при високій полідисперсності є обмежені і виконані лише на якісному рівні описуван дер Ваальса. З метою технологічного застосування важливо передбачати появу і властивості нових фаз. Тому проведення дослідження фазової поведінки та ефектів фракціонування таких систем сучасними методами теорії рідкого стану, які б дали змогу описати фазову поведінку не тільки якісно, але й кількісно, є актуальним як з практичної, так і теоретичної точки зору.

Рідини та суміші рідин, що містяться в пористих середовищах, становлять значний теоретичний та експериментальний інтерес завдяки безлічі застосувань в промисловості, медицині, нових технологіях та інженерії. Розуміння на молеку-

лярному рівні їх фазової поведінки, яка суттєвим чином відрізняється від фазової поведінки в об'ємному випадку, а також знання про структурні і термодинамічні властивості рідин в пористому середовищі є важливими при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій. Існуючі дослідження фазової поведінки в пористих середовищах за допомогою сучасної теорії рідкого стану обмежені, як правило монодисперсними системами. Тому дослідження впливу полідисперсності на фазову поведінку та фракціонування між фазами полідисперсних систем в пористих середовищах також є актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України 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, 2018-2022).

**Мета і задачі дослідження.** *Метою роботи* є дослідження фазової поведінки полідисперсних колоїдних та полімерних сумішей в об'ємі та у пористому середовищі, а також ефектів фракціонування частинок між різними фазами на основі узагальнення та застосування сучасних методів теорії рідкого стану, зокрема термодинамічної теорії збурень, теорії інтегральних рівнянь і теорії масштабної частинки.

Для досягнення мети досліджень розв'язуються наступні задачі:

- Дослідження фазової поведінки двокомпонентної суміші твердих сфер з юкавівською та додатковою сферично-симетричною асоціативною взаємоді-

ями на основі узагальнення та застосування термодинамічної теорії збурень (ТТЗ) (для потенціалу типу центральних сил) для асоційованих рідин.

- Дослідження двофазної рівноваги типу газ-рідина полідисперсної суміші твердих сфер з додатковим потенціалом притягання типу Морзе при високих значеннях полідисперсності на основі узагальнення термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку (ТТЗ-БХ2).
- Дослідження двофазної рівноваги типу газ-рідина полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в рамках високотемпературного (ВТН) та середньосферичного (ССН) наближень при високих значеннях полідисперсності.
- Узагальнення методів розрахунку трифазної рівноваги в рамках ВТН і ССН та їх застосування для дослідження фазової поведінки та ефектів фракціонування полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави при високих значеннях полідисперсності.
- Розвиток аналітичних методів розрахунку бінарних функцій розподілу твердих сфер у неупорядкованому пористому середовищі, представленого твердосферною матрицею.
- Дослідження дво- та трифазної рівноваги полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі на основі узагальнення ВТН.
- Дослідження фазової поведінки та ефектів фракціонування суміші полідисперсних по довжині полімерів, представлених твердосферними ланцюговими молекулами з додатковою притягальною взаємодією типу квадратної ями, в неупорядкованому пористому середовищі на основі узагальнення ТТЗ Вертхайма для асоційованих рідин.

*Об'єктами досліджень є полідисперсні колоїдні та полімерні системи в об'ємі та у пористому середовищі. Предметом дослідження є фазова поведінка та фракціонування між співіснуючими фазами. Для розв'язання поставлених задач використовуються методи теорії рідин, термодинаміки та статистичної фі-*

зики, зокрема метод обрізаної вільної енергії (ОВЕ), ТТЗ Баркера-Хендерсона, ТТЗ Вертхайма для асоціативних рідин, теорія інтегральних рівнянь та теорія масштабної частинки (ТМЧ).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та шести додатків. Роботу викладено на 146 сторінках (разом з літературою та додатками 169 сторінок). Список використаних джерел містить 145 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 26 рисунках і 2 таблицях.

**Перший** розділ є оглядом літератури, в якому на прикладі двокомпонентної суміші введено поняття, які використовуються при описі фазової поведінки полідисперсних систем. Також описано попередні дослідження фазової поведінки полідисперсних систем, як в рамках наближень ван дер Ваальса, Онзагера і Майєра-Заупе, так і в рамках сучасної теорії рідкого стану, зокрема, за допомогою ТТЗ, теорії інтегральних рівнянь та методів комп'ютерного моделювання. В кінці розділу коротко розглянуто попередні дослідження фазової поведінки систем в пористому середовищі.

У **другому** розділі, в рамках ТТЗ для асоціативного потенціалу типу центральних сил, проведено дослідження фазового переходу змішування-незмішування з обмеженою областю співіснування у вигляді замкнених петель і верхньою і нижньою критичними температурами змішування симетричної бінарної суміші асоціативних частинок з сферично-симетричною взаємодією. Така фазова поведінка спостерігалася давно, проте причиною її появи вважали сильну і спрямовану орієнтаційну взаємодію типу водневих зв'язків. Вперше на якісному рівні це було показано Джексоном в рамках ТТЗ Вертхайма [Jackson G.// Mol. Phys., 1991, **72**, 1365], проте для сферично-симетричного потенціалу довго не вдавалося отримати таку фазову поведінку. Це здійснено в нашій роботі.

Враховуючи зміну упаковки системи внаслідок асоціації запропоновано узагальнення ТТЗ для асоціативного потенціалу типу центральних сил. На додаток до вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей, нам вдалося визначити новий тип, який характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з

бінодалями 'рідина-газ' і появою незмішування 'рідина-рідина' у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними температурами змішування.

**Третій** розділ присвячений дослідженню дво- та трифазної поведінки колоїдних систем при відносно високих полідисперсностях в об'ємі. На відміну від більшості попередніх досліджень, де вивчення фазової поведінки було проведено на якісному рівні опису ван дер Ваальса, в даній роботі застосовано сучасні методи теорії рідкого стану, які є кількісно більш точними. Зокрема нами застосовано термодинамічну теорію збурень та теорію інтегральних рівнянь.

В **першій частині третього розділу** досліджується фазова поведінка полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією типу Морзе. Така модель вибрана тому, що для потенціалу Морзе можна побудувати ТТЗ-БХ2. Оскільки ТТЗ-БХ2 містить інтеграли від добутку радіальної функції розподілу базисної системи на потенціал взаємодії, то такі інтеграли можна звести до зображень Лапласа радіальної функції розподілу твердих сфер в наближенні Перкуса-Євіка. Для функції розподілу по сортах ми вибрали логарифмічний розподіл. Розглядається два типи полідисперсності: полідисперсність тільки по енергії взаємодії парного потенціалу і полідисперсність як по енергії взаємодії, так і по розміру твердої сфери. Нас цікавить фазова поведінка системи при відносно великих значеннях полідисперсності. При малій полідисперсності система має тільки одну критичну точку, яка є наслідком звичайної критичної точки фазового переходу газ-рідина (ГР) відповідної версії монодисперсної системи. Із збільшенням полідисперсності системи виникає додаткова критична точка, яка зумовлена полідисперсністю. Друга критична точка, яку ми позначаємо як полідисперсну (П) критичну точку, знаходиться при більших значеннях густини та при нижчих значеннях температури. Така ситуація спостерігається для обох досліджуваних типів полідисперсності. Із збільшенням полідисперсності, обидві, ГР та П, критичні точки рухаються одна до одної і, при певному граничному значенні полідисперсності вони зливаються в одну точку. При більшому значенні полідисперсності від цього граничного значення не існує критичних точок. З подальшим збільшенням полідисперсності і при нижчих температурах ми очікуємо, що двофазне співіснування стане нестабільним і

з'явиться область трифазного співіснування. Для досліджуваних тут відносно високих значень полідисперсності ми спостерігаємо досить незвичайну форму для кривих хмари та тіні. Для обох типів полідисперсності вони представлені замкненими кривими еліпсоїдальної і  $\Delta$ -подібної форми для кривих тіні, та замкненими кривими лінійної форми для кривих хмари. В останньому випадку рідинна та газова гілки кривих хмари майже збігаються для великих значень полідисперсності.

**В другій частині третього розділу** досліджується фазова поведінка полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави. Вибір такої моделі зумовлений тим, що для потенціалу Юкави можна застосувати ВТН і ССН, яке є досить точним. І в такий спосіб оцінити передбачення ТТЗ, зокрема ВТН. Тут ми також вибрали логарифмічний розподіл для функції розподілу сортів в материнській фазі. Для даної моделі ми розглядаємо полідисперсність тільки по силі взаємодії парного потенціалу. Фазова поведінка даної моделі є подібна до поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Морзе, тобто при збільшенні полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються. При певному граничному значенні полідисперсності вони зливаються. Вище цього граничного значення немає критичних точок, а “рідинна” і “газова” вітки кривих хмари майже збігаються. При подальшому зростанні полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і, врешті-решт, остаточно зникають. Це є ознакою можливості появи трифазної рівноваги, яка детально досліджена та описана в тексті дисертації.

**Четвертий** розділ присв'ячений дослідженню фазової поведінки полідисперсних колоїдних та полімерних систем в пористому середовищі.

**В першій частині четвертого розділу** досліджено дво- та трифазну поведінку колоїдної системи, яка представлена полідисперсним плином твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави в твердосферній матриці. Для функції розподілу сортів материнської фази використано також логарифмічний розподіл. Розглядається модель з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії парного потенціалу. Матриця характеризується стаціонарними твердосферними перешкодами. Для опису термодинамічних властивостей використано поєднання ВТН та ТМЧ. Важливою перевагою теорій, заснованих на підході ТМЧ, є можливість простого

аналітичного опису для термодинамічних властивостей відповідної базисної системи твердих сфер, яка використовується в ТТЗ, зокрема у ВТН.

Розраховано фазові діаграми при різних значеннях індекса полідисперсності ( $I$ ) і при різних характеристиках пористого середовища (густини матриці  $\rho_0^*$  та розмірів частинок матриці  $\sigma_0$ ). Для того, щоб показати як пористе середовище впливає на фазову поведінку, отримано фазові діаграми для чотирьох різних значень густини матриці ( $\rho_0^* = 0, 0.046, 0.15, 0.3$ ) при відносно високому ступені полідисперсності  $I = 1.024$ . Представлено критичні бінодалі та криві хмари та тіні. При такому значенні полідисперсності можна побачити появу двох критичних точок з гілками “газ” та “рідина” кривих хмари, які розташовані близько одна до одної. Із зростанням густини матриці, тобто  $\rho_0^* = 0.046$  і  $\rho_0^* = 0.15$ , дві критичні точки, як ГР, так і П, і криві “хмара-тінь” рухаються одна до одної, і при певному значенні густини матриці вони зливаються. Для більших значень густини матриці немає критичних точок, і при нижчих температурах система розділяється на три співіснуючі фази. Співіснуюча гілка нової фази розташована при низьких значеннях густини. Така поведінка полідисперсного плинину є дуже подібна до тієї, що спостерігається за відсутності пористого середовища, і була досліджена в третьому розділі дисертації. Варто згадати, що за відсутності пористого середовища такий ефект був спричинений зростанням ступеня полідисперсності. Таким чином, наявність матриці діє в подібний спосіб, як і зростання полідисперсності.

Також розраховано функції розподілу трьох співіснуючих фаз на кривих трифазного співіснування для полідисперсного плинину твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави в непорядкованому пористому середовищі при різних температурах. Початковий логарифмічний розподіл материнської фази,  $f^{(0)}(\xi)$ , фракціонує на три дочірні фази, причому ступінь фракціонування залежить від температури, і ці три дочірні розподіли,  $f^{(1)}(\xi)$ ,  $f^{(2)}(\xi)$  та  $f^{(3)}(\xi)$  міняються із зміною температури вздовж кривої співіснування. Частилки з більшими значеннями  $\xi$  (сильно взаємодіючі частинки) фракціонують в високогустинну (рідинну) фазу, а частинки з меншими значеннями  $\xi$  (слабо взаємодіючі частинки) фракціонують в низькогустинну (газову фазу). При зниженні температури всі розподіли стають



вужчими, а їх максимуми зростають.

**В другій частині четвертого** розділу досліджено фазову поведінку і ефекти фракціонування між фазами полідисперсної полімерної системи. Розглядається полідисперсний плин, який складається з ланцюгових молекул, взаємодія між мономерами яких описується потенціалом квадратної потенціальної ями, в матриці з твердосферними перешкодами. Для перевірки точності теоретичних передбачень для базисної системи, яка представлена монодисперсною рідиною твердих сфер, міжчастинкова взаємодія яких описується потенціалом квадратної ями, порівнюються теоретичні фазові діаграми в об'ємі та у пористому середовищі з даними комп'ютерного моделювання, які були отримані за допомогою методів Монте Карло для об'ємного випадку та у пористому середовищі. В загальному, узгодження між теорією та результатами комп'ютерного моделювання є добрим для системи в об'ємі та трохи менш точними є результати теорії в пористому середовищі. Це зменшення точності для фазових діаграм обумовлене дещо менш точними передбаченнями для структурних та термодинамічних властивостей базисної твердосферної рідини в матриці. Далі було розраховано фазові діаграми для полідисперсної рідини ланцюгових молекул в матриці. Також здійснено порівняння фазових діаграм для монодисперсної рідини ланцюгових молекул з довжинами ланцюгів  $m_0 = 4$ ,  $m_0 = 8$  та  $m_0 = 16$  в об'ємі, отриманих за допомогою запропонованої теорії і методу комп'ютерного моделювання Монте Карло. Загалом теоретичні результати добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання. Для системи в об'ємі зростання індексу полідисперсності від  $I = 1$  до  $I = 8.1$  зсуває критичну точку до вищої температури і трохи нижчої густини мономерів (чи меншої упаковки). Система із однаковими ступенями полідисперсності ( $I = 8.1$ ), але в пористому середовищі з упаковками матриці  $\eta_0 = 0.1$  та  $\eta_0 = 0.2$ , має істотно меншу область співіснування, а критична точка прямує до нижчих значень температури і упаковки при зростанні упаковки матриці. Зменшення відношення розмірів частинок рідини та матриці від  $\tau = 1$  до  $\tau = 2/3$  і, тим більше, до  $\tau = 1/2$  (чи збільшення розмірів частинок матриці) для  $\eta_0 = 0.1$  робить ці ефекти ще більш вираженими, тобто відповідні фазові діаграми зсуну-

ті до області ще нижчих температур та менших упаковок рідини. Таким чином, фазова поведінка розглядуваної моделі визначається конкуренцією між ефектами полідисперсності та ефектами пористого середовища, тобто полідисперсність збільшує область фазового співіснування, а пористе середовище призводить її до зменшення. Порівняння фазових діаграм для моделей з різними значеннями середньої довжини ланцюга показує, що полідисперсність має тенденцію домінувати при більших значеннях  $m_0$ , тобто збільшення  $m_0$  зумовлює їх зсув в напрямку вищих температур та трох нижчих густин.

### Наукова новизна одержаних результатів.

1. Показано, що двосортна суміш частинок з сферично-симетричною взаємодією може мати фазове співіснування типу рідина-рідина з замкнутою фазовою діаграмою, яка має верхню та нижню критичні точки змішування. На додаток до вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей виявлено нову фазову діаграму, яка характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодалями газ-рідина.
2. ТТЗ-БХ2 узагальнена та використана для дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з притягальною взаємодією типу Морзе в широкій області значень полідисперсності.
3. В рамках ВТН та ССН проведено дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави **при високих** значеннях полідисперсності.
4. Показано, що при великих значеннях полідисперсності криві хмари та тіні утворюють замкнуті петлі. При цьому підтверджені припущення, отримані на основі якісного підходу ван дер Ваальса про існування другої критичної точки фазової діаграми типу газ-рідина, зумовленої полідисперсністю, та появу третьої фази при подальшому збільшенні полідисперсності.
5. Запропоновано оригінальний метод аналітичного розрахунку радіальної функції розподілу рідини твердих сфер в твердосферній матриці.
6. Вперше проведено дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші

твердих сфер з взаємодією Юкави, яка обмежена неупорядкованим пористим середовищем.

7. Вперше проведено дослідження фазової поведінки суміші полідисперсних по довжині полімерів, представлених твердосферними ланцюговими молекулами з додатковою притягальною взаємодією типу квадратної ями, які обмежені неупорядкованим пористим середовищем.
8. Показано, що для полідисперсної суміші в неупорядкованому пористому середовищі при відносно великій полідисперсності також, як і в об'ємі, існує друга критична точка, яка зумовлена полідисперсністю. Також показано, що пористе середовище при середніх полідисперсностях конкурує, а при великих — підсилює ефект полідисперсності, тобто при збільшенні густини матриці (та відношення розмірів частинок матриці до розмірів частинок рідини) при сталій великій полідисперсності в області нижчих температур з'являється трифазне співіснування.

**Практичне значення отриманих результатів.** Дана робота є важливою з точки зору забезпечення і поглиблення розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки та ефектів фракціонування між фазами широкого кола полідисперсних колоїдних та полімерних систем в об'ємі та у пористому середовищі. Це є важливим при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій в промисловості, медицині та інженерії. Відсутність простого аналітичного опису для рідин в пористому середовищі обмежує прогрес в розвитку теорій збурень, зокрема для полідисперсних рідин. Тому вважається, що за допомогою запропонованих в роботі схем та підходів можна подолати ці обмеження. Використаний в роботі формалізм можна поширити на опис фазової поведінки та ефектів фракціонування реальних систем, наприклад полідисперсних полімерних рідин (зокрема і асоціативних) в різних розчинниках, а також при розгляді поверхневих та міжфазних явищ, таких як адсорбція чи капілярна конденсація.

**Особистий внесок здобувача.** Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи проф. Ю. В. Калюжний. Усі викладені в дисертації

результати автор отримав самостійно або при своїй безпосередній участі. Зокрема, усі чисельні результати та фазові діаграми, що представлені в роботі, отримані автором самостійно. З робіт інших авторів були запозичені всі результати комп'ютерного моделювання. Все програмне забезпечення, що було використане для проведених автором розрахунків, розроблене спільно з науковим керівником роботи проф. Ю. В. Калюжним. Обговорення результатів, формулювання висновків та написання наукових публікацій проведені спільно з науковим керівником проф. Ю. В. Калюжним.

У роботах, що виконані із співавторами здобувачу належить:

- Проведення чисельних розрахунків та графічне зображення фазових діаграм в роботах [1,2,3,4,5].
- Виведення аналітичних виразів для термодинамічних властивостей (вільної енергії, хімічного потенціалу та тиску) для симетричної бінарної суміші з взаємодією Юкави і з додатковою сферично-симетричною асоціативною взаємодією в рамках термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил в роботі [1].
- Узагальнення на полідисперсний випадок аналітичного виразу для вільної енергії, що враховує другий порядок ТТЗ Баркера-Хендерсона (або наближення макроскопічної стисливості), виведення аналітичних виразів для термодинамічних властивостей для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Морзе в рамках ТТЗ-БХ2 в роботі [2].
- Виведення аналітичних виразів для умов трифазної рівноваги в роботі [3].
- Виведення аналітичних виразів для ефективної упаковки твердосферної рідини в твердосферній матриці в роботах [4,5] та термодинамічних властивостей для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі в рамках ВТН в роботі [4].
- Виведення аналітичних виразів для радіальної функції розподілу і термодинамічних властивостей рідини твердих сфер з взаємодією квадратної ями в твердосферній матриці в рамках ТТЗ-БХ2 та термодинамічних властиво-

стей полідисперсної по довжині суміші ланцюгових молекул з взаємодією квадратної ями в неупорядкованому пористому середовищі в рамках ТТЗ Вертхайма для асоціативних рідин в роботі [5].

**Апробація роботи** здійснена під час доповідей і обговорення основних результатів на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Ці результати також доповідались, обговорювались та опубліковані у матеріалах таких конференцій: II, III, IV and VI Young Scientists Conferences "Modern Problems of Theoretical Physics (Kyiv, Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 22-24.12.2010, 21-23.12.2011, 23-26.10.2012 and 25-27.11.2014); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2011 (Львів, 18-20 травня 2011 р.); 11-та, 12-та, 13-та, 14-та, 15-та і 17-та Всеукраїнські школи-семінари та Конкурси молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, (Львів, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, 1-3.06.2011, 30.05-1.06.2012, 5-7.06.2013, 4-6.06.2014, 4-5.06.2015 та 8-9.06.2017); The 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends Applications, (Lviv, July 3-6, 2012); Ulam Computer Simulations Workshop "Challenges and Opportunities in Molecular Simulations (Lviv, June 21-24, 2017).

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковано у 5 статтях у фахових реферованих журналах [1-5] та 13 матеріалах конференцій [6-18], які приведені в додатку [Д](#).

**Подяки.** Висловлюю щире подяку моєму науковому керівнику професору Юрію Калюжному за плідні обговорення, підтримку та цінні настанови. Важливими для мене були поради члена-кореспондента НАН України Мирослава Головка. Вважаю приємним обов'язком подякувати члену-кореспонденту НАН України Юрію Головачу, професору Володимирі Ткачуку та професору Андрію Ровенчаку за підтримку, настанови та доброзичливість. Подяка також належить моїй сестрі Марті Гвоздь. Велике всім дякую.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Сучасні методи теоретичного опису полідисперсних систем базуються на припущенні, згідно якого їх можна розглядати як суміші з безмежним числом компонент, де кожна компонента характеризується неперервним індексом (атрибутом полідисперсності)  $\xi$  [1]. Ці сорти представляються функцією розподілу  $f(\xi)$ , причому  $f(\xi)d\xi$  — фракція (частка) частинок зі значенням атрибуту полідисперсності  $\xi$  в діапазоні  $[\xi, \xi + d\xi]$ . В загальному випадку  $\xi$  є набір змінних, по яких система є полідисперсна. Наприклад, якщо система є полідисперсною по енергії  $\epsilon$ , по розміру  $\sigma$  і по заряду  $q$ , то  $\xi$  буде  $\xi = (\epsilon, \sigma, q)$ . Для опису полідисперсності в колоїдних і полімерних сумішах найчастіше використовують логарифмічний розподіл [2, 3]

$$f^{(LN)}(\xi) = \frac{I}{\sqrt{2\pi \ln I}} \exp \left\{ -\frac{\ln^2[I^{3/2}\xi]}{2 \ln I} \right\}, \quad (1.1)$$

та розподіл Шульца

$$f^{(SZ)}(\xi) = \frac{1}{\alpha!} (\alpha + 1)^{\alpha+1} \xi^\alpha \exp [-(\alpha + 1)\xi], \quad (1.2)$$

(де  $I = 1 + 1/\alpha$ ), які є узагальненням експериментально спостережуваних розподілів. Для полідисперсної рідини твердих сфер зазвичай, в якості атрибуту, використовується розмір твердої сфери  $\sigma$ , тобто  $\xi = \sigma$ . На рисунку 1.1 зображено логарифмічний розподіл (пунктирна лінія) та розподіл Шульца (суцільна лінія) при двох різних значеннях індекса полідисперсності  $I$ . При меншому значенні  $I = 1.04$  ці розподіли є доволі вузькими, а при більшому значенні  $I = 4/3$  вони стають ширшими. В граничному, монодисперсному випадку ( $I = 1$ ), ці розподіли являють собою дельта-функцію Дірака,  $\delta(\xi - 1)$ . І навпаки, коли  $I$  стає дуже

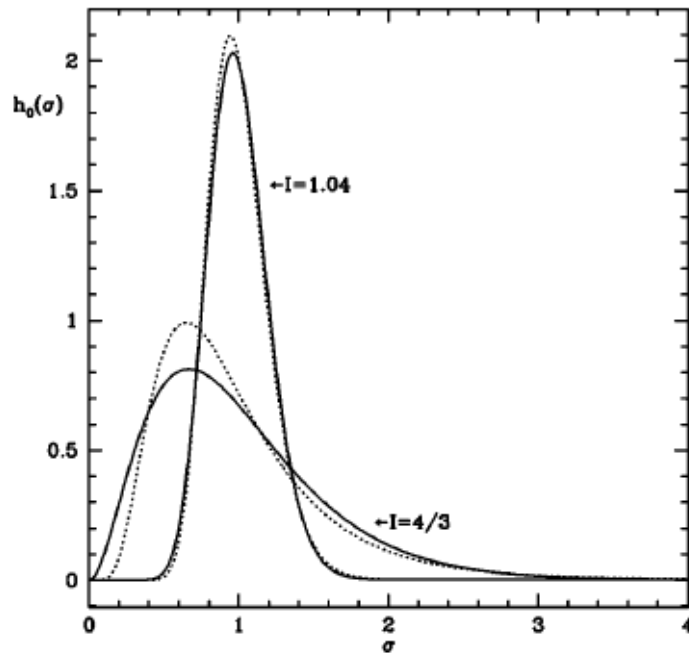


Рис. 1.1. Розподіл Шульца (суцільна лінія) та логарифмічний розподіл (пунктирна лінія) при різних значеннях індекса полідисперсності (рисунок запозичено з [4])

великим ( $I \gg 1$ ), вище записані розподіли стають дуже широкими, збільшуючи при цьому вклад в фазову поведінку частинок з великим значенням  $\xi$ .

Теоретичні дослідження фазової поведінки полідисперсних рідин методами сучасної теорії рідкого стану представляють собою нетривіальний виклик [5]. Основною проблемою для теоретичного опису фазової поведінки полідисперсних сумішей є функціональна залежність вільної енергії Гельмгольца системи  $A$  від функції розподілу  $f(\xi)$ . Як результат, умови фазової рівноваги формулюються як система нескінченної кількості рівнянь, тобто хімічний потенціал  $\mu(\xi)$  для кожного значення неперервного індексу сорту  $\xi$  повинен бути однаковий в кожній співіснуючій фазі. Розв'язати таку систему рівнянь, сформульовану для вільної енергії Гельмгольца довільної форми, практично неможливо. Однією з можливостей подолання цієї перешкоди є звернення до, так званих, моделей з обрізаною вільною енергією (ОВЕ) і їх поєднання з можливістю їх аналітичного опису. Моделі з ОВЕ є наближеними схемами, в яких термодинамічні властивості можуть бути виражені скінченним числом узагальнених моментів функції розподілу  $f(\xi)$ .

Як наслідок, формально нескінченна кількість рівнянь для умов фазової рівноваги може бути представлена системою з скінченним числом нелінійних алгебраїчних рівнянь для цих моментів і розв'язана за допомогою стандартних чисельних методів. Існує велика кількість систем, які можуть бути успішно описані з використанням моделей такого типу.

### 1.1. Фазова поведінка полідисперсної системи на прикладі двокомпонентної суміші

Для того, щоб зрозуміти якісні особливості і ввести поняття, які використовуються при описі фазової поведінки полідисперсних систем, корисно, в першу чергу, розглянути бідисперсну (чи двокомпонентну) систему, яка містить частинки тільки двох сортів з густинами  $\rho_1$  і  $\rho_2$ . Для такої системи все-таки ще можна графічно зобразити повну фазову діаграму, і в змінних  $\rho_1 - \rho_2 - T$  це буде якась поверхня, яка обмежує область фазового співіснування і схематично зображена на рисунку 1.2 (верхня панель) [5, 6]. В монодисперсному випадку,  $\rho_2 = 0$  (чи  $\rho_1 = 0$ ), буде фазова діаграма типу газ-рідина в змінних  $\rho_1 - T$  (чи  $\rho_2 - T$ ). Якщо  $\rho_1 \neq 0$  і  $\rho_2 \neq 0$  (в даному випадку  $\rho_1 = \rho_2$ , рис. 1.2), то вертикальна площина відповідає системі на, так званій, "лінії розведення", для якої композиція (або відношення густин компонент чи фракцій) є сталою, але загальна густина може змінюватися. Припустимо, що загальні густини частинок двох сортів є  $\rho_1^{(0)}$  і  $\rho_2^{(0)}$  ( $\rho^{(0)}$  тут позначає материнську фазу). Над поверхнею немає фазового співіснування, тобто при високих температурах і даній композиції системи буде лише одна фаза. При зниженні температури відбувається фазове розділення, і перша температура, коли це трапляється визначає, так звану, "точку хмари", яка буде лежати на лінії розведення (точки А і В на рис. 1.2). В цій точці материнська фаза співіснує з нескінченно малою кількістю нової фази, яка називається фазою "тіні" (точки А' і В'). Під поверхнею (при нижчих температурах), в даному випадку, співіснують дві фази, але фаза В тепер розділяється на дві співіснуючі (не в нескінченно малих кількостях) фази С' і С" (рис. 1.2, нижня права панель). Змінюючи загальну



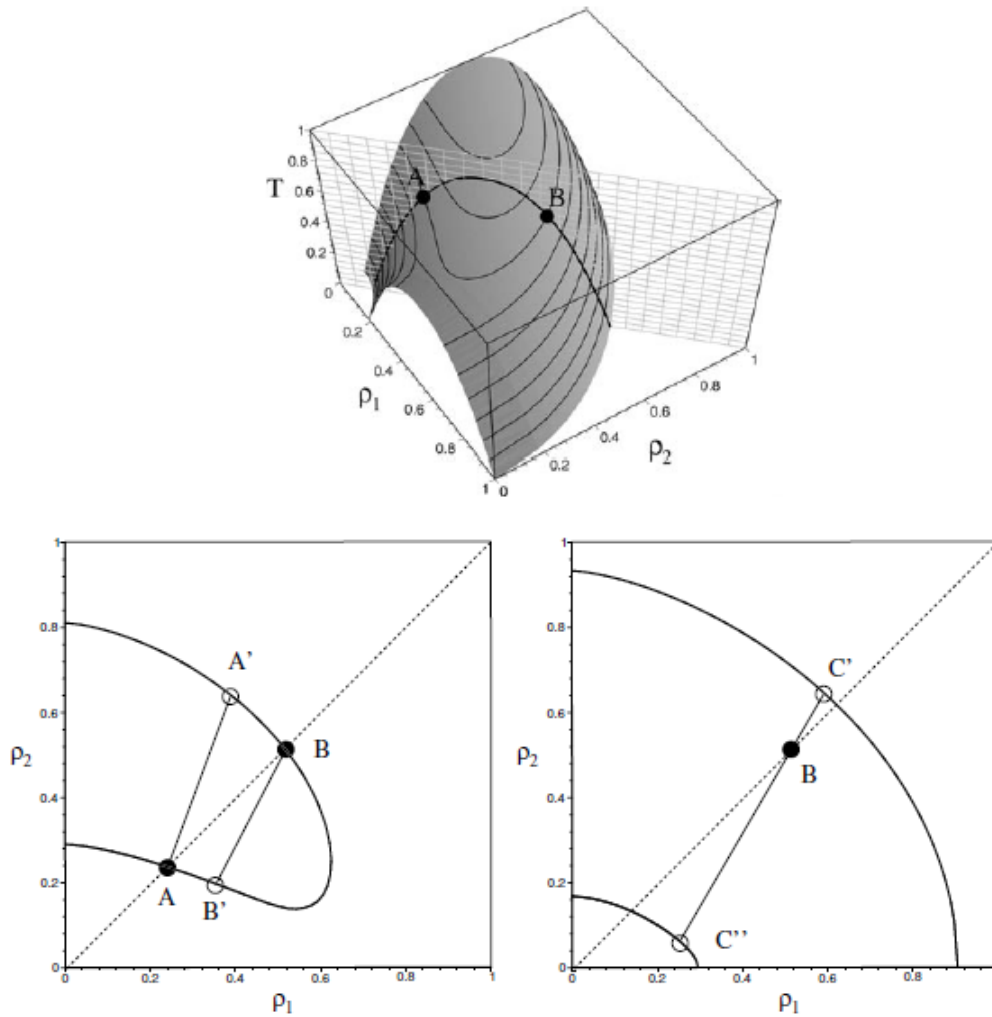


Рис. 1.2. Схематична фазова діаграма для бідисперсної системи (рисунок запозичено з [5]).

густину при сталій композиції (при сталому відношенню густин кожного сорту чи фракцій), фаза  $C'$  також буде співіснувати з нескінченно малою кількістю нової фази. Цю процедуру пошуку початку фазового співіснування можна повторювати для різних температур, змінюючи загальну материнську густину  $\rho_1^{(0)} + \rho_2^{(0)}$  при сталій композиції  $\rho_1^{(0)}/\rho_2^{(0)}$  (в полідисперсному випадку при сталому розподілі). Зображенням точок хмари і тіні відносно загальної материнської густини для серії таких розведень отримуються криві хмари та тіні. В монодисперсному випадку ці дві криві співпадають, а на їхньому максимумі міститься критична точка. В бідисперсній (і в полідисперсній) системі криві хмари та тіні є різними, а критична точка знаходиться на перетині цих кривих.

## 1.2. Попередні дослідження фазової поведінки полідисперсних систем в об'ємі

Протягом останніх трьох десятиліть для дослідження фазової поведінки полідисперсних колоїдних, полімерних та рідкокристалічних систем використовувалися різні теоретичні схеми [4, 5, 7–27]. Зокрема для колоїдних та полімерних сумішей застосовувалися теорія ван дер Ваальса, теорії збурень, теорія інтегральних рівнянь та різні методи комп'ютерного моделювання. Рідкокристалічні системи досліджувалися в рамках теорій Онзагера, Званзіга, Майєра-Заупе, і також за допомогою методів комп'ютерного моделювання.

### 1.2.1. Дослідження фазової поведінки в полідисперсних колоїдних системах в рамках теорії ван дер Ваальса

Більшість ранніх досліджень полідисперсних колоїдних систем були проведені на якісному рівні опису ван дер Ваальса [4, 5, 7, 8, 10, 14, 19, 28–30]. Теорія ван дер Ваальса є найпростішою моделлю для опису фазових переходів типу газ—рідина. Згідно теорії ван дер Ваальса, вільна енергія Гельмгольца ( $A$ ) на одиницю об'єму ( $V$ ) для сферичних колоїдних частинок з атрибутом полідисперсності ( $\xi$ ) буде

$$\frac{\beta A}{V} = \int d\xi \rho(\xi) \{ \ln[\Lambda^3(\xi) \rho(\xi)] - 1 \} - \int d\xi \rho(\xi) \{ \ln[1 - \int d\xi' \rho(\xi') b(\xi')] \} - \frac{\beta}{2} \int \int d\xi d\xi' \rho(\xi) \rho(\xi') a(\xi, \xi'), \quad (1.3)$$

де  $\beta = 1/(k_B T)$  ( $k_B$  стала Больцмана,  $T$  температура),  $\rho(\xi)$  — густина частинок сорту  $\xi$ ,  $\Lambda(\xi)$  — довжина теплової хвилі де Бройля частинок сорту  $\xi$ . Перший доданок в співвідношенні (1.3) враховує вклад ідеального газу, другий доданок описує сильну відштовхувальну короткосяжну взаємодію між частинками (представляється взаємодією виключених об'ємів, параметр  $b(\xi)$  пропорційний до об'єму однієї частинки), а третій доданок враховує далекосяжну притягальну взаємодію між

частинками (параметр  $a(\xi, \xi')$  є пропорційний до енергії взаємодії між виключеними об'ємами).

В роботах [4, 10, 14, 19] було досліджено фазову поведінку газ-рідина для полідисперсних систем з полідисперсністю як по розмірах частинок [4, 10, 14, 19], так і по енергії взаємодії [4]. Зокрема було отримано фазові діаграми для бінодалей, кривих хмари та тіні, а також функції розподілу за сортами в дочірніх фазах. Для задання полідисперсності в материнській фазі використовувалися розподіл Шульца [4, 10, 14, 19] та логарифмічний розподіл [4]. Варто зазначити, що всі ці дослідження були проведені на якісному рівні для систем з малими і середніми значеннями полідисперсності. Проте, важливо виділити роботу [7], в якій, в рамках теорії ван дер Ваальса, було досліджено фазову поведінку полідисперсної рідини з полідисперсністю по енергії взаємодії між частинками при відносно великих значеннях полідисперсності. В цьому дослідженні було показано, що в полідисперсній системі при відносно великих значеннях полідисперсності існують дві критичні точки: одна є наслідком звичайного фазового переходу газ-рідина, а друга — спричинена полідисперсністю. При збільшенні полідисперсності ці дві критичні точки зближуються одна до одної, і при якомусь граничному значенні полідисперсності вони зливаються в одну точку. Вище цього граничного значення полідисперсності ці злиті критичні точки зникають, а в області нижчих температур з'являється трифазне співіснування.

Також варто відзначити, що з використанням теорії функціоналу густини, в рамках теорії ван дер Ваальса, було досліджено міжфазні властивості полідисперсних неоднорідних рідин [8, 28–30]. Зокрема, поверхневий натяг, адсорбційні властивості та явище сегрегації.

Хоча такий опис є досить успішний в наданні якісних передбачень для фазової поведінки полідисперсних сумішей, проте він не здатний забезпечити кількісно точні результати. Для кількісних передбачень потрібні більш складні методи, які будуть обговорені в частині 1.2.3 даного підрозділу.

### 1.2.2. Дослідження фазової поведінки в полідисперсних рідкокристалічних системах в рамках теорій Онзагера та Майєра-Заупе

Останнім часом багато уваги приділяється синтезу та дослідженню наноматеріалів. Завдяки великому потенціалу і широкому застосуванню, зокрема в біології, біомедицині, нанотехнологіях, каталізі, тому більшість зусиль спрямовано на такі об'єкти як наностержні золота [31–34], вуглецеві нанотрубки в колоїдному та полімерному середовищах [35–42]. Такі системи є рідкокристалічними. Полідисперсність має значний вплив на фазову поведінку таких систем [5, 43–45].

Моделі рідких кристалів представляються частинками несферичної форми, зокрема еліпсоїдами, сфероциліндрами, стержнями, дисками, жорсткими ланцюговими молекулами. Рідкі кристали — це речовини, що мають проміжні фази між кристалом і рідким станом. В ізотропній рідкій фазі молекули є орієнтаційно та просторово невпорядкованими. Нематична фаза характеризується одним ступенем орієнтаційного впорядкування з молекулами, які напрямлені вздовж певного напрямку (директора). Сметична фаза також орієнтаційно впорядкована, але молекули володіють додатковим ступенем просторового впорядкування і впорядковуються переважно шарами. Холестерична фаза є подібною до нематичної, але тут нематичний директор представлений періодичним поворотом вздовж перпендикулярної гвинтової осі. Молекули твердої фази мають дальнє просторове та орієнтаційне впорядкування. Для теоретичного опису рідких кристалів є три основні терії: теорія Майєра-Заупе, Онзагера [46] та Званзіга (спрощена модель Онзагера).

#### 1.2.2.1. Теорія Онзагера

Найбільш поширеною є теорія Онзагера [46], згідно якої рідкокристалічні частинки розглядаються, як тонкі і нескінченно довгі сфероциліндри (по відношенню до діаметра). Теорія Онзагера для суміші жорстких нескінченно довгих сфероциліндрів (стержнів) базується на віріальному розкладі по загальній густині

ні частинок. Головним припущенням цієї теорії є те, що для такої системи тонких довгих стержнів і в області густин ізотропно-нематичного фазового переходу, цей віріальний розклад обривається після першого нетривіального (другого віріального) внеску. В рамках теорії Онзагера, вільна енергія Гельмгольца для полідисперсної (як по довжині  $L$ , так і по діаметру  $D$ ) суміші жорстких нескінченно довгих сфероциліндрів (стержнів) буде мати вигляд [5, 43–45]:

$$\begin{aligned} \frac{\beta A}{V} = & \int d\xi \int d\Omega \rho(\xi, \Omega) \{ \ln[\Lambda^3(\xi)\rho(\xi, \Omega)] - 1 \} \\ & + \frac{1}{2} \int d\xi \int d\Omega \rho(\xi, \Omega) \int d\xi' \int d\Omega' \rho(\xi', \Omega') V_{excl}(\xi, \xi', \Omega, \Omega'), \end{aligned} \quad (1.4)$$

де  $V_{excl}(\xi, \xi', \Omega, \Omega')$  — виключений об'єм між парою частинок з атрибутами полідисперсності  $\xi$  і  $\xi'$  та орієнтаціями  $\Omega$  і  $\Omega'$ . Варто зазначити, що густина частинок кожного сорту, який задається неперервною змінною  $\xi$  також залежить і від орієнтацій частинок кожного сорту  $\Omega$ , тобто  $\rho(\xi, \Omega) = \rho f(\xi)\Psi(\xi, \Omega)$ , де  $\Psi(\xi, \Omega)$  є імовірність знаходження частинки сорту  $\xi$  в орієнтації  $\Omega$ , яка нормована на одиницю. Оскільки для даної густини  $\rho(\xi, \Omega)$  вільна енергія (1.4) повинна мати мінімум, то функцію розподілу по орієнтаціях  $\Psi(\xi, \Omega)$  знаходять з умов мінімуму вільної енергії (у випадку полідисперсної системи для кожного сорту  $\xi$ ). Існує два різні шляхи, щоб отримати цей мінімум.

1) Потрібно вибрати нормовану пробну функцію з одним чи більше варіаційними параметрами, тоді порахувати вільну енергію як функцію від цих параметрів, аж тоді мінімізувати вільну енергію по цих варіаційних параметрах. В більшості теоретичних досліджень рідкокристалічних систем для розподілу частинок по орієнтаціях використовувалися пробні функції Онзагера [46] та Гауса [43].

2) Вільна енергія (1.4) розглядається як функціонал від  $\Psi(\xi, \Omega)$ , тоді вводяться множники Лагранжа і береться до уваги умова нормування і аж тоді формально здійснюється мінімізація. Після мінімізації рівняння (1.4) по  $\Psi(\xi, \Omega)$  для кожного  $\xi$ , отримується система нескінченної кількості нелінійних (через присутність логарифмічних доданків) інтегральних рівнянь. Для граничного моно-

дисперсного випадку така система буде складатися з одного рівняння, яке можна розв'язати чисельно ітераційним методом [47]. Проте у випадку полідисперсної системи таку схему застосувати практично неможливо, тому тут ідуть іншим шляхом. Якщо орієнтації  $\Omega$  параметризовані в термінах кута  $\theta$  між несферичною частинкою і нематичною віссю азимутального кута  $\varphi$ , тоді розподіл густини не залежить від  $\varphi$ , і в (1.4) можна здійснити інтегрування по  $\varphi$  і  $\varphi'$ . Таким чином вільна енергія буде залежати тільки від  $\theta$ , а виключений об'єм від функції розподілу  $\Psi(\xi, \theta)$ , і її логарифм можна розкласти за поліномами Лежандра [48–50]. В такому наближенні вільна енергія системи буде належати до моделей з обрізаною вільною енергією і буде виражатися через скінченну кількість моментів. Тепер таку задачу можна розв'язати стандартними чисельними методами.

Розрахунок фазових діаграм, навіть для найпростішого двофазного співіснування, є складним завданням через подвійну функціональну залежність вільної енергії (1.4) від функції розподілу по сортах  $f(\xi)$  і від функції розподілу по орієнтаціях  $\Psi(\xi, \Omega)$ . Тому необхідні деякі припущення. Перші роботи, в яких досліджувалася фазова поведінка полідисперсних сумішей рідкокристаличних частинок в рамках теорії Онзагера були здійснені при малих полідисперсностях ( $I \rightarrow 1$  чи  $\alpha \rightarrow \infty$ ), тобто при дуже вузькому розподілі по сортах [44, 51]. В обидвох роботах досліджувався ізотропно-нематичний фазовий перехід суміші полідисперсних по довжині жорстких стержнів. Зокрема було отримано співвідношення густини ізотропно-нематичного переходу та значення тиску в точках хмари та тіні. Для орієнтаційної функції розподілу Слукін [44] використав пробну функцію Гауса, яка була запропонована в [43], і використовуючи коефіцієнт полідисперсності  $I$ , як параметр збурення, отримав співвідношення густини, параметр порядку і фракціонування довших стержнів в нематичну фазу в термінах цього коефіцієнта [44]. Чен [51] розробив теорію збурень другого порядку для розподілу по сортах, але вона коректна тільки для дуже малих полідисперсностей. Пізніше, в рамках теорії Онзагера, були розроблені схеми для дослідження фазової поведінки такої ж моделі полідисперсних по довжині жорстких стержнів [52–56] і полідисперсних по товщині жорстких дисків [56, 57] при довільних значеннях полідисперсності.

Зокрема, Сперанза та Солліх запропонували, так звану, "спрощену" теорію Онзагера [52, 53], згідно якої виключений об'єм  $V_{excl}(\xi, \xi', \Omega, \Omega')$  розкладається за поліномами Лежандра і, для того, щоб вільна енергія належала до класу моделей з обрізаною вільною енергією, такий розклад обривається після другого полінома. В рамках такого наближення вільна енергія виражається всього через два моменти, що дає змогу отримати і розв'язати скінченну систему рівнянь для фазового співіснування. В роботах [55–57] було використано пробну функцію Гауса [43]. У всіх цих роботах досліджувалася ізотропно-нематична фазова поведінка [52–57]. Було визначено початок ізотропно-нематичного розділення (отримано криві хмари та тіні), тобто початок переходу від розрідженої ізотропної до густої нематичної фази для жорстких стержнів [52–56], і від густої ізотропної до розрідженої нематичної фази для жорстких дисків [56, 57]. Для задання полідисперсності використовувалися як розподіл Шульца, так і логарифмічний розподіл. Було показано, що коротші стержні [52–56] та товстіші диски [56, 57] фракціонують в ізотропну фазу, а довші стержні і тонші диски — в нематичну. Більше того, вище певного граничного значення полідисперсності спостерігалось трифазне співіснування ізотропна фаза–нематична фаза–нематична фаза [52–57]. Також було показано, що область стабільності трифазної рівноваги не розширюється при дуже великих полідисперсностях і зникає в точці, яка розташована трохи вище від граничного значення полідисперсності [55].

### 1.2.2.2. Теорія Майєра-Заупе

У той час як в моделі ліотропних рідких кристалів (теорія Онзагера), де фазові переходи контролюються в основному зміною густини, то в моделі термотропних рідких кристалів (теорія Майєра-Заупе) [58–60] — зміною температури. Оскільки при термотропних фазових переходах відбувається зміна температури, а не густини, то теорія Майєра-Заупе фактично нехтує зміною загальної густини частинок (припускається однакова густина у всіх фазах). В цьому випадку різні фази відрізняються між собою різними нормованими розподілами  $n(\xi, \Omega)$  по сортах  $\xi$  і по орієнтаціях  $\Omega$ . Вільна енергія для полідисперсної суміші стержнів в



рамках теорії Майєра-Заупе буде [5, 44, 61]:

$$\frac{\beta A}{N} = \int d\xi \int d\Omega n(\xi, \Omega) \{ \ln[\Lambda^3(\xi)n(\xi, \Omega)] - 1 \}$$

$$-\frac{\beta}{2} \int d\xi \int d\Omega \int d\xi' \int d\Omega' n(\xi, \Omega)n(\xi', \Omega')U(\xi, \xi')P_2(\cos \theta)P_2(\cos \theta'), \quad (1.5)$$

де  $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$  є поліном Лежандра другого порядку, а  $\theta$  — кут між стержнем і нематичною віссю. Шкала температурних переходів задається масштабом енергії притягальних взаємодій  $U(\xi, \xi')$ . В монодисперсному випадку, коли всі частинки мають однакові властивості, в рамках теорії Майєра-Заупе, співіснують тільки дві фази, тобто при зменшенні температури спостерігається перехід з ізотропної в нематичну фазу. В полідисперсному випадку функція  $U(\xi, \xi')$  визначає як сила притягання змінюється з властивостями частинки (наприклад з довжиною чи діаметром стержня, енергією взаємодії, зарядом і т. д.). В цьому випадку також буде відокремлення на дві фази, кожна з яких характеризується різними розподілами за властивостями (за довжиною чи енергією) частинок. Таке двофазне співіснування спостерігалось Слукіном [44] для полідисперсних по довжині стержнів при малих полідисперсностях. Це дослідження базувалося на теорії збурень в околі монодисперсного випадку (тобто при дуже вузькому розподілі по сортах), тому така теорія не дозволяє вивчення можливості незмішування нематик-нематик, і відповідно трифазного співіснування, про яке згадувалося в 1.2.2.1. Подібну поведінку спостерігав Семенов [62] для термотропних слабогнучких полімерів з малою полідисперсністю по довжинах ланцюгів.

Пізніше, Солліх [61] розглянув полідисперсну по силі взаємодії систему стержнів при великих полідисперсностях. В цій роботі була використана факторизована функція  $U(\xi, \xi') = \sqrt{u(\xi)u'(\xi')}$ , через що вільна енергія системи належить до класу моделей з "обрізаною вільною енергією". Було показано, що при великих полідисперсностях можуть співіснувати дві чи більше нематичні фази, які на додаток ще співіснують з ізотропною фазою, причому при збільшенні полідисперсності ізотропно-нематична область співіснування різко розширюється [61].



### 1.2.3. Дослідження фазової поведінки в полідисперсних колоїдних та полімерних системах в рамках термодинамічної теорії збурень і теорії інтегральних рівнянь

Впродовж останнього десятиліття досягнуто значного прогресу в описі фазової поведінки газ-рідина в полідисперсних рідинах з використанням сучасних методів теорії рідкого стану, які виходять за рамки простого опису на рівні ван дер Ваальса. Використовувані методи включають теорію інтегральних рівнянь і термодинамічну теорію збурень.

#### 1.2.3.1. Теорія інтегральних рівнянь

Теорія інтегральних рівнянь включає в себе рівняння Орнштейна-Церніке

$$h(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = c(r_{12}; \xi_1, \xi_2) + \rho \int_0^\infty d\xi_3 f(\xi_3) \int d\mathbf{r}_3 c(r_{13}; \xi_1, \xi_3) h(r_{32}; \xi_3, \xi_2), \quad (1.6)$$

та три основні співвідношення замикання, які пов'язують пряму,  $c(r_{12}; \xi_1, \xi_2)$ , та парну,  $h(r_{12}; \xi_1, \xi_2)$  ( $h(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = g(r_{12}; \xi_1, \xi_2) - 1$ , де  $g(r; \xi_1, \xi_2)$ —радіальна функція розподілу), кореляційні функції:

а) середньосферичне наближення

$$\begin{cases} c(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = -\beta U(r_{12}; \xi_1, \xi_2), & r_{12} > \sigma(\xi_1, \xi_2), \\ h(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = -1, & r_{12} \leq \sigma(\xi_1, \xi_2), \end{cases} \quad (1.7)$$

(тут  $U(r_{12}; \xi_1, \xi_2)$  — потенціал міжчастинкової взаємодії),

б) наближення Перкуса-Євіка

$$c(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = g(r_{12}; \xi_1, \xi_2)[1 - \exp(\beta U(r_{12}; \xi_1, \xi_2))], \quad (1.8)$$

с) гіперланцюжкове наближення

$$c(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = h(r_{12}; \xi_1, \xi_2) - \beta U(r_{12}; \xi_1, \xi_2) - \ln(g(r_{12}; \xi_1, \xi_2)), \quad (1.9)$$

Середньосферичне наближення (1.7) було застосоване для дослідження фазової поведінки полідисперсної, як по енергії, так по розмірах, суміші твердих

сфер з взаємодією Юкави [9, 27], а також полідисперсних сумішей заряджених твердих сфер [11, 15, 16]. Наближення Перкуса-Євіка (1.8) використовувалися для вивчення фазової поведінки полідисперсних сумішей липких твердих сфер [17, 18].

### 1.2.3.2. Термодинамічна теорія збурень

Термодинамічна теорія збурень також використовувалась для теоретичного опису фазової поведінки полідисперсних колоїдних та полімерних сумішей. Згідно термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона(БХ) другого порядку [63–66], вільна енергія системи  $A$  буде складатися з трьох доданків

$$\frac{\beta A}{V} = \frac{\beta A_{ref}}{V} + \frac{\beta A_1}{V} + \frac{\beta A_2}{V}, \quad (1.10)$$

Перший доданок  $A_{ref}$  є вільна енергія базисної системи. Для більшості колоїдних і полімерних систем за базисну систему вибирають систему твердих сфер, тобто  $A_{ref} = A_{HS}$  (де  $A_{HS}$  є вільна енергія твёрдосферної рідини). Доданок, який описує перший порядок теорії збурень БХ ще називають високотемпературним наближенням. Для полідисперсної системи він буде мати вигляд:

$$\frac{\beta A_1}{V} = 2\pi\beta \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 U(\xi, \xi'; r) g_{(ref)}(\xi, \xi'; r), \quad (1.11)$$

де  $g_{(ref)}(\xi, \xi'; r)$  є радіальна функція розподілу базисної системи. Для доданку який враховує другий порядок теорії збурень є два наближення:

а) наближення макроскопічної стисливості:

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi\beta^2 \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{ref} [U(\xi, \xi'; r)]^2 g_{(ref)}(\xi, \xi'; r), \quad (1.12)$$

де  $\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{ref} = \kappa^{ref}$  є ізотермічна стисливість базисної системи.

б) наближення локальної стисливості :

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi\beta^2 \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\partial [\rho g_{(ref)}(\xi, \xi'; r)]}{\partial p} \right)_{ref} [U(\xi, \xi'; r)]^2. \quad (1.13)$$

Зокрема, високотемпературне наближення було використане для дослідження фазового співіснування в полідисперсних рідинах твердих сфер, взаємодія яких описується потенціалами Юкави [20, 27] і Морзе [26], а також в полідисперсних сумішах лацюгових молекул (з полідисперсністю по довжині ланцюга) [22, 24] з взаємодією Юкави. В роботі [25] було досліджено фазову поведінку газ-рідина полідисперсної суміші дипольних твердих сфер з полідисперсністю як по розмірах твердих сфер, так і по величині дипольних моментів.

В серії робіт [12, 21, 23, 67, 68] досліджувалася фазова поведінка полідисперсних сумішей "колоїд—полімер". Зокрема в рамках моделі Асакури-Осава і узагальнення тармодинамічної теорії збурень Вертхайма [69–72] було досліджено вплив полідисперсності на фазову поведінку колоїдно-полімерних сумішей з полідисперсністю по довжині ланцюга полімера [12, 67, 68]. Також було розглянуто моделі з полідисперсністю, як полімерної компоненти по довжині ланцюга, так і по діаметру колоїдної частинки [21, 23], яка задавалася бімодальним розподілом.

В згаданих вище роботах було отримано повні фазові діаграми, тобто криві хмари та тіні, бінодалі, а також функції розподілу по сортах в дочірніх фазах. Також в роботах [9, 11, 16, 27] було показано, що математична форма дочірніх функцій розподілу є такою ж, як і математична форма материнського розподілу (логарифмічного, розподілу Шульца і т. д.). Майже всі вище згадані дослідження проводилися при відносно малих чи середніх значеннях полідисперсності, тому в них не спостерігалася поява другої, зумовленої полідисперсністю, критичної точки та трифазного співіснування, які спостерігалися в [7] на рівні опису ван дер Ваальса і про які згадувалося в 1.2.1. Проте, в наших роботах [26, 27], в рамках термодинамічної теорії збурень та середньосферичного наближення було отримано фазові діаграми, на яких при відносно високих значеннях полідисперсності криві хмари та тіні перетинаються двічі і, відповідно, спостерігаються дві критичні точки. А в [27], при нижчих температурах і ще вищих значеннях полідисперсності спостерігається трифазне співіснування.

#### 1.2.4. Методи комп'ютерного моделювання

Оскільки, технічно важко провести комп'ютерне моделювання для полідисперсних систем, то було здійснено дуже мало досліджень [73, 74]. Зокрема, Бейтсом і Френкелем, з використанням комп'ютерного моделювання Монте Карло, було вивчено вплив полідисперсності по довжині для жорстких сфероциліндрів, які вільно обертаються, в границі нескінченного відношення довжини сфероциліндра до його діаметру [73]. Тими ж авторами було досліджено ізотропно-нематичний перехід полідисперсної по діаметру суміші дископодібних частинок, які вільно обертаються і товщина яких прямує до нуля [74]. Було показано, що більші частинки фракціонують в нематичну фазу, а менші — в ізотропну. Таке фракціонування є більш очевидним при збільшенні полідисперсності. Також було отримано співіснуючі густини як функцію від полідисперсності.

Методи комп'ютерного моделювання і теорія функціоналу густини були застосовані для дослідження міжфазних властивостей газ-рідина та явища сегрегації полідисперсних сумішей твердих сфер в об'ємному середовищі [75] і за присутності твердої стінки [76, 77]. Також для дослідження фазової поведінки газ-рідина в полідисперсних рідинах використовувались методи комп'ютерного моделювання. Але через технічні труднощі ці методи були виконані лише для полідисперсних сумішей, взаємодія між частинками яких описувалася потенціалом Леннарда-Джонса [14, 19, 78, 79].

### 1.3. Попередні дослідження фазової поведінки систем в пористому середовищі

Фазова поведінка рідин в пористих середовищах суттєво відрізняється від поведінки, що спостерігається в об'ємному середовищі. Наприклад, в експериментальних дослідженнях показано, що область фазового співіснування газ-рідина для  ${}^4\text{He}^3$  [80],  ${}^3\text{N}_2^4$  [81] і суміші ізобутирної кислоти та води [82], які поміщені в розріджений силікагель є набагато вужча, ніж в об'ємному середовищі, причому критичні точки зміщені в сторону нижчих температур.

Існує широка різноманітність моделей, що використовуються для представлення пористого середовища різних типів. Зокрема, 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 і Гландта [83, 84]. В такій моделі пористе середовище представлено неупорядкованою матрицею сферичних перешкод, яка представлена замороженими в рівноважному стані сферичними частинками. Впродовж кількох останніх десятиліть були проведені теоретичні дослідження та комп'ютерне моделювання фазової поведінки газ-рідина для монодисперсних рідин, які поміщені в твердосферну матрицю, яка представлена випадковими конфігураціями твердих сфер, які заморожені в стані рівноваги [85]. Ці дослідження включають в себе комп'ютерне моделювання методами Монте-Карло — grand canonical Monte Carlo (GCMC) [86–90], Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) [91] для рідин Леннарда-Джонса та grand-canonical transition-matrix Monte Carlo (GC-TMMC) в рідинах з потенціалом квадратної ями [92]. Також були проведені теоретичні дослідження фазової поведінки рідини Леннарда-Джонса з використанням реплічного формалізму Орнштейна-Церніке [83, 93–95] і його двогустинного варіанту [96–98], узагальненого варіанту наближення Ван дер Вальса [99] і теорії збурень Баркера-Хендерсона [100]. В останньому дослідженні, недавно було запропоновано узагальнення теорії масштабної частинки [101–103] для твердосферної рідини в твердосферній матриці [99, 104–106], і було використане для опису відповідної базисної системи. В роботі [106] теорію масштабної частинки було узагальнено для опису термодинамічних властивостей багатокомпонентної рідини твердих сфер в багатокомпонентній твердосферній матриці. Аналогічний опис базисної системи, як і в [100], був застосований для вивчення фазової поведінки сіткоутворюючої рідини [107], полідисперсної по енергії рідини твердих сфер з взаємодією Юкави [108] і полідисперсної по довжині ланцюга рідини ланцюгових молекул [109] з використанням відповідних узагальнень високотемпературного наближення і термодинамічної теорії збурень Вертхайма [69–72]. Зокрема, в нашій роботі [108] було показано, що в полідисперсній суміші

твердих сфер, взаємодія між якими описується потенціалом Юкави, в твердо-сферній матриці при фіксованій полідисперсності і збільшенні густини матриці з'являється трифазне співіснування. Тобто було показано, що пористе середовище істотно посилює ефект фракціонування в полідисперсній системі і впливає на систему подібно до збільшення полідисперсності [7, 26, 27].

## РОЗДІЛ 2

# ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ЗМІШУВАННЯ-НЕЗМІШУВАННЯ З ОБМЕЖЕНОЮ ОБЛАСТЮ СПІВІСНУВАННЯ У ДВОКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ З СФЕРИЧНО-СИМЕТРИЧНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

В рамках термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил проведено дослідження фазової поведінки симетричної бінарної суміші асоціативних частинок з сферично-симетричною взаємодією. Модель представлено бінарною сумішшю юкавівських твердих сфер з додатковою сферично-симетричною асоціативною взаємодією типу прямокутної ями, яка розміщена у середині області твердої сфери і діє тільки між різними сортами. Враховуючи зміну упаковки системи внаслідок асоціації запропоновано узагальнення термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил. На додаток до чотирьох вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей, нам вдалося визначити п'ятий тип, який характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодалями газ-рідина і появою незмішування рідина-рідина у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними температурами змішування.

### 2.1. Вступ

Відповідно правил фаз Гіббса, в бінарній суміші можуть співіснувати одночасно до чотирьох фаз. Це означає, що фазова поведінка бінарної суміші може бути дуже багатою і складною. Систематичне вивчення і класифікація особли-

востей топологій фазових діаграм бінарних систем було здійснено Скотом і ван Кониненбургом більш ніж сорок років тому [110, 111]. Ці дослідження базуються на застосуванні рівняння стану ван дер Ваальса, яке в більшості випадків здатне забезпечити якісно правильний опис фазової поведінки. Більшість подальших досліджень, що зосереджені на вивченні фазової поведінки бінарних симетричних сумішей [112–115], були виконані з використанням кількісно більш точних методів сучасної теорії рідкого стану [116]. Це є суміші з однаковою взаємодією між частинками однакових сортів і різною взаємодією між частинками різних сортів. Фазова поведінка таких сумішей визначається конкуренцією між рівновагою газ-рідина і рівновагою рідина-рідина. Шляхом поєднання теоретичних середньопольових розрахунків і комп'ютерного моделювання Монте Карло, Вайлдінг зі співавторами [112] визначили три типи фазових діаграм для симетричної бінарної суміші твердих сфер з взаємодією квадратної ями. Аналогічні три типи фазових діаграм були виявлені в бінарній симетричній суміші твердих сфер з взаємодією Юкави за допомогою самоузгодженого наближення Орнштейна-Церніке (СУНОЦ) і комп'ютерного моделювання методом Монте Карло [113, 114]. У той же час, за допомогою наближення СУНОЦ було виявлено також фазову діаграму четвертого типу [117]. Зовсім недавно, для вивчення фазової поведінки бінарної суміші асиметричних по розмірах твердих сфер з взаємодією Юкави, було застосовано термодинамічну теорію збурень першого порядку [115].

У дослідженні, яке представлено в даному розділі, увага зосереджена на вивченні фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави і, крім того, з додатковою сферично-симетричною асоціативною взаємодією, яка описується квадратною потенціальною ямою, що зосереджена всередині твердосферної області. Ця додаткова взаємодія діє тільки між частинками різних сортів. Твердосферна версія моделі була розвинена та вивчена Каммінгсом із Стеллом [118] та Калюжним [119]. Оригінально ця версія моделі була використана як проста модель гамільтоніана хімічної реакції [118]. З іншого боку, модель такого типу можна розглядати, як огрублену версію моделі для стерично чи зарядово стабілізованих колоїдних дисперсій, розчинів білків, зіркових полімерних рідин, тощо [120–122].



Ефективна взаємодія між макрочастинками таких систем має притягальну потенціальну яму на коротких відстанях та відштовхувальний потенціальний горб на середніх відстанях. Фазові діаграми, що включають двофазні діаграми газ-рідина та рідина-рідина і трифазні діаграми газ-незмішувана рідина, були розраховані за допомогою термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил [123–125].

Подібна фазова поведінка, яка розглядається в даному розділі, вивчалася раніше Джексоном [126]. Його модель була представлена бінарною сумішшю твердих сфер з притягальною взаємодією типу середнього поля, яка діє тільки між частинками однакового сорту, та орієнтраційно залежною асоціативною взаємодією, яка діє між частинками різних сортів. Асоціативна взаємодія з'являється завдяки сайтам, які розміщені на поверхні твердих сфер. Ця модель була використана як загальна модель для опису фазової поведінки бінарних сумішей з можливістю утворення водневих зв'язків між частинками різних сортів. Поєднуючи термодинамічну теорію збурень Вертхайма для асоціативних рідин та наближення середнього поля, Джексон зміг показати, що для певного вибору параметрів моделі в системі з'являється фазовий перехід рідина-рідина із замкнутою областю незмішування з верхньою та нижньою критичними температурами. Зроблено висновок, що замкнена область співіснування з'являється внаслідок наявності сильного анізотропного притягання між сайтами.

В даному розділі продемонстровано, що в системі з сферично-симетричною взаємодією також з'являється фазовий перехід рідина-рідина із замкнутою областю незмішування. Цей розділ організований таким чином. В підрозділі 2.2 описана модель, яка розглядається. В підрозділі 2.3 представлено і обговорено деталі термодинамічної теорії збурень типу центральних сил. Наші результати обговорені в підрозділі 2.4, а висновки представлені в 2.5.

## 2.2. Модель

Розглядається симетрична бінарна суміш твердих сфер з взаємодією Юкави, і з додатковою асоціативною взаємодією між частинками різних сортів. Загальний парний потенціал моделі  $U_{ij}(r)$  представлений як сума твердосферного потенціалу Юкави  $U_{ij}^{HSY}(r)$  і асоціативного потенціалу  $U_{ass}(r)$ , тобто:

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{HSY}(r) + (1 - \delta_{ij})U_{ass}(r), \quad (2.1)$$

де нижні індекси  $i, j$  позначають сорти частинок, а  $\delta_{ij}$  є дельта символ Кронекера. В нашій симетричній бінарній системі взаємодія Юкави між частинками одного і того ж сорту є однакою, тобто  $U_{11}^{HSY}(r) = U_{22}^{HSY}(r)$ , а взаємодія між частинками різних сортів регулюється параметром  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ), тобто  $U_{12}^{HSY}(r) = \alpha U_{11}^{HSY}(r)$ . Маємо:

$$U_{ii}^{HSY}(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq d_{ii} \\ -\frac{\epsilon_0 A_{ii}}{r z_n} e^{-z_n(r-d_{ii})} & , r > d_{ii}, \end{cases} \quad (2.2)$$

$$U_{12}^{HSY}(r) = U_{21}^{HSY}(r) = \begin{cases} \infty, & r < L - \omega/2 \\ A_0, & L - \omega/2 < r < d_{12} \\ -\frac{\epsilon_0 A_{12}}{r z_n} e^{-z_n(r-d_{12})}, & r > d_{12}, \end{cases} \quad (2.3)$$

де  $A_{11} = A_{22} = dz_n$ ,  $A_{12} = A_{21} = \alpha A_{11}$ ,  $z_n$  і  $\epsilon_0$  довжина екранування та сила взаємодії потенціалу Юкави, відповідно,  $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ ,  $d_i$  є діаметр твердої сфери сорту  $i$ . Розглядається система твердих сфер однакового розміру, тобто  $d_1 = d_2 = d$ . В (2.1)

$$U_{ass}(r) = \begin{cases} 0 & , r < L - \omega/2 \\ -\epsilon_{ass} - A_0 & , L - \omega/2 < r < L + \omega/2 \\ 0 & , r > L + \omega/2, \end{cases} \quad (2.4)$$

де  $L$  відстань зв'язування,  $\omega$  і  $\epsilon_{ass}$  є ширина і глибина потенціалу прямокутної ями, відповідно. Надалі твердосферний потенціал Юкави (2.2) і (2.3) розглядається в границі  $A_0 \rightarrow \infty$ , а асоціативний потенціал (2.4) — в границі липкої взаємодії за умови, що другий віріальний коефіцієнт залишається незмінним. В цій границі функція Майєра для асоціативного потенціалу  $f_{ass}(r) = \exp[-\beta U_{ass}(r)] - 1$

замінюється на дельта=функцію Дірака, тобто  $e_{12}^{(HSY)}(r)f_{ass}(r) \rightarrow B\delta(r - L)$ , де  $e_{12}^{(HSY)}(r) = \exp[-\beta U_{12}^{(HSY)}(r)]$  і

$$B = L^{-2} \int r^2 e_{12}^{(HSY)}(r) f_{ass}(r) dr. \quad (2.5)$$

Типи кластерів, які утворюються в системі завдяки асоціації залежать від значення довжини зв'язування  $L$  [119, 123]. Для значень відстані  $L$  в інтервалі  $(0, d/2)$  в системі можуть утворюватися тільки димери. Коли  $d/2 < L < \sqrt{3}d$ , то можливим є утворення ланцюгів. Подальше зростання  $L$  призводить до зростання максимального числа частинок типу 1 (чи 2), які можуть одночасно асоціювати з частинками типу 2 (чи 1), і виникає можливість утворення розгалужених ланцюгів.

Суміш характеризується температурою  $T$  (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , де  $k_B$  є стала Больцмана), загальною густиною  $\rho$ , і фракцією  $x$  сорту 1 ( $x = x_1$ ); густини компонент визначаються як  $\rho_1 = x\rho$  and  $\rho_2 = (1 - x)\rho$ . В подальшому вводяться приведені безрозмірні величини,  $\rho^* = \rho d^3$ ,  $T^* = k_B T / \epsilon_0$  та  $\epsilon_{ass}^* = \epsilon_{ass} / \epsilon_0$ .

### 2.3. Теорія

Для того, щоб описати термодинамічні властивості моделі тут застосовується термодинамічна теорія збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил (ТТЗ-ЦС) [123–125]. Згідно з ТТЗ-ЦС, вільна енергія Гельмгольца системи  $A$  може бути записана як сума двох доданків: вільна енергія базисної системи  $A_{ref}$  і доданок, який описує вклад у вільну енергію завдяки асоціаціям  $A_{ass}$ :

$$A = A_{ref} + A_{ass} = A_{HSY} + A_{ass}. \quad (2.6)$$

Тут  $A_{ref} = A_{HSY}$ , де  $A_{HSY}$  є вільна енергія рідини твердих сфер із взаємодією Юкави. Для того, щоб порахувати  $A_{HSY}$  використовується високотемпературне наближення. Всі інші термодинамічні величини отримуються з виразу для вільної енергії Гельмгольца (2.6) та стандартних термодинамічних співвідношень, тобто

шляхом диференціювання вільної енергії  $A$  по густині отримується вираз для хімічного потенціалу:

$$\beta\mu_k = \frac{\partial}{\partial\rho_k} \left( \frac{\beta A}{V} \right), \quad (2.7)$$

а вираз для тиску системи  $P$  розраховується за допомогою наступного загального співвідношення:

$$\beta P = \beta \sum_k \rho_k \mu_k - \frac{\beta A}{V}. \quad (2.8)$$

### 2.3.1. Високотемпературне наближення

Вираз для високотемпературного наближення є:

$$\frac{\beta A_{HSY}}{V} = \frac{\beta A_{HS}}{V} + 2\pi\beta \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \int_0^\infty dr r^2 U_{ij}^{HSY}(r) g_{HS}(r), \quad (2.9)$$

де  $A_{HS}$  є вільна енергія Гельмгольца твердих сфер, а  $g_{HS}(r)$  є радіальна функція розподілу твердих сфер. Підставляючи в (2.9) вирази для потенціалу (2.2) і (2.3), буде

$$\frac{\beta A_{HSY}}{V} = \frac{\beta A_{HS}}{V} - \frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z_n} \tilde{G}_{HS}(z_n) \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j A_{ij}, \quad (2.10)$$

де  $\tilde{G}_{HS}(z_n)$  є образ Лапласа радіальної функції розподілу твердих сфер

$$\tilde{G}_{HS}(z_n) = e^{z_n d_{ij}} \int_0^\infty dr r e^{-z_n r} g_{HS}(r). \quad (2.11)$$

Тут для  $\tilde{G}_{HS}(z_n)$  використано вираз Перкуса-Євіка, тобто

$$\tilde{G}_{(HS)}(z_n) = \frac{[\lambda_2 + z_n(\lambda_1 + \lambda_2)]}{z_n^2 \tilde{D}_0^{(n)}}, \quad (2.12)$$

де

$$\lambda_1 = -\frac{3}{2} \frac{\eta}{(1-\eta)^2}, \quad \lambda_2 = \frac{1+2\eta}{(1-\eta)^2}, \quad (2.13)$$

$$\tilde{D}_0^{(n)} = \left\{ 1 - 12\eta \left[ \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{z_n^2} (1 - z_n d - e^{-z_n d}) + \frac{\lambda_2}{z_n^3} \left( 1 - z_n d + \frac{z_n^2}{2} - e^{-z_n d} \right) \right] \right\} \quad (2.14)$$

і  $\eta = \pi(\rho_1 + \rho_2)d^3/6$ .

Диференціюючи вираз для вільної енергії Гельмгольца (2.9) по густині, отримуємо наступний вираз для хімічного потенціалу:

$$\beta\mu_k^{(HSY)} = \frac{\partial}{\partial\rho_k} \left( \frac{\beta A_{HSY}}{V} \right) = \beta\mu_k^{(HS)} + \beta\Delta\mu_k^{(HSY)}, \quad (2.15)$$

де  $\mu_k^{HSY}$  є хімічний потенціал системи твердих сфер, і

$$\beta\Delta\mu_k^{(HSY)} = -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z_n} \left( \frac{\partial\tilde{G}_{HS}(z_n)}{\partial\rho_k} \sum_i \sum_j \rho_i\rho_j A_{ij} + 2\tilde{G}_{HS}(z_n) \sum_i \rho_i A_{ik} \right). \quad (2.16)$$

Тиск системи  $P_{HSY}$  розраховується за допомогою наступного загального співвідношення:

$$\beta P_{HSY} = \beta \sum_k \rho_k \mu_k^{(HSY)} - \frac{\beta A_{HSY}}{V}. \quad (2.17)$$

Вище здані вирази для  $A_{HS}$  і  $\mu_k^{(HS)}$  розраховуються за допомогою наближення Карнагана-Старлінга [127].

### 2.3.2. Термодинамічна теорія збурень

Згідно з ТТЗ-ЦС, для асоціативної частини вільної енергії  $A_{ass}$  буде:

$$\frac{\beta A_{ass}}{V} = \sum_k \left[ \rho_k \ln \left( \frac{\sigma_k^{(0)}}{\rho_k} \right) + \frac{1}{2} \sigma_k^{(m-1)} \frac{\sigma_k^{(1)} - \sigma_k^{(0)}}{\sigma_k^{(0)}} \right], \quad (2.18)$$

де

$$\sigma_k^{(l)} = \sigma_k^{(0)} \sum_{n=0}^l \frac{1}{n!} \left( \frac{\sigma_k^{(1)} - \sigma_k^{(0)}}{\sigma_k^{(0)}} \right)^n \quad \text{for } l = 2, \dots, m. \quad (2.19)$$

Тут  $m$  є максимальне число асоціативних зв'язків на частинку (максимальне число частинок, які можуть одночасно зв'язуватися з даною частинкою),  $\sigma_k^{(l)} = \sum_l \rho_k^{(l)}$ ,  $\rho_k = \sum_l \rho_k^{(l)}$  і  $\rho_k^{(l)}$  є густина  $l$ -разів зв'язаних частинок. Для даної двокомпонентної суміші густинні параметри  $\sigma_k^{(0)}$  і  $\sigma_k^{(1)}$  задовільняють наступну систему

рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\sigma_1^{(1)} - \sigma_1^{(0)}}{\sigma_1^{(0)}} = \left[ \rho_2 - \frac{1}{m!} \frac{(\sigma_2^{(1)} - \sigma_2^{(0)})^m}{(\sigma_2^{(0)})^{m-1}} \right] K \\ \rho_1 (\sigma_1^{(0)})^{m-1} = \sum_{k=0}^m \frac{(\sigma_1^{(0)})^k}{(m-k)!} (\sigma_1^{(1)} - \sigma_1^{(0)})^{m-k} \\ \frac{\sigma_2^{(1)} - \sigma_2^{(0)}}{\sigma_2^{(0)}} = \left[ \rho_1 - \frac{1}{m!} \frac{(\sigma_1^{(1)} - \sigma_1^{(0)})^m}{(\sigma_1^{(0)})^{m-1}} \right] K \\ \rho_2 (\sigma_2^{(0)})^{m-1} = \sum_{k=0}^m \frac{(\sigma_2^{(0)})^k}{(m-k)!} (\sigma_2^{(1)} - \sigma_2^{(0)})^{m-k}, \end{cases} \quad (2.20)$$

де

$$K = 4\pi \int y_{12}^{(00)}(r) e^{(HSY)}(r) f_{ass}(r) r^2 dr = 4\pi B L^2 y_{12}^{(00)}(L), \quad (2.21)$$

$y_{12}^{(00)}(r)$  представляє порожнинну функцію розподілу між двома твердими сферами з взаємодією Юкави сортів 1 і 2, які нескінченно розведені в оригінальній розглядуваній асоціативній рідині. Зазвичай ця функція апроксимується порожнинною кореляційною функцією твердих сфер з взаємодією Юкави  $y_{12}^{(HSY)}(r, \eta)$ , яка розрахована для упаковки  $\eta$ . Це виявляється хорошим наближенням для моделей з довжиною зв'язування  $L \approx d$ , оскільки в цьому випадку  $y_{12}^{(00)}(r)$  слабо залежить від ступеня асоціації системи. Однак для  $L < d$  фактична (ефективна) упаковка  $\eta_{eff}$ , отже і  $y_{12}^{(00)}(r)$  сильно залежать від ступеня асоціації системи, і звичайні наближення стають недоцільними. В даному дослідженні функцію  $y_{12}^{(00)}(r)$  запропоновано апроксимувати порожнинною кореляційною функцією твердих сфер з взаємодією Юкави  $y_{12}^{(HSY)}(r, \eta_{eff})$ , яка розраховується для ефективної упаковки  $\eta_{eff}$ , тобто

$$\eta_{eff} = \frac{\pi d^3}{6} \sum_k \rho_k X_k^{(0)} + \sum_{n=1}^m \left( \frac{\pi d^3}{6} - n V_{exc} \right) \sum_k \frac{\rho_k X_k^{(0)}}{n!} \left( \frac{X_k^{(1)}}{X_k^{(0)}} \right)^n, \quad (2.22)$$

де  $V_{exc}$  є виключений об'єм:

$$V_{exc} = \frac{\pi}{24} (d - L)^2 (2d + L). \quad (2.23)$$

$X_k^{(0)} = \rho_k^{(0)} / \rho_k$  і  $X_k^{(1)} = \rho_k^{(1)} / \rho_k$ . Відповідно до цього виразу  $\eta_{eff}$  (і отже  $y_{12}^{(HSY)}(r)$ ) залежить від ступеня асоціації системи, що представлена фракціями вільних  $X_k^{(0)}$  та один раз (однократно) зв'язаних  $X_k^{(1)}$  частинок.

В даному дослідженні розв'язок цього рівняння отримується за допомогою чисельного ітераційного методу. На кожному кроці ітерації розраховується нова оцінка для фракцій  $X_{k,new}^{(l)}$  ( $l = 0, 1$ ) шляхом розв'язання наступної системи рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{X_{1,new}^{(1)}}{X_{1,new}^{(0)}} = \left[ 1 - \frac{1}{m!} \frac{(X_{2,new}^{(1)})^m}{(X_{2,new}^{(0)})^{m-1}} \right] \rho_2 K(\eta_{eff}(X_{old})) \\ (X_{1,new}^{(0)})^{m-1} = \sum_{n=0}^m \frac{(X_{1,new}^{(0)})^n}{(m-n)!} (X_{1,new}^{(1)})^{m-n} \\ \frac{X_{2,new}^{(1)}}{X_{2,new}^{(0)}} = \left[ 1 - \frac{1}{m!} \frac{(X_{1,new}^{(1)})^m}{(X_{1,new}^{(0)})^{m-1}} \right] \rho_1 K(\eta_{eff}(X_{old})) \\ (X_{2,new}^{(0)})^{m-1} = \sum_{n=0}^m \frac{(X_{2,new}^{(0)})^n}{(m-n)!} (X_{2,new}^{(1)})^{m-n}, \end{cases} \quad (2.24)$$

які отримуються з системи рівнянь (2.20). Тут  $X_{old}$  є значення  $X$ , яке розраховане під час попереднього ітераційного кроку. Наш ітераційний цикл складається з двох етапів. На першому кроці поточне значення  $\eta_{eff}$  використовується для розрахунку нових значень  $X_k^{(l)}$  за допомогою системи рівнянь (2.24). На другому кроці, для того щоб отримати нову оцінку для  $\eta_{eff}$ , ми вставляємо ці значення  $X_k^{(l)}$  в праву сторону співвідношення (2.22). Цей ітераційний цикл повторюється до того часу, поки задовільниться наступна умова:

$$\frac{|\eta_{eff,new} - \eta_{eff,old}|}{\eta_{eff,new} + \eta_{eff,old}} \leq 10^{-8}. \quad (2.25)$$

Для початкового наближення було використано значення  $\eta_{eff} = \eta$ .

### 2.3.3. Порожнинна кореляційна функція для рідини твердих сфер з взаємодією Юкави

Порожнинна кореляційна функція  $y_{12}^{(HSY)}(r)$ , яка необхідна для того, щоб розв'язати систему рівнянь для фракцій  $X_k^{(l)}$  (2.24) розраховується за допомогою наближення типу базисного гіперланцюжкового

$$y_{ij}^{(HSY)}(r) = y_{ij}^{(HS)}(r) \exp \left[ \delta h_{ij}^{(HSY)}(r) - \delta c_{ij}^{(HSY)}(r) \right], \quad (2.26)$$

де  $y_{ij}^{(HS)}(r)$  є твердосферна порожнинна кореляційна функція,  $\delta h_{ij}^{(HSY)}(r) = h_{ij}^{(HSY)}(r) - h_{ij}^{(HS)}(r)$  і  $\delta c_{ij}^{(HSY)}(r) = c_{ij}^{(HSY)}(r) - c_{ij}^{(HS)}(r)$ . Тут верхні індекси  $(HS)$  і

( $HSY$ ) позначають твердосферну і юкавівську твердосферну величини, відповідно, і  $h$  та  $c$  позначають парну та пряму кореляційні функції, відповідно. В області твердого кору  $\delta h_{ij}^{(HSY)}(r) = 0$  і для  $\delta c_{ij}^{(HSY)}(r)$  було використано вираз, який був отриманий в рамках середньосферичного наближення першого порядку [128]. Твердосферна порожнинна кореляційна функція  $y_{ij}^{(HS)}(r)$  була розрахована за допомогою наближення Грундке-Хендерсона [129]. Повна аналітична форма виразів для  $\delta c_{ij}^{(HSY)}(r)$  і  $y_{ij}^{(HS)}(r)$  представлена в додатках А і Б.

### 2.3.4. Розрахунок фазових діаграм

Для того, щоб розрахувати фазові діаграми, ми слідуємо за схемою, яка була запропонована в [113]. Вона базується на розв'язку системи рівнянь, що слідує з умов фазової рівноваги, тобто рівності хімічних потенціалів і тисків в співіснуючих фазах при даній температурі. Співіснуючі фази характеризуються  $(\rho, x)$  і  $(\rho', x')$ . Відповідно до правил фаз Гіббса, очікується поява до чотирьох фаз, тобто газ (V), змішувана рідина (MF), і дві (симетричні) фази незмішуваної рідини (DF).

Перехід V-MF отримується шляхом розв'язання системи рівнянь:

$$\mu_i(\rho, T, x = 1/2) \equiv \mu(\rho, T, x = 1/2) = \mu(\rho', T, x = 1/2), \quad (2.27)$$

$$P(\rho, T, x = 1/2) = P(\rho', T, x = 1/2). \quad (2.28)$$

Переходи V-MF та MF-DF отримуються в два кроки: спершу визначається фазова діаграма переходів незмішування, тобто дивлячись при даній температурі  $T$  для двох співіснуючих станів з одною і тою ж густиною рідини, але різними композиціями шляхом фіксування  $\rho = \rho'$  і визначання концентрацій  $x$  і  $x' = 1 - x$  співіснуючих фаз. Умова рівноваги для тисків автоматично виконується, тоді як умова рівноваги для хімічних потенціалів при заданих  $T$  і  $\rho$  стає

$$\mu(\rho, T, x) = \mu(\rho, T, x), \quad (2.29)$$

яка визначає лінію  $x(\rho)$  переходу другого порядку.



На другому кроці, розв'язок двох рівнянь

$$\mu[\rho, T, x = 1/2] = \mu[\rho', T, x(\rho')], \quad (2.30)$$

$$P[\rho, T, x = 1/2] = P[\rho', T, x(\rho')] \quad (2.31)$$

дає густину  $\rho$  газу (V) чи змішуваної рідини (MF) і густину незмішуваної рідини (DF) з концентраціями  $x(\rho')$  та  $1 - x(\rho')$ , в рівновазі.

## 2.4. Результати та обговорення

В цій частині підрозділу представлено наші чисельні результати для фазової поведінки розглядуваної моделі. Всі розрахунки проведено при довжині екранування потенціалу Юкави  $z_n d = 1.8$  і ширині прямокутної потенціальної ями  $\omega = 0.0000404981$ .

Згідно з попередніми дослідженнями [119], передбачення нашої теорії для термодинамічних властивостей моделі з  $A_{ij} = 0$  добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання. Для оцінки точності теорії для моделі з  $\epsilon_{ass}^* = 0$ , ми порівняли теоретичні передбачення з результатами комп'ютерного моделювання для фазової поведінки системи. На рисунку 2.1 показано фазові діаграми системи при  $\epsilon_{ass}^* = 0$  і трьох значеннях  $\alpha$ , тобто  $\alpha = 0.65, 0.7, 0.75$ . Це параметри системи, для яких було ідентифіковано три типи фазових діаграм [112, 113], які залежать від розташування точки перетину  $\lambda$ -лінії, яка представляє перехід незмішування другого порядку, з бінодалями фазового переходу рідина-газ (LV). Крім того, на тому самому малюнку для порівняння представлено відповідні результати комп'ютерного моделювання. В загальному, спостерігається дуже добре якісне узгодження між теоретичними передбаченнями і результатами комп'ютерного моделювання. Теоретичні передбачення в області критичної точки газ-рідина є приблизно на 6% вищими, ніж результати комп'ютерного моделювання. Як наслідок, у той час як типи фазових діаграм I і II (згідно з термінологією, яка була запропонована в роботах [112, 113]) є теоретично відтворені для набору параметрів потенціалу моделі, які використовуються для моделювання фазових діаграм типу

III, теоретичні розрахунки ще показують діаграму типу II з невеликою частиною стійких бінодалей в околі критичної точки газ-рідина. Проте цілком очевидно, що мале зменшення  $\alpha$  призведе до зміни теоретичної фазової діаграми від типу II до типу III. Це можна побачити на рисунку 2.2 (верхня панель), де представлені наші результати для  $\alpha = 0.63$ . На фазовій діаграмі типу I співіснування газ-рідина є нестабільним по відношенню до трифазного співіснування між змішуваною рідиною (MF) і незмішуваною рідиною (DF), а  $\lambda$ -лінія закінчується в трикритичній точці. На фазовій діаграмі типу II  $\lambda$ -лінія також закінчується в трикритичній точці, однак, частина фазової діаграми газ-рідина (VL) є стабільною в діапазоні між критичною температурою та температурою потрійної точки, де при нижчих густинах можна спостерігати співіснування газ-рідина (VL). В діапазоні між трикритичною температурою та температурою потрійної точки спостерігається трифазне співіснування змішувана рідина-незмішувана рідина. В потрійній точці співіснують чотири фази: газ, змішувана рідина і незмішувана рідина. У випадку фазової діаграми типу II,  $\lambda$ -лінія перетинає рідинну бінодаль при температурі, яка є трохи нижчою від критичної температури. На фазовій діаграмі типу III  $\lambda$ -лінія перетинає рідинну бінодаль при температурі, яка є значно нижчою від критичної температури. Тут ми можемо бачити кінцеву критичну точку, нижче якої є трифазне співіснування газ-незмішувана рідина (V-DF) і вище якої (аж до критичної температури газ-рідина (VL)) є співіснування газ-рідина (VL). На фазовій діаграмі типу IV  $\lambda$ -лінія перетинає рідинну бінодаль газ-рідина (VL) при густинах, які є нижчими від критичних густин газ-рідина (VL) [117]. Це трапляється при  $\alpha = 0$ . Ми також визначили такий тип фазових діаграм в рамках даного наближення, проте, тут не показуємо ці результати.

Далі ми перейдемо до обговорення фазових діаграм для ненульового значення сили асоціативної взаємодії  $\epsilon^* = 5.2, 6.0, 6.5$  при  $\alpha = 0.63$  (рисунки 2.3- 2.5). На жаль, результатів комп'ютерного моделювання для фазової поведінки такої моделі немає. Однак, беручи до уваги коректний опис теорії для двох обговорених вище граничних випадків ( $A_{ij} = 0$  та  $\epsilon_0 = 0$ ), ми очікуємо, що точність теорії для повної версії розглядуваної моделі також буде задовільною. На ри-

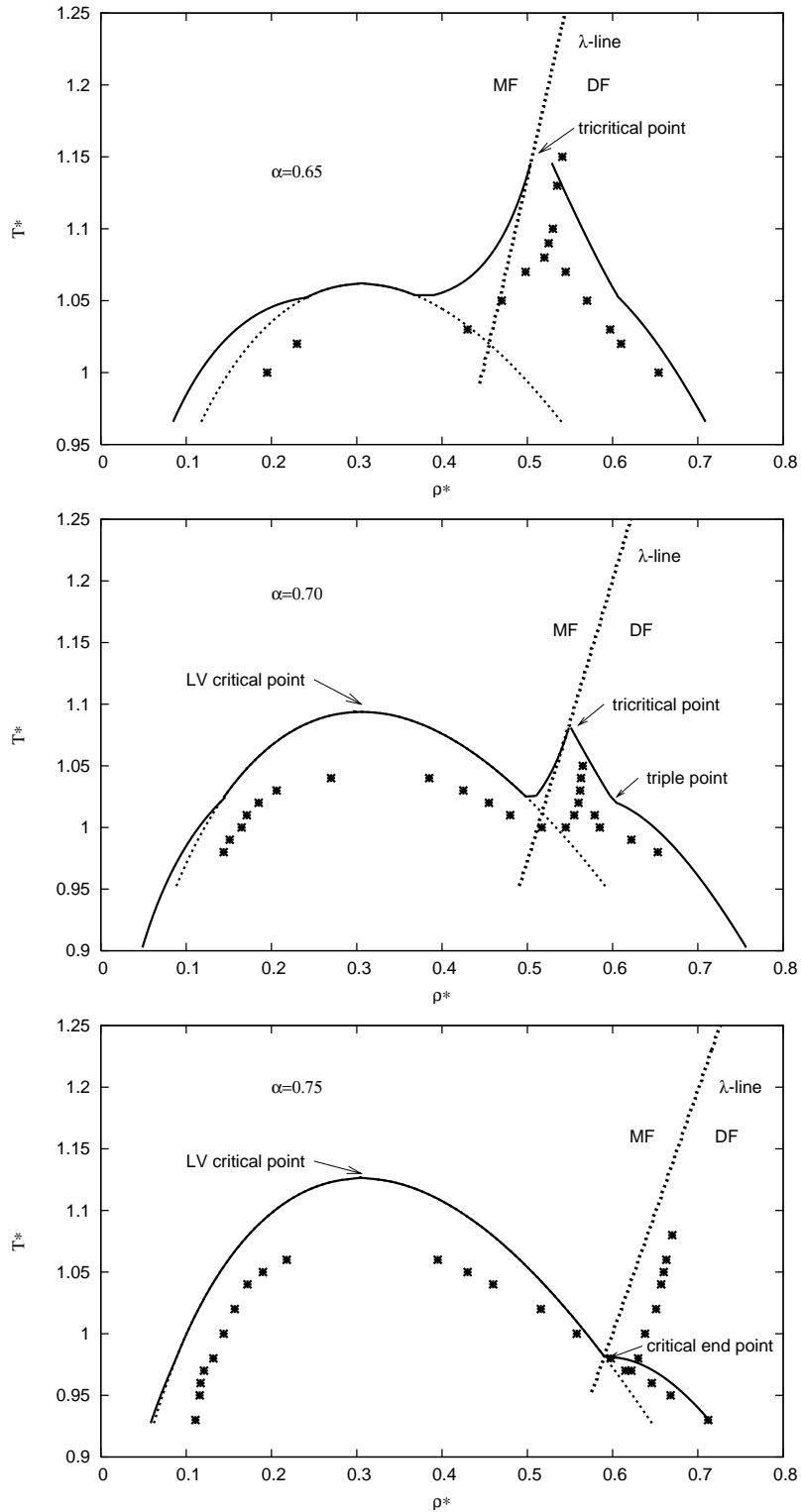


Рис. 2.1. Фазова діаграма бінарної симетричної асоціативної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в координатах  $\rho^*$  vs  $T^*$  для  $\epsilon^* = 0$  і  $\alpha = 0.65$  (верхня панель),  $\alpha = 0.7$  (середня панель) і  $\alpha = 0.75$  (нижня панель). Лінії представляють результати даної теорії, а символи позначають результати комп'ютерного моделювання методом Монте Карло [117]. Штрихова лінія тут позначає  $\lambda$ -лінії, а пунктирна — метастабільні бінодали газ-рідина.

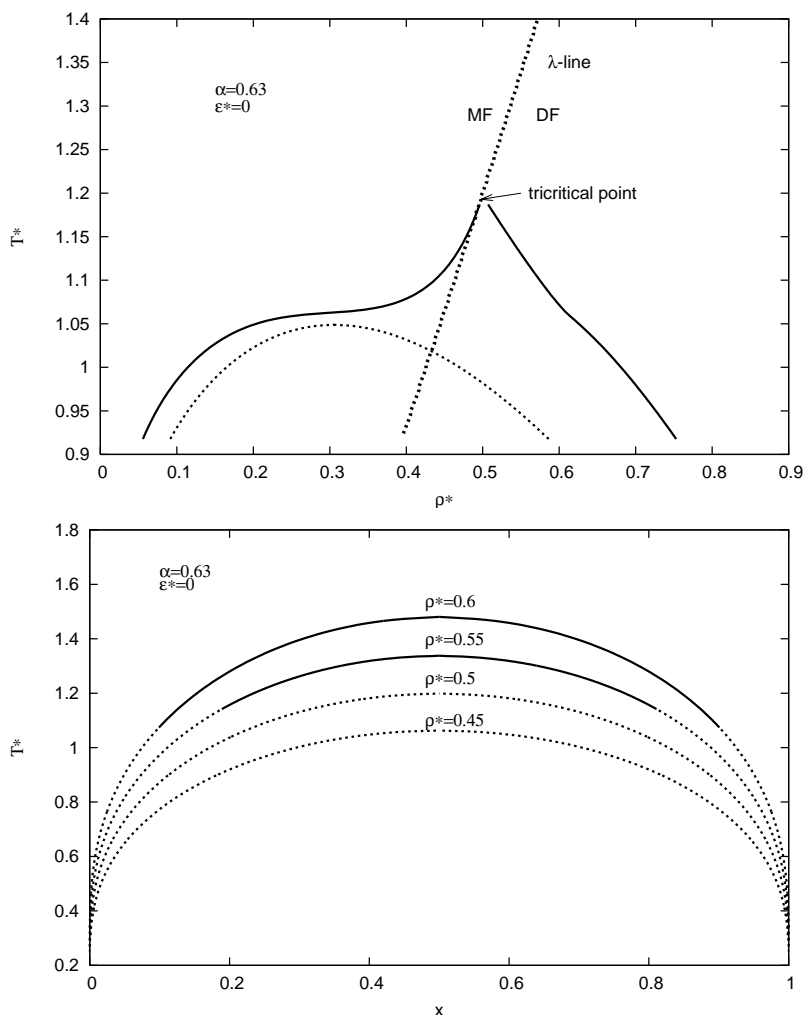


Рис. 2.2. Фазова діаграма бінарної симетричної асоціативної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в координатах  $\rho^*$  vs  $T^*$  (верхня панель) і в координатах  $x$  vs  $T^*$  для різних значень густини  $\rho^*$  (нижня панель) при  $\epsilon^* = 0$  і  $\alpha = 0.63$ . Штриховою лінією позначено  $\lambda$ -лінію, а суцільна і пунктирна лінії представляють стабільну і нестабільну частини співіснуючих густин (верхня панель) і співіснуючі фракції (нижня панель), відповідно.

сунках 2.3- 2.5 ми зображаємо фазові діаграми в координатах  $\rho^*$  vs  $T^*$  (верхні панелі) і в координатах  $x$  vs  $T^*$  при різних значеннях густини (нижні панелі). Для  $\epsilon = 0$  і  $\alpha = 0.63$  також показані фазові діарами для різних густин в площині концентрація-температура, які складаються з різних частин (рисунок 2.2, нижня панель). В цьому випадку тільки верхні частини відповідних кривих співіснування для  $\rho^* = 0.55, 0.6$  є стабільними. Нижні частини цих кривих і криві незмішування для  $\rho^* = 0.5, 0.45$  є нестабільними по відношенню до трифазного співіснування змішувана-незмішувана рідина (MF-DF). Із зниженням температури зростає відмінність між композиціями співіснуючих рідин. Із збільшенням сили асоціації  $\epsilon^*$  топологія фазових діаграм в координатах  $T^*$  vs  $\rho^*$  змінюється від типу III (рисунок 2.2) до типу II при  $\epsilon^* = 5.2$  (рисунок 2.3) і далі до типу I при  $\epsilon^* = 6.0$  (рисунок 2.4). У той же час можна спостерігати появу кривих незмішування рідина-рідина у вигляді замкненої петлі з верхньою стабільною і нижньою нестабільною критичними точками змішування (рисунок 2.3 і 2.4). Із зростанням сили асоціативної взаємодії, стабільна частина кривих збільшується. І накінець, для  $\epsilon^* = 6.5$  криві співіснування незмішування рідина-рідина у вигляді замкнених петель стають стабільними (рисунок 2.5, нижня панель). Це відповідає ситуації, коли не існує перетину між бінодалями газ-рідина (LV) і  $\lambda$ -лінією (рисунок 2.5, верхня панель). Таким чином, для цих значень параметрів потенціалу моделі, на додаток до вже визначених чотирьох типів фазових діаграм, ми виявили ще одну, яку ми називаємо фазовою діаграмою типу V топології фазових діаграм двокомпонентної суміші. У майбутньому ми плануємо розширити та застосувати наш підхід до вивчення впливу зовнішнього поля [130] та пористого середовища [96–98, 131] на фазову поведінку даної моделі.

## 2.5. Висновки

В даному розділі, для дослідження фазової поведінки двокомпонентної симетричної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави, які асоціюють завдяки сферично симетричній взаємодії, використано термодинамічну теорію збурень для

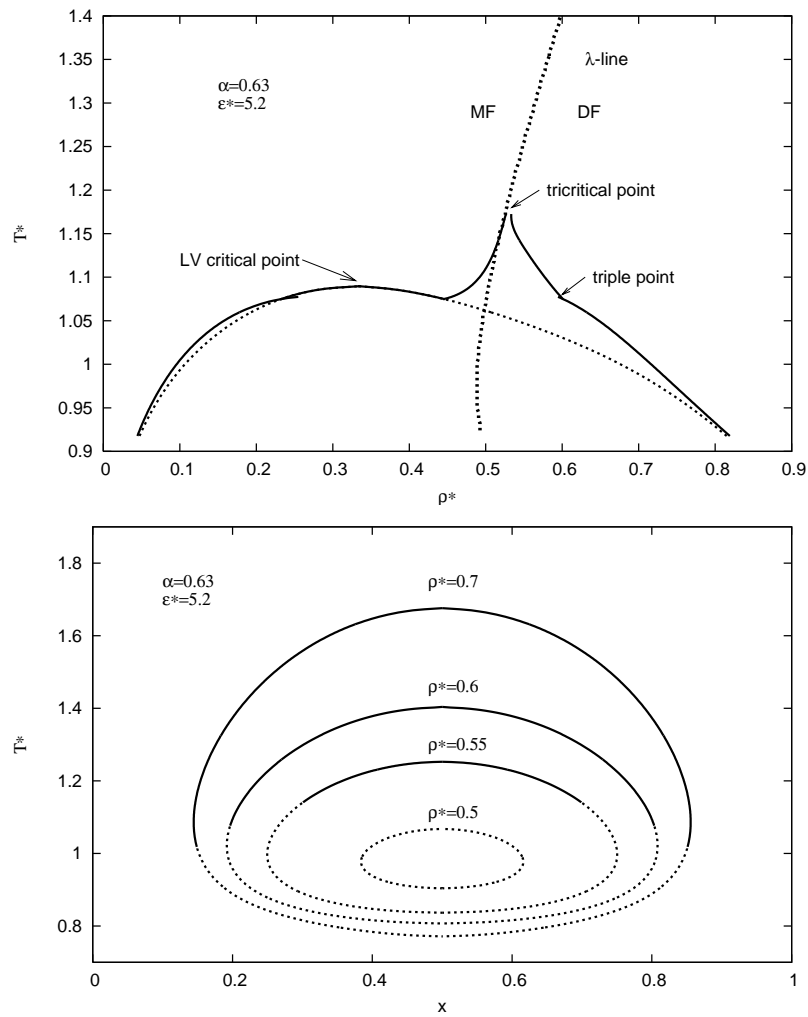


Рис. 2.3. Те саме, що і на рисунку 2.2, але при  $\epsilon^* = 5.2$  та  $\alpha = 0.63$ .

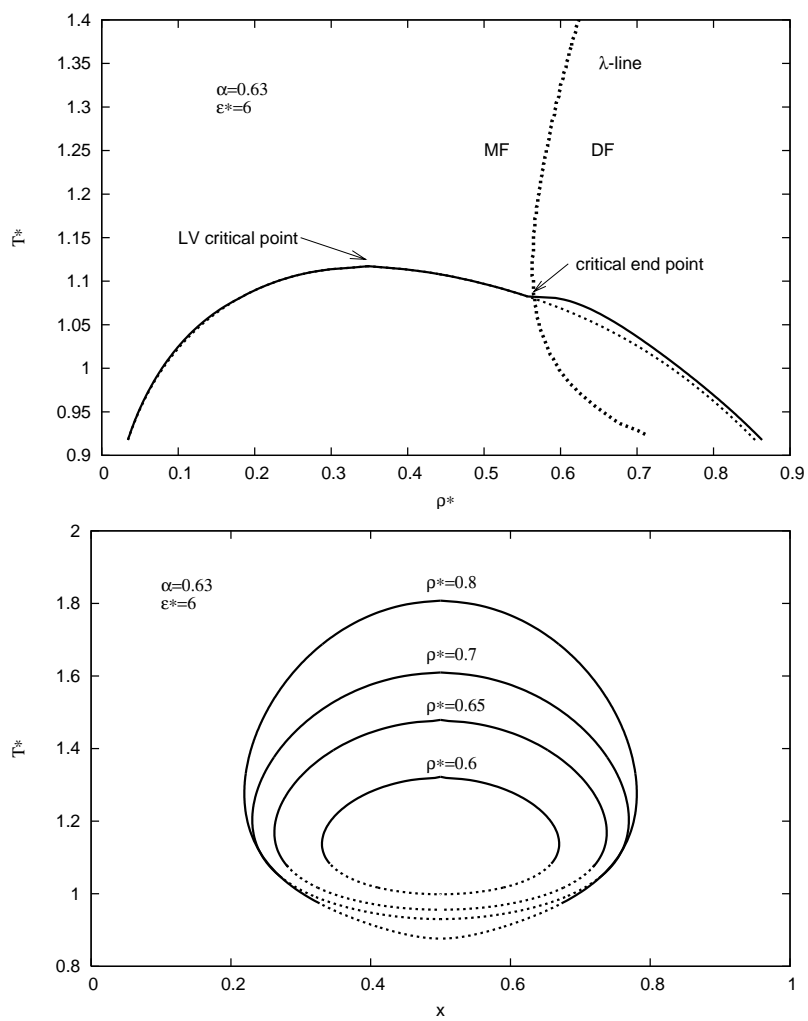


Рис. 2.4. Те саме, що і на рисунку 2.2, але при  $\epsilon^* = 6$  та  $\alpha = 0.63$ .

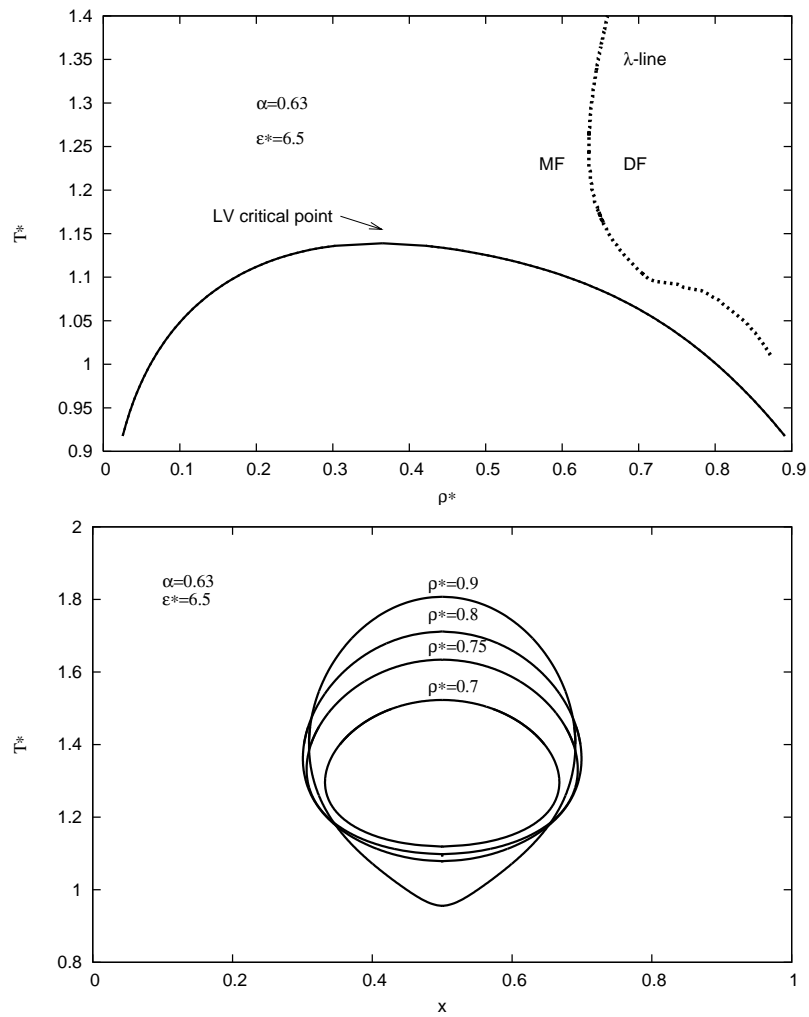


Рис. 2.5. Те саме, що і на рисунку 2.2, але при  $\epsilon^* = 6.5$  та  $\alpha = 0.63$ .



асоціативного потенціалу типу центральних сил. Наші теоретичні передбачення для фазових діаграм моделі за відсутності асоціації показують задовільне кількісне узгодження з відповідними результатами комп'ютерного моделювання, яке було проведено методом Монте-Карло [114]. Для моделі з ненульовим асоціативним потенціалом, крім вже відомих чотирьох типів топологій фазових діаграм [112, 113, 117], ми змогли визначити V тип фазової діаграми. Цей тип характеризується відсутністю перетину  $\lambda$ -лінії, яка представляє собою співіснування незмішування, з бінодалями газ-рідина (LV). В результаті, при великих значеннях густини і температури спостерігаються стабільні криві незмішування рідина-рідина у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними точками змішування. Таким чином, незмішування рідина-рідина у вигляді замкненої петлі, яке спостерігалось раніше для бінарних систем з сильно спрямованими силами притягання [126], також можна спостерігати для бінарних рідин з сферично-симетричною взаємодією.

## РОЗДІЛ 3

# ВПЛИВ ПОЛІДИСПЕРСНОСТІ НА ФАЗОВУ ПОВЕДІНКУ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ. ДВО- ТА ТРИФАЗНЕ СПІВІСНУВАННЯ

### 3.1. Термодинамічна теорія збурень

Баркера-Хендерсона другого порядку.

Дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з притягальною взаємодією типу Морзе

Запропоновано застосування термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку для дослідження полідисперсної суміші твердих сфер Морзе. Для перевірки точності порівнюються результати цієї теорії для граничного випадку монодисперсної системи з результатами дуже точного базисного гіперланцюжкового наближення. Теорія використовується для опису фазової поведінки газ-рідина для суміші з різними типами та різними ступенями полідисперсності. Окрім звичайної критичної точки газ-рідина, ми спостерігаємо появу другої критичної точки, яка є зумовлена полідисперсністю. Із збільшенням полідисперсності ці дві критичні точки зливаються і, нарешті, зникають. Відповідні криві хмари та тіні представлені замкненими кривими з гілками рідина та газ, для кривої хмари вони майже збігаються для вищих значень полідисперсності. При подальшому збільшенні полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і, нарешті, зникають. Наші результати узгоджуються з результатами попередніх досліджень, які були проведені на якісному рівні опису ван дер Ваальса.

### 3.1.1. Вступ

Шляхом звернення до, так званих, моделей з обрізаною вільною енергією (ОВЕ) і їх поєднання з можливістю їх аналітичного опису пішли у ряді нещодавніх досліджень. Зокрема, з використанням аналітичних розв'язків, отриманих за допомогою середньосферичного наближення (ССН) [9, 11, 15, 16] та високотемпературного наближення (ВТН) [20] було досліджено фазову поведінку для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави та для полідисперсної суміші заряджених твердих сфер. Зовсім недавно ВТН і димерна термодинамічна теорія збурень для асоціативних рідин у поєднанні з полімерним ССН були використані для дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші ланцюгових молекул з взаємодією Юкави [24, 132]. Підходи, які ґрунтуються на аналітичному розв'язку ССН, є досить точними. З іншого боку, теоретичні описи, які базуються на основі ВТН, будучи менш точними, є набагато гнучкішими і можуть бути застосованими до значно більшої кількості різноманітних потенціальних моделей [20]. Як спробу покращення точності підходів, які базуються на ВТН, ми представляємо узагальнення та застосування теорії збурень другого порядку Баркера-Хендерсона для опису фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер Морзе.

Даний підрозділ організований таким чином: В 3.1.2 ми представляємо модель, в 3.1.3 ми представляємо відповідне узагальнення теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку. Наші чисельні результати для фазової поведінки Морзе версії моделі представлено і обговорено в 3.1.4, а в 3.1.5 ми приводимо висновки.

### 3.1.2. Модель

Ми розглядаємо суміш з парним потенціалом міжчастинкової взаємодії, який представлений узагальненим потенціалом твердих сфер типу Морзе

$$U_{HSM}(\xi, \xi'; r) = \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma(\xi, \xi') \\ -\epsilon_0 \sum_{n=1}^{N_M} \sum_{m=1}^M (-1)^{m-1} A_{nm}(\xi) A_{nm}(\xi') e^{-z_n[r-\sigma(\xi, \xi')]} & , r > \sigma(\xi, \xi') \end{cases} \quad (3.1)$$

де  $\xi$  є атрибут полідисперсності, тобто неперервна версія індекса сорту,  $\sigma(\xi)$  є діаметр твердосферної частинки сорту  $\xi$ ,  $\sigma(\xi, \xi') = [\sigma(\xi) + \sigma(\xi')]/2$ ,  $z_n$  та  $\epsilon_0$  є довжина екранування та сила взаємодії потенціалу Морзе, відповідно. Запропонована форма потенціалу типу Морзе (3.1) є подібною до форми, яка була використана раніше для потенціалу Юкави [20]. Така форма є дуже зручна, оскільки шляхом відповідного вибору коефіцієнтів  $A_{nm}(\xi)$  та  $z_n$  може бути використана для моделювання багатьох різноманітних реалістичних потенціалів. Зокрема, в роботі [20] в такий спосіб імітується полідисперсна суміш з взаємодією Леннарда-Джонса. Тут,  $N_M$  позначає число хвостів потенціалу Морзе, а  $M$  – число доданків в сумі для одного хвоста Морзе. Зауважимо, що оригінальний потенціал Морзе містить два доданки, тобто один є притягальний, а інший відштовхувальний. В нашому твердосферному потенціалі Морзе, відштовхувальний доданок замінений твердосферним доданком.

Суміш характеризується температурою  $T$  (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , де  $k_B$  є стала Больцмана), загальною густиною  $\rho$  і функцією розподілу  $f(\xi)$  ( $\int f(\xi) d\xi = 1$ ).

### 3.1.3. Теорія

#### 3.1.3.1. Термодинамічна теорія збурень Баркера-Хендерсона другого порядку

Для опису термодинамічних властивостей полідисперсної суміші твердих сфер Морзе ми тут використовуємо термодинамічну теорію збурень Баркера-Хендерсона другого порядку (ТТЗ-БХ2). Згідно з цією теорією, вільна енергія Гельмгольца системи  $A$  може бути записана як сума трьох доданків: вільна енергія базисної системи ( $A_{ref}$ ) плюс два доданки, які виникають за рахунок збурення і описують внесок вільної енергії від потенціалу Морзе ( $A_1, A_2$ ) :

$$A = A_{ref} + A_1 + A_2 = A_{HS} + A_1 + A_2. \quad (3.2)$$

Тут  $A_{ref} = A_{HS}$ , де  $A_{HS}$  є вільна енергія твердосферної рідини. Доданок, який описує перший порядок теорії збурень є:

$$\frac{\beta A_1}{V} = 2\pi\beta \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 U_{HSM}(\xi, \xi'; r) g_{(HS)}(\xi, \xi'; r), \quad (3.3)$$

де  $g_{(HS)}(\xi, \xi'; r)$  є радіальна функція розподілу твердих сфер. Для доданку, який враховує другий порядок теорії збурень ми використали наближення макроскопічної стисливості:

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi\beta^2 \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{HS} [U_{HSM}(\xi, \xi'; r)]^2 g_{(HS)}(\xi, \xi'; r), \quad (3.4)$$

де  $\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{HS} = \kappa^{HS}$  є ізотермічна стисливість базисної твердосферної рідини, яка отримується з рівняння Карнагана-Старлінга і має наступний вигляд

$$\kappa^{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4}, \quad (3.5)$$

де упаковка  $\eta$  визначається як  $\eta = \frac{\pi}{6} \int d\xi \rho(\xi) \sigma^3(\xi)$ . Підставляючи в (3.3) і (3.4) вираз для потенціалу (3.1) маємо

$$\begin{aligned} \frac{\beta A_1}{V} = & -2\pi\beta\epsilon_0 \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \sum_{n=1}^{N_M} \sum_{m=1}^M (-1)^{m-1} A_{nm}(\xi) A_{nm}(\xi') \\ & \times \left[ \sigma(\xi, \xi') \tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z_n) - \frac{\partial \tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z_n)}{\partial z_n} \right], \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta A_2}{V} = & -\pi\beta^2 \epsilon_0^2 \kappa^{HS} \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \sum_{n=1}^{N_M} \sum_{m=1}^M [A_{nm}(\xi) A_{nm}(\xi')]^2 \\ & \times \left[ \sigma(\xi, \xi') \tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; 2z_n) - \frac{\partial \tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; 2z_n)}{\partial (2z_n)} \right], \end{aligned} \quad (3.7)$$

де  $\tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z_n)$  є образ Лапласа радіальної функції розподілу твердих сфер.

$$\tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z_n) = e^{z_n \sigma(\xi, \xi')} \int_0^\infty dr r e^{-z_n r} g_{(HS)}(\xi, \xi'; r). \quad (3.8)$$

Для радіальної функції розподілу тут ми використовуємо наближення Перкуса-Євіка, оскільки є відомий аналітичний вираз для її образу Лапласа. Всі інші термодинамічні величини можуть бути отримані з виразу для вільної енергії Гельмгольца (3.2) та стандартних термодинамічних співвідношень, тобто диференціюючи  $A$  ми отримуємо вираз для хімічного потенціалу:

$$\beta\mu(\xi) = \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\beta A}{V} \right), \quad (3.9)$$

а вираз для тиску системи  $P$  може бути розрахований на підставі наступного загального співвідношення:

$$\beta P = \beta \int d\xi \rho(\xi) \mu(\xi) - \frac{\beta A}{V}. \quad (3.10)$$

В вище згаданих виразах  $A_{HS}$  та  $\mu(\xi)^{(HS)}$  розраховуються за допомогою відповідних виразів Мансурі-Карнахана-Старлінга-Леланда-Бублика [133].

В рамках підходу ТТЗ-БХ2 наша модель належить до класу моделей з обрізаною вільною енергією, тобто моделей, термодинамічні властивості яких визначаються обмеженим числом узагальнених моментів функції розподілу. В даній роботі ми маємо наступні моменти:

$$m_l = \int d\xi \rho(\xi) m_l(\xi) f(\xi), \quad m_l(\xi) = \sigma^l, \quad (3.11)$$

$$m_l^{(n)} = \int d\xi \rho(\xi) m_l^{(n)}(\xi) f(\xi), \quad m_l^{(n)}(\xi) = \sigma^l \varphi(z_n, \sigma),$$

$$\varphi(z_n, \sigma) = \frac{1}{z_n^2} (1 - z_n \sigma - e^{-z_n \sigma}), \quad (3.12)$$

$$\tilde{m}_l^{(n)} = \int d\xi \rho(\xi) \tilde{m}_l^{(n)}(\xi) f(\xi), \quad \tilde{m}_l^{(n)}(\xi) = \sigma^l \varphi(2z_n, \sigma),$$

$$\varphi(2z_n, \sigma) = \frac{1}{(2z_n)^2} (1 - 2z_n \sigma - e^{-2z_n \sigma}), \quad (3.13)$$

$$\acute{m}_l^{(n)} = \int d\xi \rho(\xi) \acute{m}_l^{(n)}(\xi) f(\xi), \quad \acute{m}_l^{(n)}(\xi) = \sigma_k^l \varphi_1(z_n, \sigma), \quad \varphi_1(z_n, \sigma) = e^{-z_n \sigma}, \quad (3.14)$$

$$\tilde{\acute{m}}_l^{(n)} = \int d\xi \rho(\xi) \tilde{\acute{m}}_l^{(n)}(\xi) f(\xi), \quad \tilde{\acute{m}}_l^{(n)}(\xi) = \sigma_k^l \varphi_1(2z_n, \sigma), \quad \varphi_1(2z_n, \sigma) = e^{-2z_n \sigma}, \quad (3.15)$$

$$m_l^{(nm)} = \int d\xi \rho(\xi) m_l^{(nm)}(\xi) f(\xi), \quad m_l^{(nm)}(\xi) = \sigma^l A^{(nm)}, \quad (3.16)$$

$$\tilde{m}_l^{(nm)} = \int d\xi \rho(\xi) \tilde{m}_l^{(nm)}(\xi) f(\xi), \quad \tilde{m}_l^{(nm)}(\xi) = \sigma^l (A^{(nm)})^2. \quad (3.17)$$

Далі ми представляємо остаточні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи (вільної енергії Гельмгольца, хімічного потенціалу та тиску) в термінах узагальнених моментів (3.11)–(3.17).

### 3.1.3.2. Термодинамічні властивості полідисперсної суміші твердих сфер Морзе в рамках моделі з обрізаною вільною енергією

Тут ми представляємо аналітичні вирази для термодинамічних властивостей в термінах моментів (3.11)–(3.17). Ми маємо:

$$\begin{aligned} \frac{\beta A_1}{V} &= -2\pi\beta\epsilon_0 \left\{ \frac{Q_1^{(nm)}(z_n)}{z_n^2 D_0^{(n)}(z_n)} - \frac{\partial}{\partial z_n} \left[ \frac{Q_0^{(nm)}(z_n)}{z_n^2 D_0^{(n)}(z_n)} \right] \right\} = -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z_n^2 D_0^{(n)}(z_n)} \left\{ Q_1^{(nm)}(z_n) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial Q_0^{(nm)}(z_n)}{\partial z_n} + Q_0^{(nm)}(z_n) \left( \frac{2}{z_n} + \frac{1}{D_0^{(n)}(z_n)} \frac{\partial D_0^{(n)}(z_n)}{\partial z_n} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta A_2}{V} &= -\pi\beta^2\epsilon_0^2\kappa^{HS} \left\{ \frac{\tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n)}{z_n^2 \tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} - \frac{\partial}{\partial(2z_n)} \left[ \frac{\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{(2z_n)^2 \tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \right] \right\} = -\frac{\pi\beta^2\epsilon_0^2\kappa^{HS}}{4z_n^2 \tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \\ &\quad \left\{ \tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n) - \frac{\partial \tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} + \tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n) \left( \frac{1}{z_n} + \frac{1}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\partial \tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

де

$$\begin{aligned} D_0^{(n)}(z_n) &= \Delta^2 - \frac{2\pi}{z_n} \left( \Delta + \frac{\pi m_3}{2} \right) \left( m_0^{(n)} + \frac{m_2}{2} \right) - 2\pi \left\{ \Delta m_1^{(n)} + \frac{\pi}{4} [m_2^{(n)}(m_2 + \right. \\ &\quad \left. + 2m_0^{(n)}) - 2(m_1^{(n)})^2] \right\}, \quad \Delta = 1 - \frac{\pi m_3}{6} \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} Q_0^{(nm)}(z_n) &= \left\{ \Delta (m_0^{(nm)})^2 + \frac{\pi}{2} \left[ (m_3 + z_n m_2^{(n)}) (m_0^{(nm)})^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left( \frac{z_n}{2} m_2 + z_n m_0^{(n)} \right) (m_1^{(nm)})^2 \right] + z_n (\Delta - \pi m_1^{(n)}) m_1^{(nm)} m_0^{(nm)} \right\}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$Q_1^{(nm)}(z_n) = \left\{ \Delta m_0^{(nm)} m_1^{(nm)} + \frac{\pi}{2} \left[ (m_3 + z_n m_2^{(n)}) m_0^{(nm)} m_1^{(nm)} \right. \right.$$

$$+ \left( \frac{z_n}{2} m_2 + z_n m_0^{(n)} \right) m_1^{(nm)} m_2^{(nm)} \Big] + z_n (\Delta - \pi m_1^{(n)}) (m_1^{(nm)})^2 \Big\}, \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_0^{(nm)}(z_n)}{\partial z_n} = & \frac{\pi}{2} \left[ \left( z_n \frac{\partial m_2^{(n)}}{\partial z_n} + m_2^{(n)} \right) (m_0^{(nm)})^2 + \left( \frac{m_2}{2} + z_n \frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n} + m_0^{(n)} \right) \right. \\ & \left. \times (m_1^{(nm)})^2 \right] + \left( \Delta - \pi m_1^{(n)} - \pi z_n \frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n} \right) m_1^{(nm)} m_0^{(nm)}, \quad (3.23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_0^{(n)}(z_n)}{\partial z_n} = & \frac{2\pi}{z_n^2} \left( \Delta + \frac{\pi m_3}{2} \right) \left( m_0^{(n)} + \frac{m_2}{2} \right) - \frac{2\pi}{z_n} \left( \Delta + \frac{\pi m_3}{2} \right) \frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n} \\ & - 2\pi \left\{ \Delta \frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n} + \frac{\pi}{4} \left[ \frac{\partial m_2^{(n)}}{\partial z_n} (m_2 + 2m_0^{(n)}) + 2m_2^{(n)} \frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n} - 4m_1^{(n)} \frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n} \right] \right\}, \quad (3.24) \end{aligned}$$

$$m_l^{(n)} = \frac{1}{z_n^2} (m_l - z_n m_{l+1} - \acute{m}_l^{(n)}), \quad m_l^{(n)}(\xi) = \frac{1}{z_n^2} (m_l(\xi) - z_n m_{l+1}(\xi) - \acute{m}_l^{(n)}(\xi)) \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial m_l^{(n)}}{\partial z_n} = \frac{1}{z_n^3} (-2m_l + z_n m_{l+1} + 2\acute{m}_l^{(n)} + z_n \acute{m}_{l+1}^{(n)}). \quad (3.26)$$

Вирази для  $\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)$ ,  $\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)$ ,  $\tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n)$ ,  $\frac{\partial \tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\partial(2z_n)}$ ,  $\frac{\partial \tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)}$  в доданку для вільної енергії Гельмгольца, що враховує другий порядок ТТЗ, отримуються в результаті заміни  $z_n$ ,  $m_l^{(n)}$ ,  $\acute{m}_l^{(n)}$ ,  $m_l^{(nm)}$  в виразах (3.20)–(3.26) на  $2z_n$ ,  $\tilde{m}_l^{(n)}$ ,  $\tilde{\acute{m}}_l^{(n)}$ ,  $\tilde{m}_l^{(nm)}$ , відповідно. Диференціюючи  $\frac{\beta A_1}{V}$  по густині, ми отримуємо вираз для хімічного потенціалу  $\beta\mu_1(\xi)$ :

$$\begin{aligned} \beta\mu_1(\xi) = & -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z_n^2 D_0^{(n)}(z_n)} \left\{ \frac{\delta Q_1^{(nm)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} - \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\partial Q_0^{(nm)}(z_n)}{\partial z_n} \right) \right. \\ & + \left( \frac{\delta Q_0^{(nm)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} - \frac{Q_0^{(nm)}(z_n)}{D_0^{(n)}(z_n)} \frac{\delta D_0^{(n)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} \right) \left( \frac{2}{z_n} + \frac{1}{D_0^{(n)}(z_n)} \frac{\partial D_0^{(n)}(z_n)}{\partial z_n} \right) \\ & + \frac{Q_0^{(nm)}(z_n)}{D_0^{(n)}(z_n)} \left[ \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\partial D_0^{(n)}(z_n)}{\partial z_n} \right) - \frac{1}{D_0^{(n)}(z_n)} \frac{\delta D_0^{(n)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} \frac{\partial D_0^{(n)}(z_n)}{\partial z_n} \right] \\ & \left. - \frac{Q_1^{(nm)}(z_n)}{D_0^{(n)}(z_n)} \frac{\delta D_0^{(n)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} + \frac{1}{D_0^{(n)}(z_n)} \frac{\delta D_0^{(n)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} \frac{\partial Q_0^{(nm)}(z_n)}{\partial z_n} \right\}, \quad (3.27) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
\beta\mu_2(\xi) = & -\frac{\pi\beta^2\epsilon_0^2}{(2z_n)^2\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \left[ \kappa^{HS} \left\{ \frac{\delta\tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)} - \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\partial\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right) \right. \right. \\
& + \left( \frac{\delta\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)} - \frac{\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\delta\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)} \right) \left( \frac{1}{z_n} + \frac{1}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\partial\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right) \\
& + \frac{\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \left[ \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\partial\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right) - \frac{1}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\delta\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)} \frac{\partial\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right] \\
& \left. - \frac{\tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n)}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\delta\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)} + \frac{1}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\delta\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)} \frac{\partial\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right\} + \frac{\delta\kappa^{HS}}{\delta\rho(\xi)} \\
& \times \left\{ \tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n) - \frac{\partial\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} + \tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n) \left( \frac{1}{z_n} + \frac{1}{\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)} \frac{\partial\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)} \right) \right\} \quad (3.28)
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
\frac{\delta Q_0^{(nm)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} = & \left\{ \pi \left( \frac{m_3(\xi)}{3} + \frac{z_n m_2^{(n)}(\xi)}{2} \right) (m_0^{(nm)})^2 + (2\Delta + \pi m_3 + \pi z_n m_2^{(n)}) \right. \\
& \times m_0^{(nm)} m_0^{(nm)}(\xi) + \pi z_n \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{m_2(\xi)}{2} + m_0^{(n)}(\xi) \right) (m_1^{(nm)})^2 + \left( \frac{m_2}{2} + m_0^{(n)} \right) \right. \\
& \times m_1^{(nm)} m_1^{(nm)}(\xi) - \left. \left. \left( \frac{m_3(\xi)}{6} + m_1^{(n)}(\xi) \right) m_0^{(nm)} m_1^{(nm)} \right. \right. \\
& \left. \left. + \left( \frac{\Delta}{\pi} - m_1^{(n)} \right) \left( m_0^{(nm)} m_1^{(nm)}(\xi) + m_1^{(nm)} m_0^{(nm)}(\xi) \right) \right] \right\}, \quad (3.29)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta Q_1^{(nm)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} = & \left\{ \pi \left( \frac{m_3(\xi)}{3} + \frac{z_n m_2^{(n)}(\xi)}{2} \right) m_0^{(nm)} m_1^{(nm)} + \left( \Delta + \frac{\pi m_3}{2} + \frac{\pi z_n m_2^{(n)}}{2} \right) \right. \\
& \left( m_0^{(nm)} m_1^{(nm)}(\xi) + m_1^{(nm)} m_0^{(nm)}(\xi) \right) + \pi z_n \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{m_2(\xi)}{2} + m_0^{(n)}(\xi) \right) m_1^{(nm)} m_2^{(nm)} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{m_2}{2} + m_0^{(n)} \right) \left( m_1^{(nm)} m_2^{(nm)}(\xi) + m_2^{(nm)} m_1^{(nm)}(\xi) \right) \right. \\
& \left. - \left( \frac{m_3(\xi)}{6} + m_1^{(n)}(\xi) \right) (m_1^{(nm)})^2 + \left( \frac{\Delta}{\pi} - m_1^{(n)} \right) 2m_1^{(nm)} m_1^{(nm)}(\xi) \right] \right\} \quad (3.30)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta D_0^{(n)}(z_n)}{\delta\rho(\xi)} = & 2\pi \left\{ \frac{1}{3} \pi m_3(\xi) \left[ \frac{1}{2} m_1^{(n)} - \frac{1}{z_n} \left( m_0^{(n)} + \frac{1}{2} m_2 \right) \right] \right. \\
& \left. - \Delta \left( \frac{1}{6} m_3(\xi) + m_1^{(n)}(\xi) \right) - \left( \frac{1}{2} m_2(\xi) + m_0^{(n)}(\xi) \right) \left[ \frac{1}{z_n} \left( \Delta + \frac{1}{2} \pi m_3 \right) \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}\pi m_2^{(n)}] - \frac{1}{4}\pi m_2^{(n)}(\xi)(m_2 + 2m_0^{(n)}) + \pi m_1^{(n)}m_1^{(n)}(\xi)\}, \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial Q_0^{(nm)}(z_n)}{\partial z_n}\right) &= \frac{\pi}{2}\left[\left(z_n\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_2^{(n)}}{\partial z_n}\right) + m_2^{(n)}(\xi)\right)(m_0^{(nm)})^2\right. \\ &+ \left.\left(z_n\frac{\partial m_2^{(n)}}{\partial z_n} + m_2^{(n)}\right)2m_0^{(nm)}m_0^{(nm)}(\xi) + \left(\frac{m_2(\xi)}{2} + z_n\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n}\right)\right.\right. \\ &+ \left.\left.m_0^{(n)}(\xi)\right)(m_1^{(nm)})^2 + \left(\frac{m_2}{2} + z_n\frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n} + m_0^{(n)}\right)2m_1^{(nm)}m_1^{(nm)}(\xi)\right] \\ &- \left(\frac{\pi m_3(\xi)}{6} + \pi m_1^{(n)}(\xi) + \pi z_n\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n}\right)\right)m_1^{(nm)}m_0^{(nm)} \\ &+ \left(\Delta - \pi m_1^{(n)} - \pi z_n\frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n}\right)\left(m_1^{(nm)}m_0^{(nm)}(\xi) + m_1^{(nm)}(\xi)m_0^{(nm)}\right), \quad (3.32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial D_0^{(n)}(z_n)}{\partial z_n}\right) &= \frac{2\pi}{z_n^2}\left[\frac{\pi m_3(\xi)}{3}\left(m_0^{(n)} + \frac{m_2}{2}\right) + \left(\Delta + \frac{\pi m_3}{2}\right)\right. \\ &\times \left.\left(m_0^{(n)}(\xi) + \frac{m_2(\xi)}{2}\right)\right] - \frac{2\pi}{z_n}\left[\frac{\pi m_3(\xi)}{3}\frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n} + \left(\Delta + \frac{\pi m_3}{2}\right)\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n}\right)\right] \\ &- 2\pi\left\{-\frac{\pi m_3(\xi)}{6}\frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n} + \Delta\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n}\right) + \frac{\pi}{4}\left[\frac{\partial m_2^{(n)}}{\partial z_n}\right.\right. \\ &\times \left.\left.(m_2(\xi) + 2m_0^{(n)}(\xi)) + (m_2 + 2m_0^{(n)})\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_2^{(n)}}{\partial z_n}\right) + 2m_2^{(n)}(\xi)\frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n}\right.\right. \\ &\left.\left.+ 2m_2^{(n)}\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_0^{(n)}}{\partial z_n}\right) - 4m_1^{(n)}(\xi)\frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n} - 4m_1^{(n)}\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_1^{(n)}}{\partial z_n}\right)\right]\right\}, \quad (3.33) \end{aligned}$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial m_l^{(n)}}{\partial z_n}\right) = \frac{1}{z_n^3}(-2m_l(\xi) + z_n m_{l+1}(\xi) + 2\acute{m}_l^{(n)}(\xi) + z_n \acute{m}_{l+1}^{(n)}(\xi)). \quad (3.34)$$

$$\frac{\delta\kappa^{HS}}{\delta\rho(\xi)} = -\frac{2\pi m_3(\xi)}{3}\left\{\frac{(1-\eta)^3}{1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4} + \frac{(1+2\eta-3\eta^2+\eta^3)(1-\eta)^4}{(1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4)^2}\right\} \quad (3.35)$$

Вирази для  $\frac{\delta\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)}$ ,  $\frac{\delta\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)}$ ,  $\frac{\delta\tilde{Q}_1^{(nm)}(2z_n)}{\delta\rho(\xi)}$ ,  $\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial\tilde{Q}_0^{(nm)}(2z_n)}{\partial(2z_n)}\right)$ ,  $\frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\partial\tilde{D}_0^{(n)}(2z_n)}{\partial(2z_n)}\right)$  в доданку для хімічного потенціалу, який враховує другий порядок ТТЗ (3.28) отримуються в результаті заміни  $z_n$ ,  $m_l^{(n)}$ ,  $m_l^{(n)}(\xi)$ ,  $\acute{m}_l^{(n)}$ ,  $\acute{m}_l^{(n)}(\xi)$ ,  $m_l^{(nm)}$ ,  $m_l^{(nm)}(\xi)$  в

виразах (3.29)–(3.34) на  $2z_n, \tilde{m}_l^{(n)}, \tilde{m}_l^{(n)}(\xi), \tilde{m}_l^{(n)}, \tilde{m}_l^{(n)}(\xi), \tilde{m}_l^{(nm)}, \tilde{m}_l^{(nm)}(\xi)$ , відповідно.

### 3.1.3.3. Умови фазової рівноваги

Основною перешкодою в теоретичних дослідженнях фазової поведінки полідисперсних систем є той факт, що доводиться мати справу з нескінченною кількістю рівнянь для співіснуючих фаз. Однак, для даної моделі з обрізаною вільною енергією ці рівняння можуть бути написані як система скінченної кількості рівнянь для відповідних узагальнених моментів функції розподілу  $f(\xi)$  [4].

Ми припускаємо, що при певній температурі  $T$  система, яка характеризується материнською густиною  $\rho^{(0)}$  функцією розподілу материнської фази  $f^{(0)}(\xi)$  відокремлюється на  $q$  нових дочірніх фаз з густинами  $\rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(q)}$ , і з  $q$  новими дочірніми розподілами  $f^{(1)}(\xi), f^{(2)}(\xi), \dots, f^{(q)}(\xi)$ . Всі умови фазової рівноваги для полідисперсної системи можуть бути отримані шляхом узагальнення з багатоконпонентного випадку, тобто заміни  $\rho_i \rightarrow \rho f(\xi)d\xi$ . Завдяки такій заміні, термодинамічні властивості системи (вільна енергія Гельмгольца, хімічний потенціал, тиск) стають функціоналами від функції розподілу  $f(\xi)$ . Термодинамічні умови фазової рівноваги означають рівність тисків,

$$P^{(1)}(T, [f^{(1)}(\xi)]) = P^{(2)}(T, [f^{(2)}(\xi)]) = \dots = P^{(q)}(T, [f^{(q)}(\xi)]), \quad (3.36)$$

і хімічних потенціалів для кожного сорту  $\xi$ .

$$\mu^{(1)}(\xi, T, [f^{(1)}(\xi)]) = \mu^{(2)}(\xi, T, [f^{(2)}(\xi)]) = \dots = \mu^{(q)}(\xi, T, [f^{(q)}(\xi)]). \quad (3.37)$$

Фазове розшарування обмежується збереженням загального числа частинок кожного сорту  $\xi$ ,

$$f^{(0)}(\xi) = \sum_{\alpha=1}^q f^{(\alpha)}(\xi)x^{(\alpha)}, \quad (3.38)$$

де  $x^{(\alpha)} = N^{(\alpha)}/N^{(0)}$  є відношення загального числа частинок,  $N^{(\alpha)}$ , в фазі  $\alpha$  до загального числа частинок в материнській фазі  $N^{(0)}$ . Збереження загального об'єму,

який займає материнська фаза:

$$v_0 = \sum_{\alpha=1}^q v^{(\alpha)} x^{(\alpha)}, \quad (3.39)$$

де  $v^{(\alpha)} = 1/\rho^{(\alpha)}$ , ( $\alpha = 1, 2, 3, \dots, q$ ). І нарешті умова нормування для  $f^{(\alpha)}(\xi)$

$$\int f^{(\alpha)}(\xi) d\xi = 1 \quad (3.40)$$

рівняння (3.38) означає збереження загального числа частинок:

$$1 = \sum_{\alpha=1}^q x^{(\alpha)}. \quad (3.41)$$

В даній частині розділу ми розглядаємо двофазне фракціонування полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Морзе ( $\alpha = 1, 2$ ). Ми припускаємо, що термодинамічні властивості моделі залежать від  $K$  узагальнених моментів  $m_0, m_1, m_2, \dots, m_K$ , які визначаються наступним співвідношенням:

$$m_k = \rho \int m_k(\xi) f(\xi) d\xi, \quad k \neq 0, \quad (3.42)$$

і  $m_0 = \rho$ . Для випадку двофазної рівноваги ( $\alpha = 1, 2$ ), умови (3.36)–(3.41) приводять до наступної системи рівнянь:

$$P^{(1)}(T, \{m_k^{(1)}\}) = P^{(2)}(T, \{m_k^{(2)}\}), \quad (3.43)$$

$$\int f^{(\alpha)}(\xi) d\xi = 1, \quad \text{for } \alpha = 1 \text{ or } \alpha = 2, \quad (3.44)$$

і

$$m_k^{(1)} = m_0^{(1)} \int m_k^{(1)}(\xi) f^{(0)}(\xi) H(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\}) d\xi, \quad k \neq 0, \quad (3.45)$$

де

$$H(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\}) = \frac{(\rho^{(1)} - \rho^{(2)}) A_{12}(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\})}{(\rho^{(1)} \rho^{(2)} / \rho^{(0)} - \rho^{(2)}) + (\rho^{(1)} - \rho^{(1)} \rho^{(2)} / \rho^{(0)}) A_{12}(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\})}, \quad (3.46)$$

$$A_{12}(\xi, T, \{m^{(1)}\}\{m^{(2)}\}) = \frac{\rho^{(2)}}{\rho^{(1)}} \exp[\mu_{ex}^{(2)}(\xi, T, \{m^{(2)}\}) - \mu_{ex}^{(1)}(\xi, T, \{m^{(1)}\})] \quad (3.47)$$

і  $\mu_{ex}^{(1)}$  є надлишкове (від ідеального газу) значення хімічного потенціалу в фазі 1. Розв'язок системи рівнянь (3.43)–(3.45), для даної температури  $T$ , для густини материнської фази  $\rho^{(0)}$ , і для материнської функції розподілу по сортах  $f^{(0)}(\xi)$  дає співіснуючі густини  $\rho^{(\alpha)}$  двох нових дочірніх фаз і відповідні функції розподілу по сортах  $f^{(\alpha)}(\xi)$ ,  $\alpha = 1, 2$ . Співіснуючі густини для різних температур дають бінодалі, які закінчуються при температурі, для якої густина однієї з фаз є рівна густині материнської фази  $\rho^{(0)}$ . Ці кінцеві точки утворюють співіснуючі криві хмари та тіні, які перетинаються в критичній точці, яка характеризується критичною температурою  $T_{cr}$  та критичною густиною  $\rho_{cr} = \rho^{(1)} = \rho^{(2)} = \rho^{(0)}$ . Криві хмари та тіні можна отримати як спеціальний розв'язок загальної задачі на співіснування, коли властивості однієї фази дорівнюють властивостям материнської фази: припускаючи, що фаза 2 є фаза хмари, тобто,  $\rho^{(2)} = \rho^{(0)}$ , і слідуючи вище описаній схемі ми прийдемо до такої самої системи рівнянь, але з  $\rho^{(2)}$  та  $f^{(2)}(\xi)$  заміненіми на  $\rho^{(0)}$  і  $f^{(0)}(\xi)$ , відповідно.

### 3.1.4. Результати і обговорення

В цій частині даного розділу ми представляємо чисельні результати для фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією типу Морзе. Для функції розподілу по сортах  $f(\xi)$  ми вибрали логарифмічний розподіл, тобто

$$f^{(LN)}(\xi) = \frac{I}{\sqrt{2\pi \ln I}} \exp \left\{ -\frac{\ln^2[I^{3/2}\xi]}{2 \ln I} \right\}, \quad (3.48)$$

де  $I$  є індекс полідисперсності. Логарифмічний розподіл часто зустрічається в колоїдних та полімерних системах [5]. Зазначимо, що в монодисперсній границі ( $I = 1$ ), цей розподіл є дельта-функцією Дірака,  $\delta(\xi - 1)$ . І навпаки, коли  $I$  стає дуже великим ( $I \gg 1$ ), такий розподіл стає дуже широким, збільшуючи тим самим важливість частинок з великим значенням  $\xi$ . Всі розрахунки були проведені для парного потенціалу типу Морзе (3.1) з  $N_M = 1$ ,  $M = 1$ , з  $z_1 = 1.8\sigma_0$ . Ми розгляда-

ємо два типи полідисперсності моделі: полідисперсність тільки по енергії взаємодії парного потенціалу  $A_{11}(\xi)$  і полідисперсність як по енергії взаємодії  $A_{11}(\xi)$ , так і по розміру твердої сфери  $\sigma(\xi)$ . У першому випадку ми вибрали  $A_{11}(\xi) = A_0\xi$  та  $\sigma(\xi) = \sigma_0$ , а в другому випадку  $A_{11}(\xi) = A_0\xi$  та  $\sigma(\xi) = \sigma_0\xi^{1/4}$ . Тут  $A_0 = 1$  і  $\sigma_0$  є розмір твердої сфери для монодисперсної версії моделі при  $I = 1$ , який використовується як одиниця довжини. В подальшому густина  $\rho$  і температура  $T$  представлені в безрозмірних одиницях, тобто  $\rho^* = \rho\sigma_0^3$  та  $T^* = k_B T / \epsilon_0$ .

Використовуючи вище згадану версію теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку і базисне гіперланцюжкове наближення з містковою функцією Верле [134, 135], як перший крок нашого чисельного дослідження, ми провели розрахунок термодинамічних властивостей монодисперсної версії моделі, тобто для  $I = 1$ . Відомо, що остання теорія є дуже точною для передбачення властивостей простих рідин [135]. Порівняння результатів обох теорій для тиску і хімічного потенціалу (рисунок 3.1) при трьох різних температурах показує, що теорія Баркера-Хендерсона здатна дати відносно точні результати при малих і середніх густинах. При високих значеннях густин передбачення теорії Баркера-Хендерсона є дещо менш точними.

Далі ми виконуємо розрахунки для фазових діаграм полідисперсної версії моделі при різних значеннях індекса полідисперсності  $I$ . Наші результати для моделі з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії представлені на рисунку 3.2, а для моделі з полідисперсністю як по енергії взаємодії, так і по розміру твердої сфери показані на рисунку 3.3. Коли  $I = 1$ , фазова діаграма містить звичайне закінчення бінодалі в критичній точці. В цьому випадку криві хмари та тіні збігаються, а критична точка знаходиться в їх максимумі. А для полідисперсної системи ( $I \neq 1$ ), для кожної густини материнської фази  $\rho^{(0)}$ , є різні бінодалі. Кожна бінодаль є обрізана при максимальній температурі з відповідними густинами,  $\rho^{(1)}$  та  $\rho^{(2)}$ , які лежать на кривих хмари та тіні, відповідно. Для критичного значення  $\rho^{(0)}$ ,  $\rho^{(0)} = \rho_{cr}$ , відповідна бінодаль проходить через перетин кривих хмари та тіні. Це відбувається при  $T = T_{cr}$  і, оскільки  $\rho_{cr} = \rho^{(1)} = \rho^{(2)} = \rho^{(0)}$ , то точка  $(\rho_{cr}, T_{cr})$  є критичною точкою, де дві співіснуючі фази, (1) та (2), стають іденти-

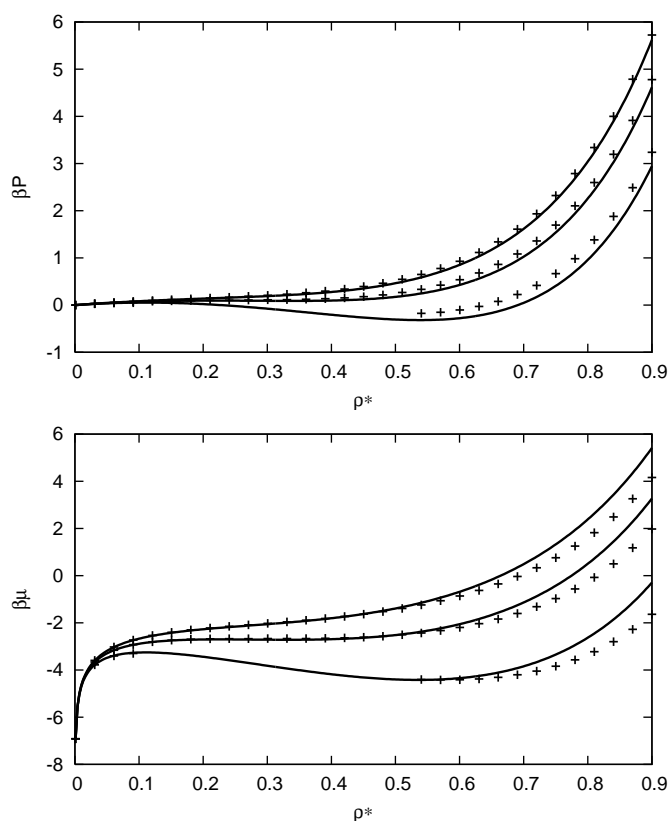


Рис. 3.1. Тиск як функція від густини (верхня панель) та хімічний потенціал як функція від густини (нижня панель) вздовж трьох ізотерм; набір верхніх кривих відповідає температурі  $T^* = 2.5$ , набір середніх кривих відповідає температурі  $T^* = 2$  і нижні криві належать температурі  $T^* = 1.5$ . Хрестиками позначено результати базисного гіперланцюжкового наближення, а суцільні лінії відповідають результатам теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку.

чними. Нас цікавить фазова поведінка системи при відносно великих значеннях полідисперсності. При малій полідисперсності система має тільки одну критичну точку [9, 11, 15, 16, 20], яка є наслідком звичайної критичної точки фазового переходу газ-рідина (ГР) відповідної версії монодисперсної системи. Із збільшенням полідисперсності системи виникає додаткова критична точка, яка зумовлена полідисперсністю. Цей ефект на якісному рівні опису ван дер Ваальса спостерігався Беллієр-Кастеллою та співавторами [4, 7]. Друга критична точка, яку ми позначаємо як полідисперсну (П) критичну точку, знаходиться при більших значеннях густини та при нижчих значеннях температури. Така ситуація спостерігається для обох досліджуваних типів полідисперсності (рисунки 3.2 та 3.3). Із збільшенням полідисперсності, обидві, ГР та П, критичні точки рухаються одна до одної і, при певному граничному значенні полідисперсності вони зливаються в одну точку. При більшому значенні полідисперсності від цього граничного значення не існує критичних точок (рисунок 3.2, нижня панель). З подальшим збільшенням полідисперсності і при нижчих температурах ми очікуємо, що двофазне співіснування стане нестабільним і з'явиться область трифазного співіснування. Для досліджуваних тут, відносно високих, значень полідисперсності ми спостерігаємо досить незвичайну форму для кривих хмари та тіні. Для обох типів полідисперсності вони представлені замкненими кривими еліпсоїдальної та  $\Delta$ -подібної форми для кривих тіні, які наведені на рисунку 3.2 та рисунку 3.3, відповідно, та замкненими кривими лінійної форми для кривих хмари (рисунки 3.2 та 3.3). В останньому випадку рідина та газова вітки кривих хмари майже збігаються для великих значень полідисперсності (3.2 і 3.3, нижні панелі). З подальшим зростанням полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і остаточно зникають.

Накінець, на рисунку 3.4 ми зображаємо функції розподілу полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Морзе і з полідисперсністю по розмірах та енергії взаємодії при двох значеннях температури, одне з яких є вище, а друге нижче від температури другої критичної точки (П), тобто,  $T^* = 1.9$  і  $T^* = 1.4$ , відповідно. Ми представляємо функції розподілу співіснуючих фаз на критичній бінодалі при  $T^* = 1.4$  (рисунок 3.4, верхня панель) і на співіснуючих кривих хмари та



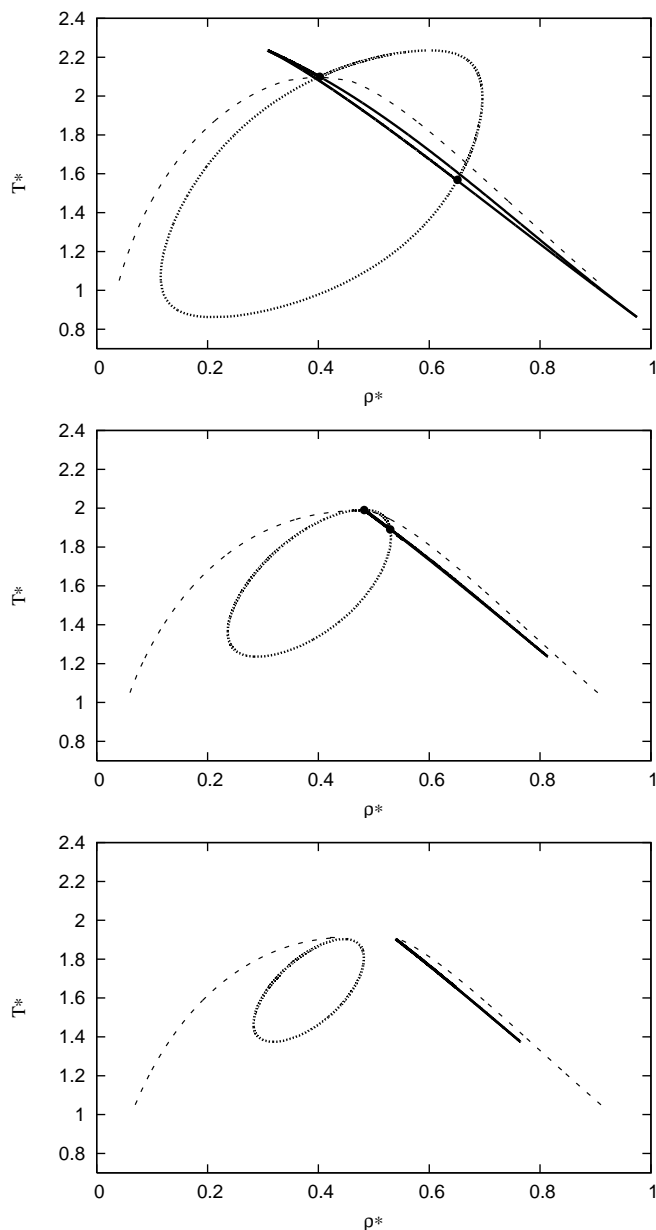


Рис. 3.2. Фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Морзе і з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії в координатах  $(\rho^*, T^*)$  для трьох різних значень індекса полідисперсності  $I$ ,  $I = 1.02967$  (верхня панель),  $I = 1.034$  (середня панель) та  $I = 1.035$  (нижня панель), які отримані за допомогою теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку. І які включають в себе криві хмари (суцільна лінія) та тіні (пунктирна лінія), дві критичні точки та критичні бінодалі (штрихові лінії). Жирними точками позначено розташування критичних точок.

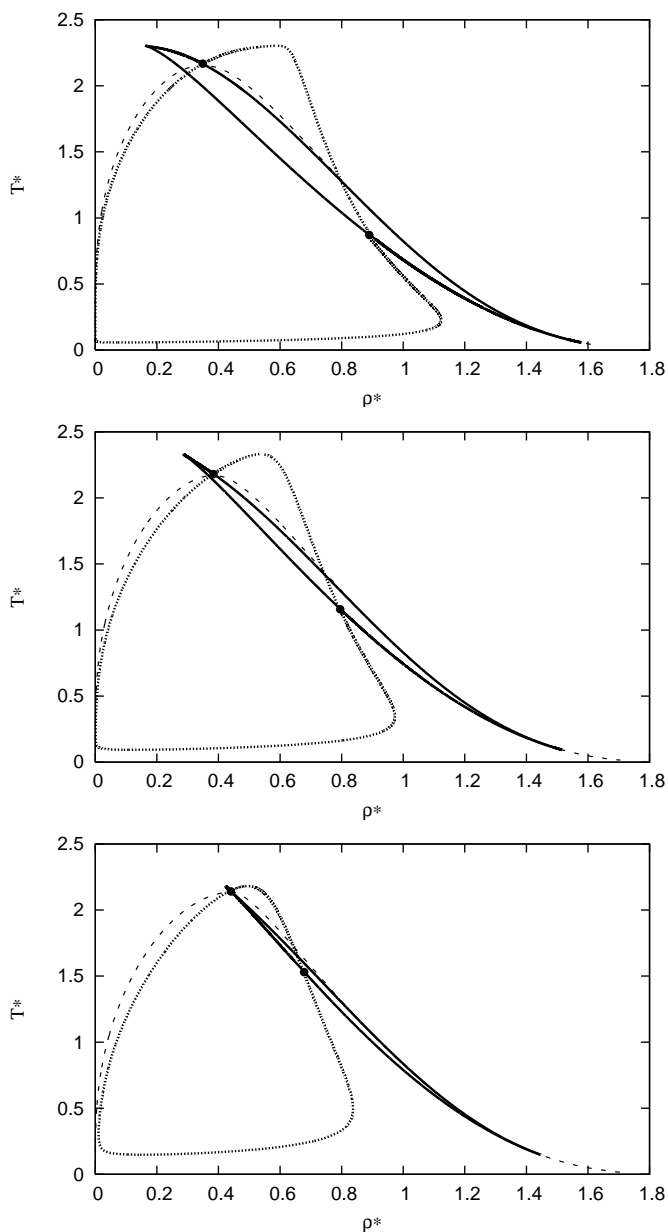


Рис. 3.3. Фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Морзе і з полідисперсністю як по розмірах частинок, так і по енергії взаємодії в координатах  $(\rho^*, T^*)$  для трьох різних значень індекса полідисперсності  $I$ ,  $I = 1.035$  (верхня панель),  $I = 1.045$  (середня панель) та  $I = 1.055$  (нижня панель), які отримані за допомогою теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку. І які включають в себе криві хмари (суцільна лінія) та тіні (пунктирна лінія), дві критичні точки та критичні бінодали (штрихові лінії). Жирними точками позначено розташування критичних точок.

тіні при  $T^* = 1.4$  (рисунок 3.4, середня панель) та  $T^* = 1.9$  (рисунок 3.4, нижня панель). Як відомо з [9, 11, 15, 16], на бінодалі частинки з більшими значеннями  $\xi$  фракціонують в рідку фазу, а частинки з меншими значеннями  $\xi$  фракціонують в газову фазу. Фракціонування частинок до фази тіні досліджуваної моделі залежить від температури. Для температури вищої від критичної температури, яка зумовленою полідисперсністю ( $\Pi$ ), ми спостерігаємо фракціонування звичайного типу, тобто рідинна фаза тіні містить частинки з більшим значенням  $\xi$ , ніж (відповідна співіснуюча з нею) газова фаза хмари, у той час як газова фаза тіні містить частинки з меншим значенням  $\xi$ , ніж (відповідна співіснуюча з нею) рідка фаза хмари (рисунок 3.4, нижня панель). Зазначимо, що функції розподілу для газової і рідинної фаз хмари є завжди однакові і співпадають з функцією розподілу материнської фази. Ситуація змінюється при температурах нижчих від температури другої критичної точки (рисунок 3.4, середня панель). В цьому випадку як рідинна, так і газова фази тіні містять частинки з меншим значенням  $\xi$ , ніж рідинна і газова фази хмари. У той же час рідинна фаза тіні має частинки з більшим значенням  $\xi$ , ніж газова фаза тіні. Така поведінка моделі пов'язана з тим, що при температурах, які є нижчими від температури другої критичної точки, обидві вітки кривої тіні розташовані зліва від обох віток кривої хмари. Тобто, густина фаз тіні є завжди нижча від густини фаз хмари.

### 3.1.5. Висновки

В цьому підрозділі представлено узагальнення термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку для опису фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер, міжчастинкова взаємодія якої описується потенціалом типу Морзе. Для перевірки точності теорії, ми порівнюємо її передбачення для граничного випадку монодисперсної системи з передбаченнями дуже точного базисного гіперланцюжкового наближення. Теорія використана для опису фазової поведінки газ-рідина суміші з різними типами та ступенями полідисперсності. В узгодженні з попередніми дослідженнями [4, 7], які були проведені на якісно-

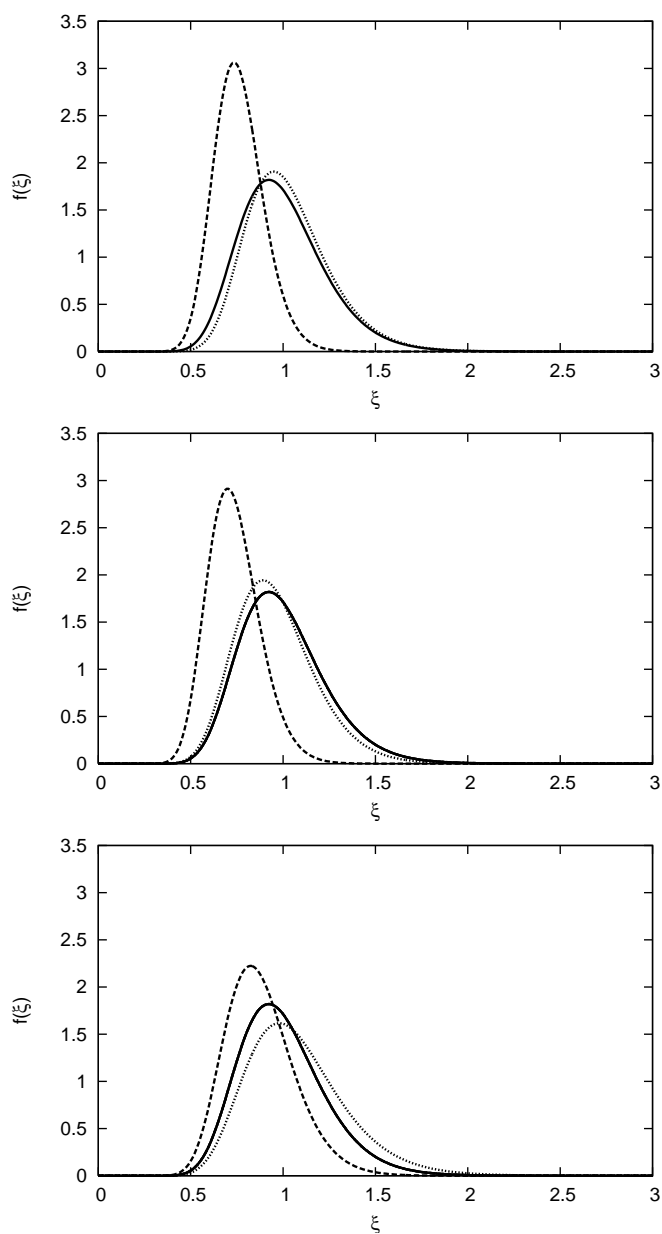


Рис. 3.4. На верхній панелі зображено материнську  $f^{(0)}(\xi)$  (суцільна лінія) та дочірні  $f^{(1)}(\xi)$  (відповідає газовій фазі, штрихова лінія) і  $f^{(2)}(\xi)$  (відповідає рідинній фазі, пунктирна лінія) функції розподілу для критичної бінодалі при  $I = 1.055$  та  $T^* = 1.4$ . На середній панелі показано  $f^{(1)}(\xi)$  (відповідає газовій тині, штрихова лінія),  $f^{(2)}(\xi) = f^{(0)}(\xi)$  (відповідає рідинній і газовій хмарі, суцільна лінія) та  $f^{(1)}(\xi)$  (відповідає рідинній тині, пунктирна лінія) функції розподілу при  $I = 1.055$  та  $T^* = 1.4$ . На нижній панелі показано те саме, що і на середній панелі, тільки при  $T^* = 1.9$ .

му рівні опису ван дер Ваальса, ми спостерігаємо появу другої критичної точки, яка зумовлена полідисперсністю. Із збільшенням полідисперсності ці дві критичні точки зливаються, і врешті-решт зникають. Тобто для полідисперсності, яка є більшою за деяке певне порогове значення, немає критичних точок. Відповідні криві хмари та тіні представлені замкненими кривими з газовими та рідинними вітками кривих хмари, які майже збігаються з збільшенням полідисперсності. З подальшим зростанням полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і врешті-решт зникають.

### **3.2. Двофазна та трифазна рівновага в полідисперсній суміші юкавівських твердих сфер. Високотемпературне та середньосферичне наближення**

Використовуючи високотемпературне (ВТН) та середньосферичне наближення (ССН) досліджено фазову поведінку полідисперсної суміші юкавівських твердих сфер при високих ступенях полідисперсності. Застосовано схему, яка була розвинена для обчислення фазових діаграм полідисперсних сумішей, які описуються моделями обрізаної вільної енергії, тобто моделями, вільна енергія Гельмгольца яких визначається обмеженим числом узагальнених моментів функції розподілу. В топології двофазних діаграм при високому ступені полідисперсності спостерігаються деякі нові властивості: криві хмари та тіні перетинаються двічі, і кожна з них утворює замкнену петлю еліпсоїдальної форми, причому рідинна і газова вітки кривої хмари майже збігаються. При певному граничному значенні індекса полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і зникають. Вище, ніж це граничне, значення індекса полідисперсності при нижчих температурах зумовлює появу трифазної рівноваги. Представлено і проаналізовано відповідні фазові діаграми разом з функціями розподілу трьох співіснуючих фаз. Спостерігається загалом добре узгодження між результатами двох різних теоретичних методів, тобто ВТН і ССН. Наші результати підтверджують якісні передбачення для три-

фазного співіснування, які були отримані раніше в рамках наближення ван дер Ваальса.

### 3.2.1. Вступ

Недавно, викривуючи схему, яка ґрунтується на наближенні ван дер Ваальса, було описано трифазну рівновагу в полідисперсній колоїдній суміші з високим ступенем полідисперсності [7]. В даному підрозділі ми пропонуємо в рамках ВТН та ССН відповідне узагальнення схеми, яка була використана в [7]. Ми використовуємо схему, яка була розвинена для вивчення двофазної та трифазної рівноваги в колоїдній суміші з високим ступенем полідисперсності. Даний підрозділ організований таким чином: у наступній секції 3.2.2 ми описуємо модель, в секції 3.2.3 ми представляємо аналітичні вирази для термодинамічних властивостей розглядуваної моделі, які отримані за допомогою ВТН та ССН і обговорюємо схему, яка необхідна для розрахунку двофазних та трифазних діаграм. У секції 3.2.4 ми представляємо і обговорюємо результати цих обчислень. Наші висновки представлені в секції 3.2.5.

### 3.2.2. Модель

Ми розглядаємо рідину з міжчастинковою взаємодією, яка представлена наступним потенціалом твердих сфер Юкави

$$U_{HSY}(\xi, \xi'; r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma(\xi, \xi') \\ -\frac{\epsilon_0}{r} \frac{A(\xi)A(\xi')}{z} e^{-z[r-\sigma(\xi, \xi')]}, & r > \sigma(\xi, \xi'), \end{cases} \quad (3.49)$$

де  $\xi$  є атрибут полідисперсності, тобто неперервний варіант (неперервна версія) індексу сорту,  $\sigma(\xi)$  є діаметр твёрдосферної частинки сорту  $\xi$ ,  $\sigma(\xi, \xi') = [\sigma(\xi) + \sigma(\xi')]/2$ ,  $z_n$  та  $\epsilon_0$  є довжина екранування та сила взаємодії потенціалу Юкави, відповідно. Рідина характеризується температурою  $T$  (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , де  $k_B$  є стала Больцмана), загальною густиною  $\rho$ , та функцією розподілу сортів  $f(\xi)$  ( $\int f(\xi) d\xi = 1$ ).

### 3.2.3. Теорія

Використовуючи ВТН та ССН ми тут описуємо термодинамічні властивості розглядуваної моделі. Обидві теорії були використані раніше [9, 20] для вивчення фазової поведінки полідисперсних колоїдних сумішей з парним потенціалом вище згаданого типу (3.49). Тому тут ми представимо тільки кінцеві вирази для величин, які необхідні для розрахунків наших фазових діаграм. Для детальної інформації про підходи ВТН та ССН ми посилаємося на оригінальні публікації.

#### 3.2.3.1. Високотемпературне наближення

Відповідно до ВТН, вільна енергія Гельмгольца  $A$  може бути записана як сума двох доданків: вільної енергії базисної системи ( $A_{ref}$ ) та доданку, який описує внесок потенціалу Юкави до вільної енергії ( $A_1$ ):

$$A = A_{ref} + A_1 = A_{HS} + A_1. \quad (3.50)$$

Тут  $A_{ref} = A_{HS}$ , де  $A_{HS}$  є вільна енергія твёрдосферної рідини, а для  $A_1$  ми маємо:

$$\frac{\beta A_1}{V} = -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z} \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi')A(\xi)A(\xi')\tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z), \quad (3.51)$$

де  $\tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z)$  є образ Лапласа радіальної функції розподілу твердих сфер

$$\tilde{G}^{(HS)}(\xi, \xi'; z) = e^{z\sigma(\xi, \xi')} \int_0^\infty dr r e^{-zr} g_{(HS)}(\xi, \xi'; r). \quad (3.52)$$

Для радіальної функції розподілу тут ми використовуємо наближення Перкуса-Євіка, оскільки є відомий аналітичний вираз для її образу Лапласа. Всі інші термодинамічні величини можуть бути отримані з використання виразу для вільної енергії Гельмгольца (3.50) та стандартних термодинамічних співвідношень, тобто диференціюючи  $A$  по густині, ми отримуємо вираз для хімічного потенціалу:

$$\beta\mu(\xi) = \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\beta A}{V} \right), \quad (3.53)$$

а вираз для тиску системи  $P$  може бути розрахований на підставі наступного загального співвідношення:

$$\beta P = \beta \int d\xi \rho(\xi) \mu(\xi) - \frac{\beta A}{V}. \quad (3.54)$$

В вище згаданих виразах  $A_{HS}$  та  $\mu(\xi)^{(HS)}$  розраховуються за допомогою відповідних виразів Мансурі-Карнахана-Старлінга-Леланда-Бублика [133].

В рамках підходу ВТН наша модель належить до класу 'моделей з обрізаною вільною енергією', тобто моделей, термодинамічні властивості (вільна енергія Гельмгольца, хімічний потенціал, тиск) яких визначаються обмеженим числом узагальнених моментів функції розподілу. В даній роботі (підрозділі, другій частині даного розділу) ми маємо наступні моменти:

$$m_{l,0} = \int d\xi \rho(\xi) m_{l,0}(\xi) f(\xi), \quad m_{l,0}(\xi) = \sigma^l(\xi), \quad (3.55)$$

$$m_{l,\varphi} = \int d\xi \rho(\xi) m_{l,\varphi}(\xi) f(\xi),$$

$$m_{l,\varphi}(\xi) = \sigma^l(\xi) \varphi(z, \sigma(\xi)), \quad \varphi(z, \sigma(\xi)) = \frac{1}{z^2} (1 - z\sigma(\xi) - e^{-z\sigma(\xi)}), \quad (3.56)$$

$$m_{l,A} = \int d\xi \rho(\xi) m_{l,A}(\xi) f(\xi), \quad m_{l,A}(\xi) = \sigma^l(\xi) A(\xi). \quad (3.57)$$

Далі, ми тут представляємо остаточні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей (вільної енергії Гельмгольца, хімічного потенціалу та тиску), які виражені через узагальнені моменти (3.55)-(3.57). Для вільної енергії Гельмгольца маємо:

$$\frac{\beta A_1}{V} = -2\pi \beta \epsilon_0 \frac{Q_{0,A}(z)}{z^3 D_0(z)}, \quad (3.58)$$

де

$$D_0(z) = \Delta^2 - \frac{2\pi}{z} \left( \Delta + \frac{\pi m_{3,0}}{2} \right) \left( m_{0,\varphi} + \frac{m_{2,0}}{2} \right) - 2\pi \left\{ \Delta m_{1,\varphi} + \frac{\pi}{4} \left[ m_{2,\varphi} \left( m_{2,0} + 2m_{0,\varphi} \right) - 2 \left( m_{1,\varphi} \right)^2 \right] \right\}, \quad \Delta = 1 - \frac{\pi m_{3,0}}{6}, \quad (3.59)$$



$$Q_{0,A}(z) = \left\{ \Delta \left( m_{0,A} \right)^2 + \frac{\pi}{2} \left[ \left( m_{3,0} + z m_{2,\varphi} \right) \left( m_{0,A} \right)^2 + \left( \frac{z}{2} m_{2,0} + z m_{0,\varphi} \right) \left( m_{1,A} \right)^2 \right] + z \left( \Delta - \pi m_{1,\varphi} \right) m_{1,A} m_{0,A} \right\}. \quad (3.60)$$

Диференціюючи  $\frac{\beta A_1}{V}$  по густині, ми отримуємо вираз для хімічного потенціалу  $\beta\mu_1(\xi)$ :

$$\beta\mu_1(\xi) = -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z^3 D_0(z)} \left( \frac{\delta Q_{0,A}(z)}{\delta\rho(\xi)} - \frac{Q_{0,A}(z)}{D_0(z)} \frac{\delta D_0(z)}{\delta\rho(\xi)} \right), \quad (3.61)$$

де

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_{0,A}(z)}{\delta\rho(\xi)} = & \left\{ \pi \left( \frac{m_{3,0}(\xi)}{3} + \frac{z m_{2,\varphi}(\xi)}{2} \right) \left( m_{0,A} \right)^2 \right. \\ & + \left( 2\Delta + \pi m_{3,0} + \pi z m_{2,\varphi} \right) m_{0,A} m_{0,A}(\xi) + \pi z \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{m_{2,0}(\xi)}{2} + m_{0,\varphi}(\xi) \right) \left( m_{1,A} \right)^2 \right. \\ & + \left( \frac{m_{2,0}}{2} + m_{0,\varphi} \right) m_{1,A} m_{1,A}(\xi) - \left( \frac{m_{3,0}(\xi)}{6} + m_{1,\varphi}(\xi) \right) m_{0,A} m_{1,A} \\ & \left. \left. + \left( \frac{\Delta}{\pi} - m_{1,\varphi} \right) \left( m_{0,A} m_{1,A}(\xi) + m_{1,A} m_{0,A}(\xi) \right) \right] \right\} \quad (3.62) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta D_0(z)}{\delta\rho(\xi)} = & 2\pi \left\{ \frac{1}{3} \pi m_{3,0}(\xi) \left[ \frac{1}{2} m_{1,\varphi} - \frac{1}{z} \left( m_{0,\varphi} + \frac{1}{2} m_{2,0} \right) \right] - \Delta \left( \frac{1}{6} m_{3,0}(\xi) \right. \right. \\ & \left. \left. + m_{1,\varphi}(\xi) \right) - \left( \frac{1}{2} m_{2,0}(\xi) + m_{0,\varphi}(\xi) \right) \left[ \frac{1}{z} \left( \Delta + \frac{1}{2} \pi m_{3,0} \right) + \frac{1}{2} \pi m_{2,\varphi} \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{4} \pi m_{2,\varphi}(\xi) \left( m_{2,0} + 2m_{0,\varphi} \right) + \pi m_{1,\varphi} m_{1,\varphi}(\xi) \right\}. \quad (3.63) \end{aligned}$$

### 3.2.3.2. Середньосферичне наближення

Теорія ССН включає в себе рівняння Орнштейна-Церніке

$$h(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = c(r_{12}; \xi_1, \xi_2) + \rho \int_0^\infty d\xi_3 f(\xi_3) \int d\mathbf{r}_3 c(r_{13}; \xi_1, \xi_3) h(r_{32}; \xi_3, \xi_2), \quad (3.64)$$

та наступні співвідношення замикання:

$$\begin{cases} c(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = \frac{\beta\epsilon_0}{r_{12}} \frac{A(\xi_1)A(\xi_2)}{z} e^{-z[r_{12}-\sigma(\xi_1, \xi_2)]}, & r_{12} > \sigma(\xi_1, \xi_2), \\ h(r_{12}; \xi_1, \xi_2) = -1, & r_{12} \leq \sigma(\xi_1, \xi_2) \end{cases} \quad (3.65)$$

Для багатокomпонентної версії моделі, розв'язок цієї системи рівнянь зводиться до розв'язку одного нелінійного алгебраїчного рівняння для параметру масштабування  $\Gamma$  [136]. В результаті цього, всі термодинамічні властивості моделі можуть бути виражені через цей параметр масштабування [136]. Зовсім недавно ці вирази були представлені в формі, яка придатна для розрахунків фазової поведінки полідисперсної версії розглядуваної моделі [9]. Слідуючи [9] маємо:

$$\beta(A - A_{HS}) = \beta E_Y + \frac{\Gamma^2}{3\pi} \left( \Gamma + \frac{3}{2}z \right), \quad (3.66)$$

$E_Y$  та  $\Gamma$  визначаються наступним чином:

$$\beta E_Y = K \left\{ \rho \Gamma \int_0^\infty d\xi f(\xi) A(\xi) \lambda(\xi) + \frac{\pi}{2\Delta} \frac{[\lambda_1]^2}{1 + \phi_1} + \Delta_N (\lambda_0 + \lambda_1 E_N) \right\}, \quad (3.67)$$

де  $K = -\beta\epsilon_0$ ,  $\Delta = 1 - \eta$ ,  $\eta$  є упаковка і

$$E_N = \frac{z}{2} + \Gamma - \frac{\pi}{2\Delta} \frac{\eta_1}{1 + \phi_1}, \quad (3.68)$$

$$\beta(P - P_{HS}) = -\frac{\Gamma^2}{3\pi} \left( \Gamma + \frac{3}{2}z \right) + \frac{\pi K}{2\Delta^2} P_N \left( P_N + \frac{2z\Delta}{\pi} \Delta_N \right), \quad (3.69)$$

з

$$P_N = \frac{\lambda_1 - \eta_1 \Delta_N}{1 + \phi_1} - \frac{z\Delta}{\pi} \Delta_N. \quad (3.70)$$

Вклад потенціалу Юкави до хімічного потенціалу:

$$\begin{aligned} \frac{\rho\beta}{K} \mu_{YU}^{(ex)}(\xi) &= \rho \lambda(\xi) [A(\xi)\Gamma + \Delta_N(1 + \sigma E_N)] + \frac{\delta\{\Delta_N\}}{\delta\{f(\xi)\}} (\lambda_0 + \lambda_1 E_N) + \frac{\pi\rho}{2\Delta} \\ &\times \frac{\sigma(\xi)\lambda_1}{1 + \phi_1} \left\{ (\lambda_1 - \Delta_N \eta_1) \left( \frac{\pi}{6\Delta} \sigma^2(\xi) - \phi(\xi) \right) \frac{\lambda_1 - \Delta_N \eta_1}{1 + \phi_1} + 2\lambda(\xi) - \Delta_N \eta(\xi) \right\}. \end{aligned} \quad (3.71)$$

$\Gamma$  задовольняє наступне нелінійне алгебраїчне рівняння:

$$\Gamma^2 + z\Gamma = -\pi K D, \quad (3.72)$$

з

$$D = \rho \int_0^\infty d\xi f(\xi) [X(\xi)]^2, \quad (3.73)$$

та

$$X(\xi) = \lambda\sigma(\xi) - \frac{\lambda_1\phi(\xi)}{1+\phi_1} - \Delta_N \left( \eta(\xi) - \frac{\eta_1\phi(\xi)}{1+\phi_1} \right), \quad (3.74)$$

де  $\Delta_N$ ,  $\lambda(\xi)$ ,  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\phi(\xi)$ ,  $\phi_0$ ,  $\phi_1$ ,  $\eta(\xi)$ ,  $\eta_0$ ,  $\eta_1$  мають такий вигляд:

$$\Delta_N = \frac{2\pi\Delta_N[\lambda]}{z^2\Delta(1+\phi^{(1)}) + 2\pi\Delta_N[\eta]}, \quad (3.75)$$

$$\Delta_N[\chi] = \chi_1 \left( \phi_0 - \frac{z}{2} - \Gamma - \frac{\pi m_{2,0}}{2\Delta} \right) - \chi_0(1+\phi_1),$$

де  $\chi_l$  ставиться як для  $\lambda_l$ , так і для  $\eta_l$ .

$$\phi_l = \rho \int_0^\infty d\xi f(\xi) \sigma^l(\xi) \phi(\xi), \quad \phi(\xi) = \frac{\pi}{2\Delta} \frac{\sigma^2(\xi) \Phi_0(z\sigma)}{1 + \Phi_0(z\sigma) \sigma(\xi) \Gamma}, \quad (3.76)$$

$$\eta_l = \rho \int_0^\infty d\xi f(\xi) \sigma^l(\xi) \eta(\xi), \quad \eta(\xi) = \frac{z^2 \sigma^3(\xi) \Psi_1(z\sigma)}{1 + \Phi_0(z\sigma) \sigma(\xi) \Gamma}, \quad (3.77)$$

$$\lambda_l = \rho \int_0^\infty d\xi f(\xi) \sigma^l(\xi) \lambda(\xi), \quad \lambda(\xi) = \frac{A(\xi)}{1 + \Phi_0(z\sigma) \sigma(\xi) \Gamma}, \quad (3.78)$$

$$m_{l,0} = \rho \int_0^\infty d\xi f(\xi) \sigma^l(\xi), \quad \frac{\pi}{6} m_{3,0} = \eta. \quad (3.79)$$

В вище записаних виразах було введено такі функції:

$$\Phi_0(x) = \frac{1}{x}(1 - e^{-x}), \quad \Psi_1(x) = \frac{1}{x^2} \left[ -1 + \left(1 + \frac{x}{2}\right) \Phi_0(x) \right]. \quad (3.80)$$

Також хімічний потенціал включає в себе такі функціональні похідні:

$$\frac{\delta\{\Delta_N\}}{\delta\{f(\xi)\}} = \frac{2\pi}{z^2\Delta(1+\phi_1) + 2\pi\Delta_N[\eta]} \left[ \frac{\delta\{\Delta_N[\lambda]\}}{\delta\{f(\xi)\}} - \Delta_N \left\{ \frac{\delta\{\Delta_N[\eta]\}}{\delta\{f(\xi)\}} - \left( \frac{\sigma^2(\xi)}{12} - \frac{\Delta}{2\pi} \phi(\xi) \right) z^2 \sigma(\xi) \rho \right\} \right], \quad (3.81)$$

та

$$\frac{1}{\rho} \frac{\delta\{\Delta_N[\chi]\}}{\delta\{f(\xi)\}} = \left\{ \sigma(\xi) \left( \phi_0 - \frac{z}{2} - \Gamma - \frac{\pi m_{2,0}}{2\Delta} \right) - \phi_1 - 1 \right\} \chi(\xi) + \left\{ \phi(\xi) + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma^2(\xi) \left[ \sigma(\xi) \left( \frac{1}{3} \phi_0 - \frac{\pi m_{2,0}}{6\Delta} \right) - 1 \right] \right\} \chi_1 - \left\{ \phi(\xi) + \frac{\pi}{6\Delta} \sigma^2(\xi) \phi_1 \right\} \sigma(\xi) \chi_0, \quad (3.82)$$

і тут знову  $\chi$  ставляться як для  $\{\lambda_0, \lambda_1, \lambda(\xi)\}$  з рівняння (3.78), так і для  $\{\eta_0, \eta_1, \eta(\xi)\}$  з рівняння (3.77).

### 3.2.3.3. Умови фазової рівноваги

Ми припускаємо, що при певній температурі  $T$ , система, яка характеризується материнською густиною  $\rho^{(0)}$  і функцією розподілу материнської фази  $f^{(0)}(\xi)$  розділяється на  $q$  дочірніх фаз з густинами  $\rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(q)}$ , і  $q$  дочірніми функціями розподілу  $f^{(1)}(\xi), f^{(2)}(\xi), \dots, f^{(q)}(\xi)$ . Умови фазової рівноваги означають рівність тиску  $P$  та хімічного потенціалу  $\mu(\xi)$  в кожній з  $q$  фаз, тобто

$$P^{(1)}(T, [f^{(1)}(\xi)]) = P^{(2)}(T, [f^{(2)}(\xi)]) = \dots = P^{(q)}(T, [f^{(q)}(\xi)]), \quad (3.83)$$

та

$$\mu^{(1)}(\xi, T, [f^{(1)}(\xi)]) = \mu^{(2)}(\xi, T, [f^{(2)}(\xi)]) = \dots = \mu^{(q)}(\xi, T, [f^{(q)}(\xi)]). \quad (3.84)$$

Тут  $[f(\xi)]$  позначає функціональну залежність відповідної величини від функції розподілу  $f(\xi)$ . Фазовий поділ обмежується збереженням загального числа частинок кожного сорту  $\xi$  та збереженням загального об'єму, який зайнятий материнською фазою, тобто,

$$f^{(0)}(\xi) = \sum_{\alpha}^q f^{(\alpha)}(\xi) x^{(\alpha)}, \quad (3.85)$$

та

$$v_0 = \sum_{\alpha}^q v^{(\alpha)} x^{(\alpha)}, \quad (3.86)$$

де  $x^{(\alpha)} = N^{(\alpha)}/N^{(0)}$  є відношення загального числа частинок в фазі  $\alpha$  до загального числа частинок в материнській фазі,  $v^{(\alpha)} = 1/\rho^{(\alpha)}$ , ( $\alpha = 1, 2, 3, \dots, q$ ). Накінець,

умова нормування функції розподілу  $f^{(\alpha)}(\xi)$

$$\int f^{(\alpha)}(\xi) d\xi = 1 \quad (3.87)$$

в рівнянні (3.85) означає збереження загального числа частинок:

$$1 = \sum_{\alpha}^q x^{(\alpha)}. \quad (3.88)$$

Розв'язок системи рівнянь (3.83)-(3.88) дає густини співіснуючих фаз  $\rho^{(q)}$  і їхні функції розподілу  $f^{(q)}(\xi)$ . Однак, через функціональну залежність вільної енергії Гельмгольца системи від функції розподілу  $f(\xi)$ , розв'язання цієї системи рівнянь без подальшого спрощення є майже неможливим. Проте, для моделей з ОВЕ існує значне спрощення. Для цього класу моделей, система функціональних рівнянь (3.83)-(3.88) може бути записана як система рівнянь для узагальнених моментів функції розподілу  $f(\xi)$  [4, 5, 7, 8]. В даній частині роботи ми дотримуємося схеми, яка була розвинена Ксю та Баусом [4, 7, 8] і представляємо систему рівнянь (3.83)-(3.88) для двофазної та трифазної рівноваги в термінах узагальнених моментів (3.55)-(3.57). Для полідисперсної суміші твердих сфер Юкави, з полідисперсністю по розмірах та по енергії, в рамках ВТН, термодинаміка системи описується набором з дев'яти узагальнених моментів (3.55)-(3.57) та набором з десяти узагальнених моментів (3.76)-(3.79) і параметра масштабування  $\Gamma$  в рамках ССН. Далі ми умовно позначимо ці моменти  $m_k$  і використаємо наступне означення:

$$m_k = \rho \int m_k(\xi) f(\xi) d\xi. \quad (3.89)$$

Зазначимо, що цей набір також включає загальну густину системи, тобто  $m_0(\xi) = 1$  і  $m_0 = \rho$ .

### 3.2.3.4. Двофазне співіснування

У випадку двофазної рівноваги ( $\alpha = 1, 2$ ) умови (3.83)-(3.88) приводять до наступної системи, рівняння якої виражаються через узагальнені моменти  $m_k$ :

$$P^{(1)}(T, \{m_k^{(1)}\}) = P^{(2)}(T, \{m_k^{(2)}\}), \quad (3.90)$$

$$m_k^{(1)} = m_0^{(1)} \int m_k^{(1)}(\xi) f^{(0)}(\xi) H(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\}) d\xi, \quad k \neq 0, \quad (3.91)$$

$$m_k^{(2)} = m_0^{(2)} \int m_k^{(2)}(\xi) f^{(0)}(\xi) \times \left[ \frac{v_2 - v_1}{v_0 - v_1} + \frac{v_2 - v_0}{v_1 - v_0} H(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\}) \right] d\xi, \quad k \neq 0. \quad (3.92)$$

$$\int f^{(\alpha)}(\xi) d\xi = 1, \quad for \quad \alpha = 1 \quad or \quad \alpha = 2, \quad (3.93)$$

з  $k = 1 \dots 8$  для ВТН і  $k = 1 \dots 9$  для ССН. В останньому випадку ця система рівнянь доповнюється наступними двома рівняннями для параметрів масштабування  $\Gamma^{(1)}$  і  $\Gamma^{(2)}$ .

$$\Gamma^{(\alpha)} = -\frac{\pi K D^{(\alpha)}}{z + \Gamma^{(\alpha)}}, \quad \alpha = 1, 2 \quad (3.94)$$

Тут  $\{m^{(q)}\}$  позначає набір всіх моментів в фазі  $q$ ,

$$f^{(1)}(\xi) = f^{(0)}(\xi) H(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\}), \quad (3.95)$$

$$f^{(2)}(\xi) = \frac{v_2 - v_1}{v_0 - v_1} f^{(0)}(\xi) + \frac{v_2 - v_0}{v_1 - v_0} f^{(1)}(\xi), \quad (3.96)$$

$$H(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\}) = \frac{(\rho^{(1)} - \rho^{(2)}) A_{12}(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\})}{(\rho^{(1)} \rho^{(2)} / \rho^{(0)} - \rho^{(2)}) + (\rho^{(1)} - \rho^{(1)} \rho^{(2)} / \rho^{(0)}) A_{12}(\xi, T, m_0^{(2)}, \{m^{(1)}\} \{m^{(0)}\})}, \quad (3.97)$$

$$A_{12}(\xi, T, \{m^{(1)}\} \{m^{(2)}\}) = \frac{\rho^{(2)}}{\rho^{(1)}} \exp[\mu_{ex}^{(2)}(\xi, T, \{m^{(2)}\}) - \mu_{ex}^{(1)}(\xi, T, \{m^{(1)}\})], \quad (3.98)$$

а  $\mu_{ex}^{(q)}$  є надлишкове (від ідеального газу) значення хімічного потенціалу в фазі  $q$ . Розв'язок цієї двофазної задачі (рівняння 3.90), (3.93) та (3.91), (3.92), для даної температури  $T$ , для густини материнської фази  $\rho^{(0)}$ , і для материнської функції розподілу сортів  $f^{(0)}(\xi)$  дає співіснуючі густини  $\rho^{(\alpha)}$  двох нових (дочірніх) фаз і відповідні функції розподілу по сортах в кожній дочірній фазі  $f^{(\alpha)}(\xi)$ ,  $\alpha = 1, 2$ .

Співіснуючі густини для різних температур дають бінодалі, які закінчуються при температурі, для якої густина однієї з фаз є рівна густині материнської фази  $\rho^{(0)}$ . Ці кінцеві точки утворюють співіснуючі криві хмари та тіні, які перетинаються в критичній точці, яка характеризується критичною температурою  $T_{cr}$  та критичною густиною  $\rho_{cr} = \rho^{(1)} = \rho^{(2)} = \rho^{(0)}$ . Криві хмари та тіні можна отримати як спеціальний розв'язок загальної задачі на співіснування, коли властивості однієї фази дорівнюють властивостям материнської фази: припускаючи, що фаза 2 є фаза хмари, тобто,  $\rho^{(2)} = \rho^{(0)}$ , і слідуючи вище описаній схемі ми прийдемо до такої самої системи рівнянь, але з  $\rho^{(2)}$  та  $f^{(2)}(\xi)$  заміненіми на  $\rho^{(0)}$  і  $f^{(0)}(\xi)$ , відповідно.

### 3.2.3.5. Трифазне співіснування

В випадку трифазної рівноваги, умови фазової рівноваги (3.83)–(3.88) приводять до наступної системи рівнянь:

$$P^{(1)}(T, \{m_k^{(1)}\}) = P^{(2)}(T, \{m_k^{(2)}\}) = P^{(3)}(T, \{m_k^{(3)}\}), \quad (3.99)$$

$$\int f^{(1)}(\xi)d\xi = 1, \quad \int f^{(2)}(\xi)d\xi = 1, \quad (3.100)$$

$$m_k^{(\alpha)} = m_0^{(\alpha)} \int m_k^{(\alpha)}(\xi)f^{(0)}(\xi)H_\alpha(\xi)d\xi, \quad k \neq 0, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (3.101)$$

з  $k = 1 \dots 8$  для ВТН та  $k = 1 \dots 9$  для ССН. В останньому випадку ця система рівнянь доповнюється наступними трьома рівняннями для параметрів масштабування  $\Gamma^{(1)}$ ,  $\Gamma^{(2)}$  та  $\Gamma^{(3)}$ .

$$\Gamma^{(\alpha)} = -\frac{\pi K D^{(\alpha)}}{z + \Gamma^{(\alpha)}}, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (3.102)$$

Тут

$$f^{(1)}(\xi) = f^{(0)}(\xi)H_1(\xi), \quad H_1(\xi) = \frac{A_{13}(\xi)}{x_1 A_{13}(\xi) + x_2 A_{23}(\xi) + x_3}, \quad (3.103)$$

$$f^{(2)}(\xi) = f^{(0)}(\xi)H_2(\xi), \quad H_2(\xi) = \frac{A_{23}(\xi)}{x_1 A_{13}(\xi) + x_2 A_{23}(\xi) + x_3}, \quad (3.104)$$

$$f^{(3)}(\xi) = f^{(0)}(\xi)H_3(\xi), \quad H_3(\xi) = \frac{1}{x_1A_{13}(\xi) + x_2A_{23}(\xi) + x_3}. \quad (3.105)$$

$$A_{13}(\xi) = \frac{\rho^{(3)}}{\rho^{(1)}} \exp[\mu_{ex}^{(3)}(\xi, T, \{m^{(3)}\}) - \mu_{ex}^{(1)}(\xi, T, \{m^{(1)}\})], \quad (3.106)$$

$$A_{23}(\xi) = \frac{\rho^{(3)}}{\rho^{(2)}} \exp[\mu_{ex}^{(3)}(\xi, T, \{m^{(3)}\}) - \mu_{ex}^{(2)}(\xi, T, \{m^{(2)}\})], \quad (3.107)$$

$$x_1 = 1 - x_3 - \frac{v_0 - v_1 + x_3(v_1 - v_3)}{v_2 - v_1}, \quad x_2 = \frac{v_0 - v_1 + x_3(v_1 - v_3)}{v_2 - v_1}. \quad (3.108)$$

Розв'язок цієї системи рівнянь для даної температури  $T$ , густини материнської фази  $\rho^{(0)}$ , і материнської функції розподілу  $f^{(0)}(\xi)$  дає співіснуючі густини  $\rho^{(\alpha)}$  трьох нових (дочірніх) фаз і відповідні функції розподілу по сортах в кожній фазі  $f^{(\alpha)}(\xi)$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ .

### 3.2.4. Результати і обговорення

В цій частині ми представляємо чисельні результати для фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер Юкави. Для того, щоб закінчити опис системи, ми вибрали логарифмічний (log-normal) розподіл для функції розподілу сортів  $f(\xi)$  в материнській фазі, тобто

$$f^{(LN)}(\xi) = \frac{I}{\sqrt{2\pi \ln I}} \exp \left\{ -\frac{\ln^2[I^{3/2}\xi]}{2 \ln I} \right\}, \quad (3.109)$$

де  $I$  є індекс полідисперсності. В граничному, монодисперсному випадку ( $I = 1$ ), цей розподіл являє собою дельта-функцію Дірака,  $\delta(\xi - 1)$ . І навпаки, коли  $I$  стає дуже великим ( $I \gg 1$ ), вище записаний розподіл стає дуже широким, збільшуючи при цьому вклад частинок з великим значенням  $\xi$  в фазову поведінку. Всі обчислення були проведені для випадку парного потенціалу Юкави (3.49) із  $z = 1.8\sigma_0$ . Ми тут розглядаємо полідисперсність тільки по енергії взаємодії парного потенціалу  $A_{11}(\xi)$ . В цьому випадку ми вибрали  $A_{11}(\xi) = A_0\xi$  і  $\sigma(\xi) = \sigma_0$ .



Тут,  $A_0 = 1$  і  $\sigma_0$  є розмір твердої сфери для монодисперсної версії моделі при  $I = 1$ , який використовується як одиниця довжини. В подальшому густина  $\rho$  і температура  $T$  є представлені в безрозмірних величинах, тобто  $\rho^* = \rho\sigma_0^3$  і  $T^* = k_B T / \epsilon_0$ .

### 3.2.4.1. Двофазне співіснування

Використовуючи ВТН та ССН, ми порахували фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер Юкави при різних значеннях індекса полідисперсності. На рисунку 3.5 (верхня панель), ми показуємо фазову діаграму газ-рідина для системи в граничному випадку, коли  $I = 1$ . В цьому випадку система є монодисперсна і відповідні криві хмари та тіні збігаються з бінодалями, а критична точка розташована в їхньому максимумі. Крім того, на цьому ж малюнку, ми представляємо фазову діаграму, яка отримана за допомогою методу комп'ютерного моделювання [137, 138]. Як можна було б очікувати, узгодження між результатами комп'ютерного моделювання і теоретичними результатами є достанньо хорошими, а передбачення ССН є дещо точнішими порівняно з передбаченнями ВТН.

На рисунку 3.5 (нижні панелі), ми демонструємо фазові діаграми для розглядуваної моделі при низькому та середньому ступенях полідисперсності ( $I = 1.01$  та  $I = 1.02$ ). Тепер криві хмари та тіні є розділеними, а положення бінодалей залежить від значення загальної густини материнської фази  $\rho^{(0)}$ . Кожна з бінодалей закінчується на кривих хмари та тіні. Відповідні пари кінцевих точок відображають дві фази в рівновазі з нескінченно малою кількістю фази, яка розташована на кривій тіні. Критична точка знаходиться на перетині кривих хмари та тіні, а також бінодалі з критичним значенням материнської загальної густини. Такий тип фазової поведінки є, швидше за все, стандартний і спостерігався в ряді попередніх досліджень [9, 20]. Проте при подальшому збільшенні полідисперсності з'являються деякі нові властивості. При малій полідисперсності система має тільки одну критичну точку [9, 11, 15, 16, 20], яка є наслідком звичайної критичної точки переходу газ-рідина (ГР) відповідної версії монодисперсної системи. Із зростанням полідисперсності з'являється додаткова критична точка, яка є зу-

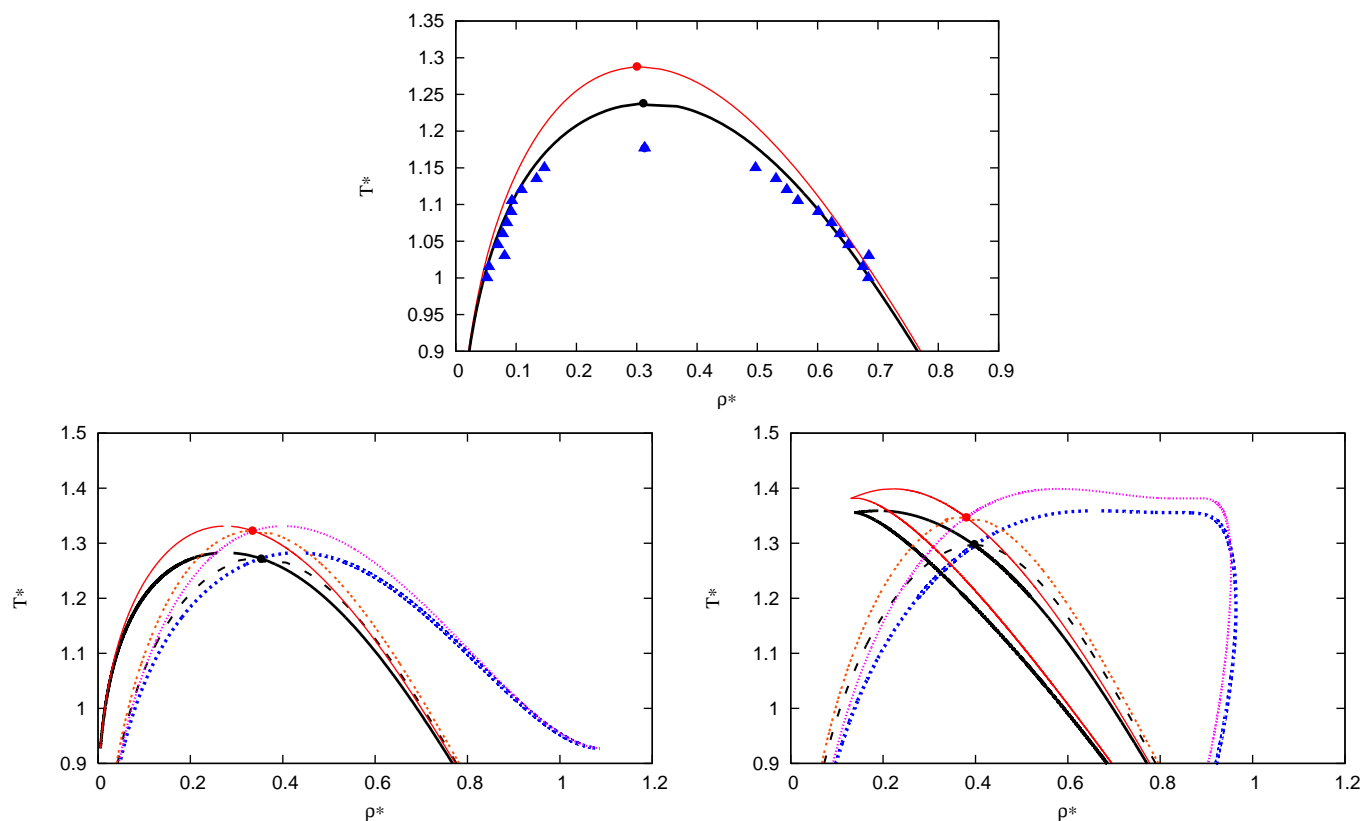


Рис. 3.5. Фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави і з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії в координатах  $(\rho^*, T^*)$  при низькому ( $I = 1.01$ , ліва нижня панель) та середньому ( $I = 1.02$ , права нижня панель) ступенях полідисперсності, які отримані за допомогою ВТН (червоні і фіолетові лінії) та ССН (чорні та сині лінії), і які включають в себе криві хмари (суцільна лінія) та тіні (пунктирна лінія), дві критичні точки та критичні бінодали (штрихові лінії). Жирними точками позначено розташування критичних точок. На верхній панелі продемонстровано фазові діаграми типу рідина—газ для монодисперсної системи ( $I = 1$ ), які отримані за допомогою ВТН (суцільна червона лінія), ССН (суцільна чорна лінія) і результати комп'ютерного моделювання (сині трикутники).

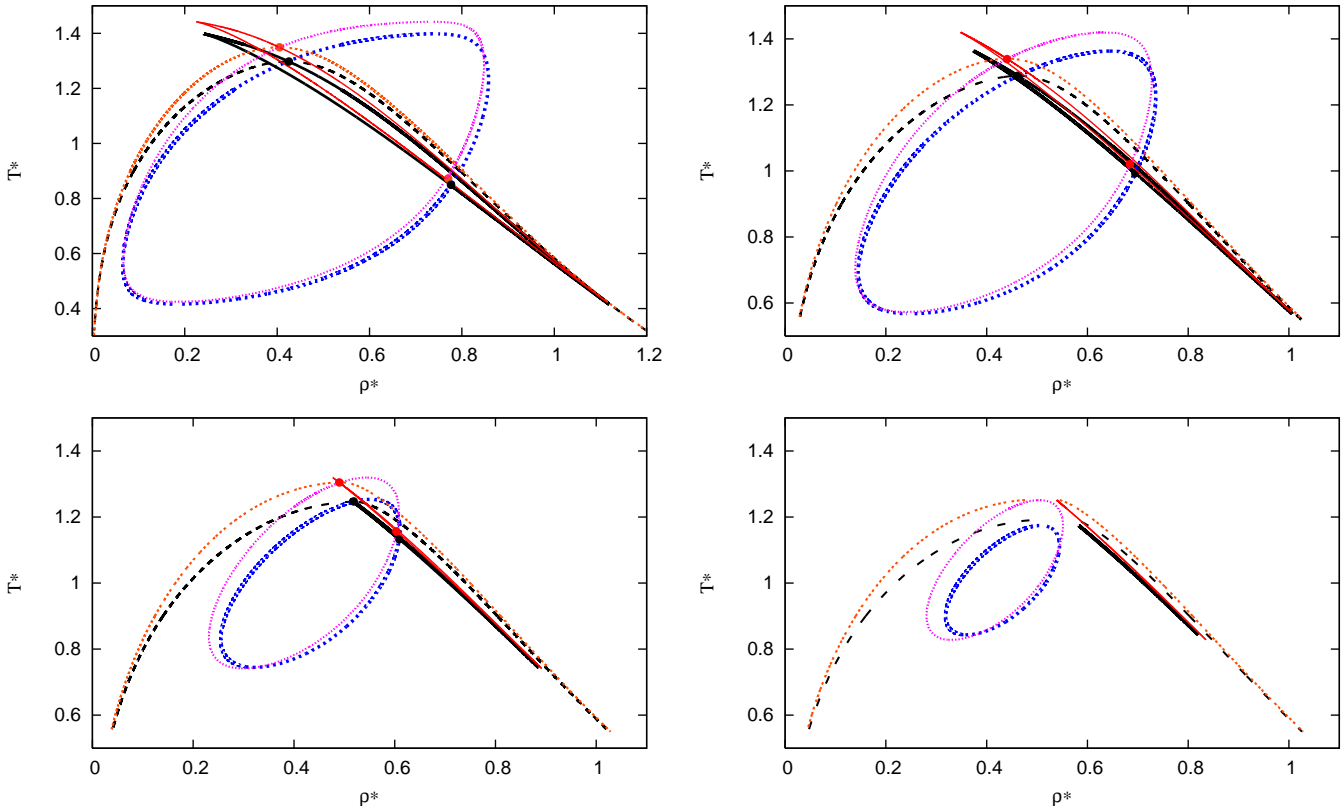


Рис. 3.6. Фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави і з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії в координатах  $(\rho^*, T^*)$  для трьох різних значень індекса полідисперсності  $I$ ,  $I = 1.024$  (ліва верхня панель),  $I = 1.028$  (права верхня панель),  $I = 1.031$  (ліва нижня панель) та  $I = 1.032$  (права нижня панель), які отримані за допомогою ВТН (червоні і фіолетові лінії) та ССН (чорні та сині лінії), і які включають в себе криві хмари (суцільна лінія) та тіні (пунктирна лінія), дві критичні точки та критичні бінодали (штрихові лінії). Жирними точками позначено розташування критичних точок.

мовлена полідисперсністю (рисунок 3.6). Цей ефект на якісному рівні опису ван дер Ваальса був спостережений Белліер-Кастеллою та співавторами [4, 7]. Друга критична точка, яку ми позначаємо як полідисперсну (П) критичну точку, знаходиться при більших значеннях густини і при нижчих значеннях температури. З появою другої критичної точки криві хмари та тіні перетинаються двічі і кожна з них утворює замкнену петлю еліпсоїдальної форми. Із зростанням полідисперсності рідинна і газова вітки кривої хмари наближаються одна до одної.

Табл. 3.1. Параметри критичних точок, які отримані за допомогою ВТН (НТА) та ССН (MSA) для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави і з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії при трьох різних значеннях індекса полідисперсності  $I$ . При  $I = 1.032$  критичні точки відсутні.

		I=1.024	I=1.028	I=1.031
НТА $\rho_{cr,HTA}^*$	LG	0.405	0.44	0.49
	P	0.77	0.684	0.603
НТА $T_{cr,HTA}^*$	LG	1.349	1.339	1.304
	P	0.872	1.02	1.157
MSA $\rho_{cr,MSA}^*$	LG	0.425	0.461	0.518
	P	0.776	0.695	0.609
MSA $T_{cr,MSA}^*$	LG	1.298	1.288	1.247
	P	0.85	0.993	1.133

На рисунку 3.6 зображено фазові діаграми, які отримані за допомогою ВТН та ССН і які включають дві критичні точки, критичні бінодалі та криві хмари та тіні. На лівій верхній панелі ми показуємо результати для індексу полідисперсності  $I = 1.024$ . В таблиці 3.1 приведено значення критичної густини і критичної температури, які отримані за допомогою ВТН та ССН при трьох різних індексах полідисперсності. На правій верхній панелі (рисунок 3.6) ми показуємо результати для індекса полідисперсності  $I = 1.028$ . Із збільшенням полідисперсності ( $I = 1.031$ ), критичні точки ГР та П рухаються одна до одної (рисунок 3.6, ліва нижня панель), а відповідні криві хмари та тіні скорочуються. При певному граничному значенні полідисперсності ( $I = 1.032$ ) вони зливаються. Вище цього

критичного значення немає критичних точок (рисунок 3.6, нижня права панель). "Рідинна" і "газова" вітки кривих хмари при великій полідисперсності майже збігаються (рисунок 3.6, нижня права панель). При подальшому зростанні полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і, врешті-решт, остаточно зникають.

Обидва теоретичні наближення забезпечують кількісно близькі передбачення для фазової поведінки моделі. Полідисперсність не суттєво змінює співвідношення між результатами ВТН та ССН, тобто, ВТН передбачає трохи вищу критичну температуру і трохи нижчу критичну густину. Ми припускаємо, що так само, як і в монодисперсному випадку (рисунок 3.5), ВТН є менш точним ніж ССН. Зазначимо, що ВТН описує кореляції між частинками на рівні базисної системи (в даному випадку системи твердих сфер), нехтуючи при цьому внеском до структури від притягувальної частини потенціалу.

#### 3.2.4.2. Трифазне фракціонування

Як видно з попередньої частини підрозділу, при відносно великих значеннях індекса полідисперсності  $I$  в фазовій поведінці нашої системи з'являються деякі нові властивості, які відсутні при малих значеннях полідисперсності. Зокрема, при граничному значенні  $I$  ( $I = 1.032$ ), критичні точки зникають. Це є ознакою можливості появи трифазної рівноваги. При граничному значенні полідисперсності  $I = 1.032$ , із зростанням температури і при певному її значенні, система фракціонує в три співіснуючі фази. Ми вивчили ці переходи при трьох значеннях індекса полідисперсності  $I$ , тобто при  $I = 1.032, 1.036, 1.039$ . На рисунку 3.7 ми показуємо фазові діаграми системи при різних значеннях  $I$ , які отримані за допомогою ВТН (суцільна лінія) та ССН (пунктирна лінія).  $T_{(I)}^{*(1)}$  поначає граничну лінію між однофазною і двофазною областями при індексі полідисперсності  $I$ , а  $T_{(I)}^{*(2)}$  є гранична лінія між двофазною та трифазною областями. Як видно на рисунку 3.7, ССН зміщує граничну лінію  $T_{(I),HTA}^{*(1)}$ , яка була отримана за допомогою ВТН, до значно вищих значень, а  $T_{(I),HTA}^{*(2)}$  — до трохи нижчих значень. В таблиці 3.2 ми представляємо результати для  $T_{(I)}^{*(1)}$  та  $I$ , а  $T_{(I)}^{*(2)}$ , які отримані за допомогою ВТН та ССН при трьох різних значеннях індекса полідисперсності  $I$ . Із зростанням

полідисперсності, двофазна область розширюється до більш ширшого діапазону температур. Це можна побачити на рисунку 3.7 і в таблиці 3.2. Зазначимо, що в той час як на верхній панелі нова (третя фаза) є низькогустинна фаза, то на нижній панелі новою фазою є середньогустинна фаза.

Табл. 3.2. Граничні лінії, що обмежують дво- та трифазні області, які отримані за допомогою ВТН та ССН для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави і з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії при трьох різних значеннях індекса полідисперсності  $I$ .

		$I=1.032$	$I=1.036$	$I=1.039$
ВТН	$T_{(I)}^{*(1)}$	1.373	1.486	1.577
	$T_{(I)}^{*(2)}$	1.251	1.244	1.242
ССН	$T_{(I)}^{*(1)}$	2.414	2.823	3.160
	$T_{(I)}^{*(2)}$	1.217	1.220	1.218

Як зазначалось вище, полідисперсну систему можна розглядати як суму нескінченної кількості компонент, кожна з яких характеризується неперервною змінною  $\xi$ . Таким чином, правило фаз Гіббса дозволяє фазове фракціонування, скажімо, у  $q$  фаз. Нехай полідисперсна система фракціонує на  $(q - 1)$ - фазову область з визначеними граничними лініями (лініями, які обмежують кожен область)  $T_{(I)}^{*(1)} > T_{(I)}^{*(2)} > T_{(I)}^{*(3)} > \dots > T_{(I)}^{*(q-2)}$ . Із зростанням, як індекса полідисперсності  $I$ , так і  $q$ , при зниженні температури  $T_{(I)}^{*(q-1)}$ , система фракціонує в  $(q)$ -фазну область. Варто зазначити, що в граничному, монодисперсному випадку ( $I = 1$ ) наша система має тільки однофазну область (для  $T^* > T_{cr}^*$ ) і двофазну область (для  $T^* < T_{cr}^*$ ). Коли  $I = 1$ , всі ці температури ( $T_{(I)}^{*(1)}, T_{(I)}^{*(2)}, T_{(I)}^{*(3)}, \dots, T_{(I)}^{*(q-1)}$ ) будуть рівними критичній температурі  $T_{(1)}^{*(1)} = T_{cr}^*$ .

Ми показуємо, як початковий логарифмічний розподіл материнської фази,  $f^{(0)}(\xi)$ , фракціонує на три нові (дочірні) фази. Ступінь фракціонування залежить від температури, і ці три нові (дочірні) функції розподілу  $f^{(1)}(\xi)$ ,  $f^{(2)}(\xi)$  і  $f^{(3)}(\xi)$  змінюються в залежності від температури вздовж кривої співіснування.

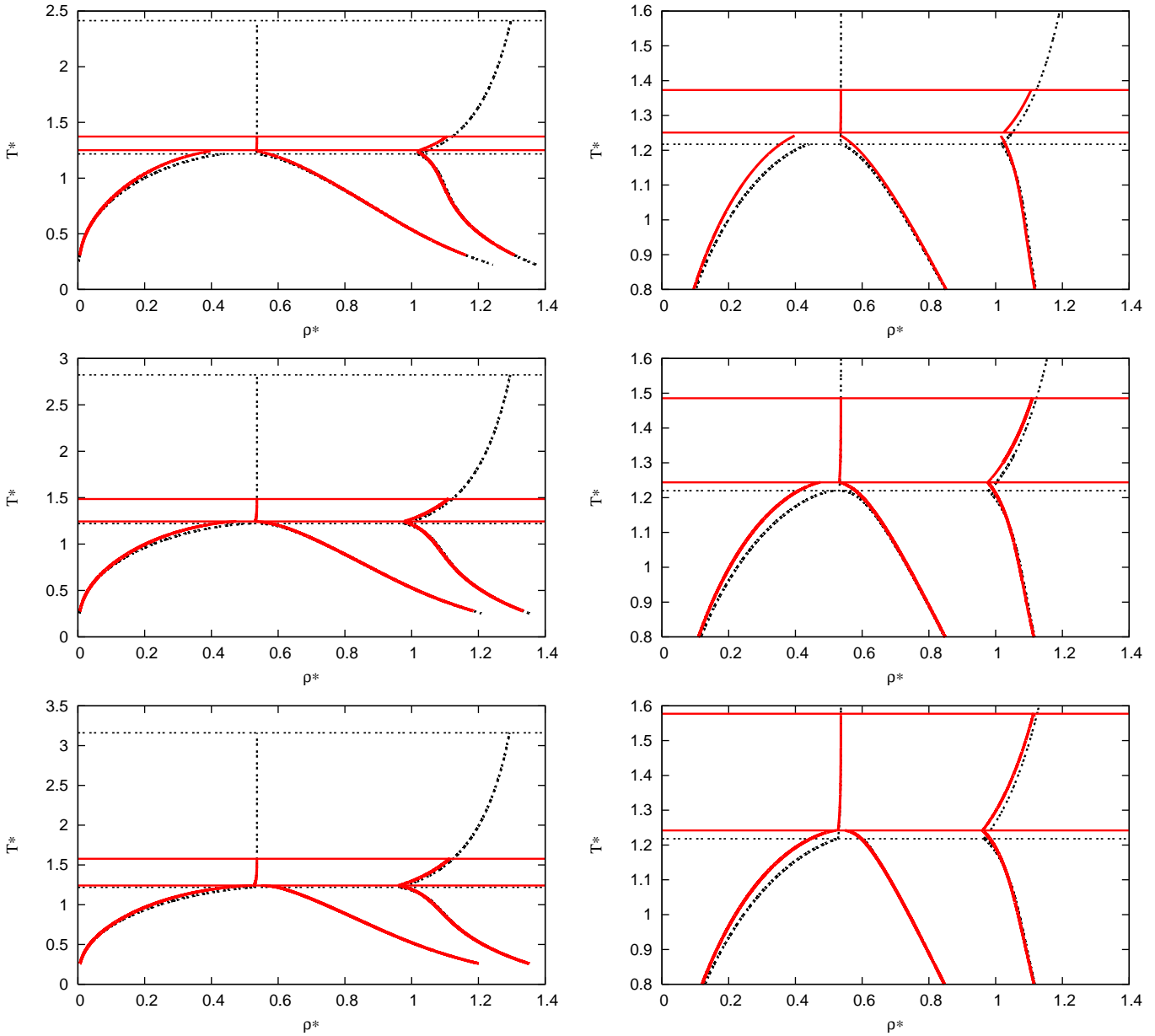


Рис. 3.7. Фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави і з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії для  $I = 1.032$  (верхня панель),  $I = 1.036$  (середня панель),  $I = 1.039$  (нижня панель) для  $\rho_0^* = 0.5365$ , які отримані за допомогою ВТН (суцільна червона лінія) та ССН (пунктирна чорна лінія).

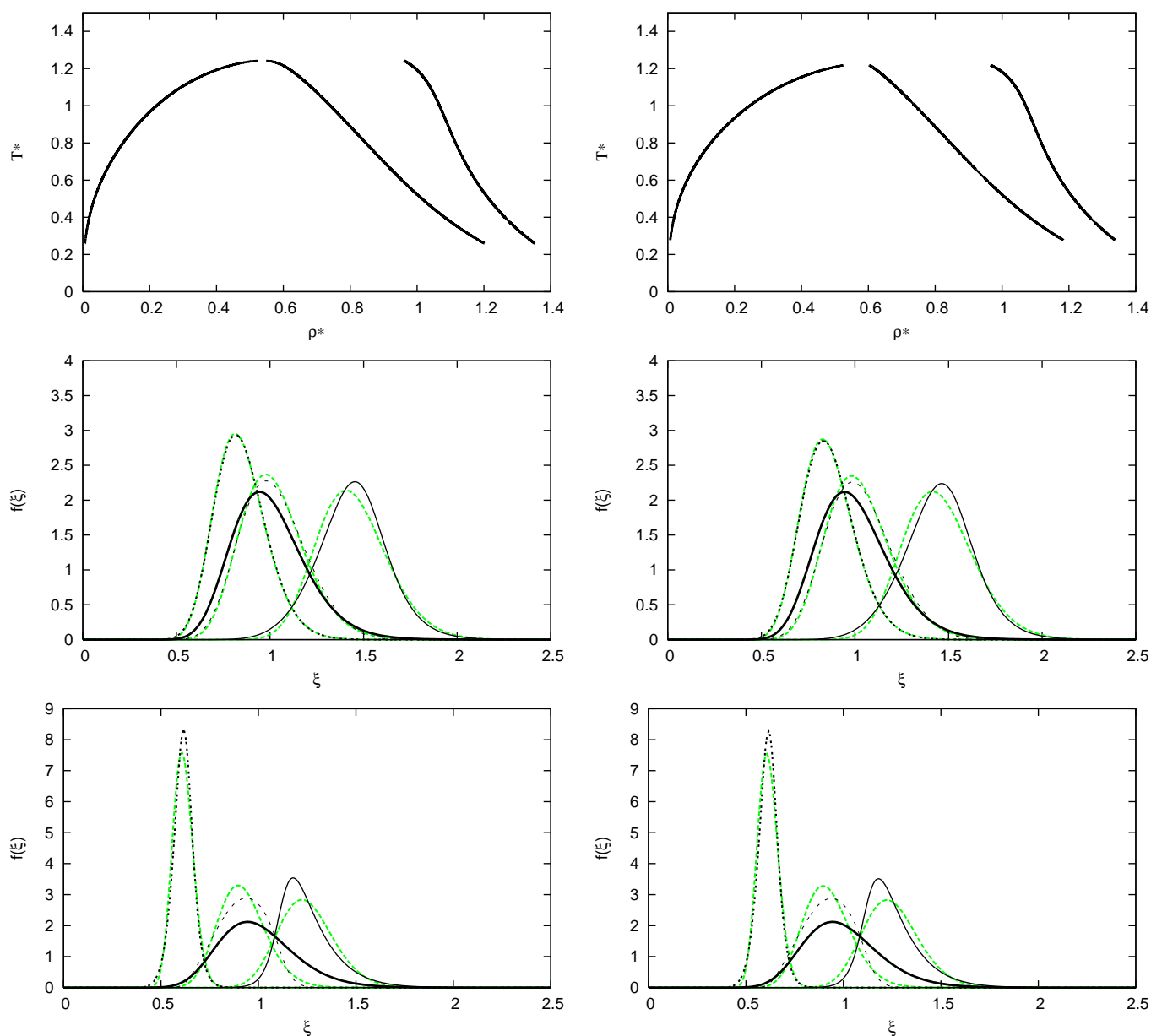


Рис. 3.8. Трифазне співіснування (верхні панелі) для  $I = 1.039$  та  $\rho_0^* = 0.5365$ , яке отримано за допомогою ВТН (лівий стовпець) та ССН (правий стовпець), і відповідні співіснуючі функції розподілу (по енергії взаємодії) при  $T^* = 1.05$  (середні панелі) і  $T^* = 0.35$  (нижні панелі). Суцільна товста лінія показує материнську функцію розподілу  $f^{(0)}(\xi)$ , пунктирна фаза відповідає низькогустинній фазі, штрихова лінія відповідає середньогустинній фазі, а суцільна тонка лінія позначає високогустинну фазу. Зелені штрихові лінії позначають логарифмічні (log-normal) розподіли, які отримані з відповідних дочірніх функцій розподілу (як зазначено у тексті).



На рисунку 3.8 показані функції розподілу полідисперсної рідини твердих сфер, взаємодія яких описується потенціалом Юкави, з полідисперсністю по енергії між-частинкової взаємодії при двох значеннях температури. Ліва колонка відповідає результатам, які отримані за допомогою ВТН, а права колонка відповідає результатам ССН. На верхніх панелях зображено фазові діаграми при  $I = 1.039$  і  $\rho_0^* = 0.5365$ . Також ми представляємо функції розподілу співіснуючих фаз на співіснуючих кривих трьох фаз при  $T^* = 1.05$  (Рис. 3.8, середні панелі) і  $T^* = 0.35$  (Рис. 3.8, нижні панелі). Подібно, як і в випадку двофазної рівноваги, частинки з більшими значеннями  $\xi$  (сильніше взаємодіючі частинки) фракціонують в високогустинну (рідку) фазу, а частинки з меншими значеннями  $\xi$  фракціонують в низькогустинну (газову) фазу. Зі зниженням температури всі функції розподілу стають вузькими, а їхні максимуми збільшуються.

Також проаналізовано форму дочірніх функцій розподілу  $f^{(1)}(\xi)$ ,  $f^{(2)}(\xi)$ ,  $f^{(3)}(\xi)$ . Досліджено на скільки дочірні функції розподілу відтворюють логарифмічні (log-normal) розподіли. Щоб отримати індекс полідисперсності,  $I = m_2^{(\alpha)} / (m_1^{(\alpha)})^2$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ , з дочірніх функцій розподілу, використовуючи рівняння (3.103)–(3.105), було пораховано перших два моменти,  $m_1^{(\alpha)}$  and  $m_2^{(\alpha)}$ . З цих моментів, з використанням рівняння (3.109), визначено логарифмічні (log-normal) функції розподілу для трьох дочірніх фаз (Рис. 3.8, зелені пунктирні лінії). Як видно з рисунку 3.8, дочірні розподіли досить добре апроксимуються логарифмічними (log-normal) розподілами. Більші відмінності спостерігаються для низьких температур.

Загалом, як ВТН, так і ССН дають дуже близькі передбачення для трифазної поведінки розглядуваної моделі. Єдина помітна різниця пов'язана з верхнім значенням температурного діапазону стабільності двофазної рівноваги.

### 3.2.5. Висновки

В цій частині підрозділу, використовуючи два теоретичні методи, ВТН та ССН, було досліджено фазову поведінку полідисперсної суміші, взаємодіючих за

допомогою потенціалу Юкави, твердих сфер при високому ступені полідисперсності. Підтверджено появу другої критичної точки, яка зумовлена полідисперсністю і спостерігалася в попередніх дослідженнях, які були проведені на якісному рівні опису ван дер Ваальса [4, 7]. З подальшим збільшенням полідисперсності у топології двофазних діаграм з'являються деякі нові властивості: криві хмари та тіні перетинаються двічі, і кожна з них утворює замкнену петлю еліпсоїдальної форми, причому газова та рідинна вітки кривої хмари майже збігаються. Наближаючись до певного граничного значення індексу полідисперсності  $I$  ( $I = 1.032$ ), криві хмари та тіні зменшуються і зникають. Досліджено фазову поведінку моделі при полідисперсностях, які є більшими від цього граничного значення. При низьких значеннях температури і при  $I \geq 1.032$ , полідисперсність зумовлює фракціонування системи на три співіснуючі фази з різними густинами: низькою, середньою та високою. Представлено та проаналізовано відповідні фазові діаграми разом із функціями розподілу трьох співіснуючих фаз. Взагальному спостерігається добре узгодження між передбаченнями двох різних теоретичних методів, тобто ВТН та ССН. Наші результати підтверджують попередні якісні передбачення для трифазного співіснування, які були отримані в рамках наближення ван дер Ваальса [7].

## РОЗДІЛ 4

# ВПЛИВ ПОРИСТОГО СЕРЕДОВИЩА НА ФАЗОВУ ПОВЕДІНКУ ПОЛІДИСПЕРСНИХ КОЛОЇДНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

### 4.1. Двофазна та трифазна рівновага полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі: високотемпературне наближення та теорія масштабної частинки

Використовуючи узагальнення та комбінацію високотемпературного наближення та теорії масштабної частинки, досліджено фазову поведінку полідисперсної суміші твердих сфер Юкави в неупорядкованому пористому середовищі. Пористе середовище представлене матрицею, яка складається випадково розміщених твердосферних перешкод. Пористе середовище значно підсилює ефекти полідисперсності. При середньому ступені полідисперсності і при низьких густинах матриці, спостерігається двофазне співіснування з двома критичними точками, а також криві хмари та тіні, які утворюють замкнені петлі еліпсоїдальної форми. Із зростанням густини матриці і при сталому значенні полідисперсності ці дві критичні точки зливаються і зникають, а при нижчих температурах система фракціонує в три співіснуючі фази. Подібна фазова поведінка спостерігалася в попередньому розділі за відсутності пористого середовища і була зумовлена зростанням полідисперсності.

### 4.1.1. Вступ

Дослідження, які були проведені в попередньому розділі, зосереджені на описі фазової поведінки полідисперсних систем в об'ємі. Основна ціль роботи, що представлена в даному розділі — дослідити фазову поведінку полідисперсної суміші в неупорядкованому пористому середовищі, яке представлено матрицею твердих сфер, які розміщені випадковим чином і заморожені в стані рівноваги [83]. Тому ми узагальнюємо і застосовуємо викокотемпературне наближення в поєднанні з теорією масштабної частинки. В серії публікацій [99, 100, 104, 105, 107] ТМЧ була узагальнена, щоб описати властивості плин у твердих сфер, який поміщений у неупорядковану матрицю твердих сфер. Важливою перевагою теорій, заснованих на підході ТМЧ, є доступність простого аналітичного опису для термодинамічних властивостей відповідної базисної системи твердих сфер. Недавно, шляхом поєднання теорії збурень Баркера-Хендерсона і узагальнення ТМЧ, згаданої вище [100], було досліджено фазову поведінку газ-рідина плин Леннарда-Джонса в неупорядкованому пористому середовищі твердих сфер. В цьому дослідженні, в рамках ТМЧ ми пропонуємо аналітичну схему, яка дозволяє розрахувати радіальні функції розподілу для плин у твердих сфер в твердосферній матриці. Ці функції використовуються в наших розрахунках фазової поведінки полідисперсного плин у твердих сфер з взаємодією Юкави в твердосферній матриці.

### 4.1.2. Модель

Ми розглядаємо полідисперсний плин твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави в твердосферній матриці. Така модель плин представляється плин у твердих сфер діаметру  $\sigma$ , де міжчастинкова взаємодія задається потенціалом твердих сфер Юкави у такій формі

$$U_{HSY}(\xi, \xi'; r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\frac{\epsilon_0}{r} \frac{A(\xi)A(\xi')}{z} e^{-z[r-\sigma]}, & r > \sigma, \end{cases} \quad (4.1)$$

де  $\xi$  є атрибут полідисперсності, тобто неперервна версія індексу сорту, а  $z$  та  $\epsilon_0$  є довжина екранування та сила взаємодії потенціалу Юкави, відповідно. Всі

розрахунки були проведені для  $z\sigma = 1.8$  і  $A(\xi) = \xi$ . Для функції розподілу сортів материнської фази  $f(\xi)$  було використано логарифмічний (log-normal) розподіл

$$f^{(LN)}(\xi) = \frac{I}{\sqrt{2\pi \ln I}} \exp \left\{ -\frac{\ln^2[I^{3/2}\xi]}{2 \ln I} \right\}, \quad (4.2)$$

де  $I$  є індекс полідисперсності. В монодисперсній границі ( $I = 1$ ) цей розподіл прямує до дельта-функції Дірака,  $\delta(\xi - 1)$ . З іншої сторони, коли  $I$  набуває великих значень ( $I \gg 1$ ), такий розподіл стає дуже широким, збільшуючи при цьому вклад в фазову поведінку системи частинок з великими значеннями  $\xi$ . Згідно з нашими попередніми розрахунками, немає якісної різниці в фазовій поведінці суміші з іншим вибором функції розподілу (розподілу Шульца чи бета розподілу).

Розглядається модель з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії парного потенціалу  $A(\xi)$ . Фазова поведінка такої суміші в об'ємному середовищі є якісно подібною до фазової поведінки системи ще з додатковою полідисперсністю по розмірах частинок [4, 7].

Також суміш характеризується температурою  $T$  (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , де  $k_B$  є стала Больцмана) і загальною густиною  $\rho$  (чи упаковкою  $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6$ ). Матриця характеризується стаціонарними твердосферними перешкодами діаметру  $\sigma_0$  і загальною густиною  $\rho_0$  (чи упаковкою  $\eta_0 = \pi \rho_0 \sigma_0^3 / 6$ ).

### 4.1.3. Теорія

Для опису термодинамічних властивостей тут використано високотемпературне наближення. Згідно з ВТН, вільну енергію Гельмольца системи  $A$  можна записати як суму двох доданків: вільну енергію базисної системи ( $A_{ref}$ ) і вільної енергії, яка описує вклад від потенціалу Юкави ( $A_1$ ):

$$A = A_{ref} + A_1 = A_{HS} + A_1. \quad (4.3)$$

Тут  $A_{ref} = A_{HS}$ , де  $A_{HS}$  є вільна енергія твердосферної рідини в твердосферній матриці. Використовуючи нещодавно запропоновану версію методу масштабної частинки [99, 104, 105], розраховано термодинамічні властивості базисної системи.

Використовуючи, так зване, наближення SPT2b1, отримано відповідні вирази для вільної енергії Гельмгольца  $A_{HS}$ , тиску  $P_{HS}$ , і хімічного потенціалу  $\mu_{HS}$  [99, 100, 107](див. Додаток В). Для  $A_1$  маємо:

$$\frac{\beta A_1}{V} = -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z}\rho^2 \int d\xi d\xi' A(\xi)A(\xi')f(\xi)f(\xi')\tilde{G}_{HS}(z, \eta, \eta_0), \quad (4.4)$$

де  $\tilde{G}_{HS}(z, \eta, \eta_0)$  є образ Лапласа радіальної функції розподілу твердих сфер  $g_{HS}(r, \eta, \eta_0)$  в матриці.

$$\tilde{G}_{HS}(z, \eta, \eta_0) = e^{z\sigma} \int_0^\infty dr r e^{-zr} g_{HS}(r, \eta, \eta_0). \quad (4.5)$$

Для радіальної функції розподілу твердих сфер тут використано наближення Перкуса-Євіка. Оскільки розглядається рідина твердих сфер, міжчастинкова взаємодія яких описується потенціалом Юкави, в матриці, то тут припускається, що радіальна функція розподілу і її образ Лапласа залежать від деякої ефективної упаковки рідини  $\eta_{eff}$ , яка, в свою чергу, залежить від характеристик матриці, тобто

$$g_{HS}(r, \eta, \eta_0) = g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}). \quad (4.6)$$

Оскільки контактне значення радіальної функції розподілу твердосферної рідини в матриці  $g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)$  є відоме [107], тобто

$$g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3(\eta + \eta_0\tau)}{2(\phi_0 - \eta)^2}, \quad (4.7)$$

то ефективну упаковку можна отримати з рівності контактних значень, тобто контактного значення радіальної функції розподілу твердосферної рідини в об'ємі, яка отримана в рамках наближення Перкуса-Євіка та контактного значення радіальної функції розподілу твердосферної рідини в матриці, яка отримана в рамках теорії масштабної частинки:

$$g_{HS}^{(PY)}(\sigma^+, \eta_{eff}) = g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0). \quad (4.8)$$

де  $\tau = \sigma/\sigma_0$  і для твердосферної матриці  $\phi_0 = 1 - \eta_0$ . Варто зазначити, що для плинину в об'ємі ( $\phi_0 = 1, \eta_0 = 0$ ) вираз (4.7) переходить до відповідного виразу для

контактного значення, яке отримується в рамках наближення Перкуса-Євіка, а  $\eta_{eff}$  переходить в  $\eta$ .

В рамках високотемпературного наближення розглядувана модель належить до класу 'моделей з обрізаною вільною енергією', тобто моделей, термодинамічні властивості (вільна енергія Гельмгольца, хімічний потенціал та тиск) яких визначаються обмеженою кількістю моментів функції розподілу по сортах. Термодинамічні властивості даної моделі описуються наступними моментами:

$$m_{0,0} = \rho \int d\xi f(\xi) = \rho, \quad m_{0,A} = \rho \int d\xi A(\xi) f(\xi). \quad (4.9)$$

Беручи до уваги вище згадані припущення, вираз для вільної енергії Гельмгольца буде мати наступний вигляд:

$$\frac{\beta A_1}{V} = -\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z} (m_{0,A})^2 \tilde{G}_{HS}^{(PY)}(z, \eta_{eff} [m_{0,0}]), \quad (4.10)$$

де

$$\tilde{G}_{HS}^{(PY)}(z, \eta_{eff} [m_{0,0}]) = \frac{[\lambda_2 + z\sigma(\lambda_1 + \lambda_2)]}{z^2 \tilde{D}_0}, \quad (4.11)$$

$$\lambda_1 = -\frac{3}{2} \frac{\eta_{eff}}{(1 - \eta_{eff})^2}, \quad \lambda_2 = \frac{1 + 2\eta_{eff}}{(1 - \eta_{eff})^2}, \quad (4.12)$$

$$\tilde{D}_0 = \left\{ 1 - 12\eta_{eff} \left[ \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{(z\sigma)^2} (1 - z\sigma - e^{-z\sigma}) + \frac{\lambda_2}{(z\sigma)^3} \left( 1 - z\sigma + \frac{(z\sigma)^2}{2} - e^{-z\sigma} \right) \right] \right\}, \quad (4.13)$$

$$\eta_{eff} = 1 + \frac{1}{4g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \left[ 1 - \sqrt{1 + 24g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \right], \quad (4.14)$$

та  $\eta = \pi m_{0,0} \sigma^3 / 6$ .

Всі інші термодинамічні величини отримуються з виразу для вільної енергії Гельмгольца (4.10) і стандартних термодинамічних співвідношень, тобто шляхом диференціювання  $A_1$  по густині отримується вираз для хімічного потенціалу:

$$\beta\mu_1(\xi) = \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)} \left( \frac{\beta A_1}{V} \right) =$$

$$-\frac{2\pi\beta\epsilon_0}{z} \left[ 2m_{0,A} A(\xi) \tilde{G}_{HS}^{(PY)}(z, \eta_{eff} [m_{0,0}]) + (m_{0,A})^2 \frac{\delta \tilde{G}_{HS}^{(PY)}(z, \eta_{eff} [m_{0,0}])}{\delta \rho(\xi)} \right], \quad (4.15)$$

а вираз для тиску  $P_1$  системи може бути розрахований за допомогою наступного загального співвідношення :

$$\beta P_1 = \beta \int d\xi \rho(\xi) \mu_1(\xi) - \frac{\beta A_1}{V}. \quad (4.16)$$

Далі представляємо аналітичні вирази для  $\delta \tilde{G}_{HS}^{(PY)}(z, \eta_{eff} [m_{0,0}]) / \delta \rho(\xi)$ :

$$\frac{\partial \tilde{G}^{(HS)}(z, \eta_{eff} [m_{0,0}])}{\partial \rho} = \frac{\partial \tilde{G}^{(HS)}}{\partial \eta_{eff}} \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \rho}, \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial \tilde{G}^{(HS)}}{\partial \eta_{eff}} = \frac{1}{z^2 \tilde{D}_0} \left[ \frac{\partial \lambda_2}{\partial \eta_{eff}} + z \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial \eta_{eff}} + \frac{\partial \lambda_2}{\partial \eta_{eff}} \right) \right] - \frac{[\lambda_2 + z(\lambda_1 + \lambda_2)]}{z^2 \tilde{D}_0^2} \frac{\partial \tilde{D}_0}{\partial \eta_{eff}}, \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{D}_0}{\partial \eta_{eff}} = -12 \left\{ \left[ \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{z^2} (1 - z\sigma - e^{-z\sigma}) + \frac{\lambda_2}{z^3} \left( 1 - z\sigma + \frac{z^2}{2} - e^{-z\sigma} \right) \right] \right. \\ \left. + \eta_{eff} \left[ \frac{1}{z^2} (1 - z\sigma - e^{-z\sigma}) \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial \eta_{eff}} + \frac{\partial \lambda_2}{\partial \eta_{eff}} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{z^3} \left( 1 - z\sigma + \frac{z^2}{2} - e^{-z\sigma} \right) \frac{\partial \lambda_2}{\partial \eta_{eff}} \right] \right\}, \quad (4.19) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial \eta_{eff}} = -\frac{3(1 + \eta_{eff})}{2(1 - \eta_{eff})^3}, \quad \frac{\partial \lambda_2}{\partial \eta_{eff}} = \frac{2(2 + \eta_{eff})}{(1 - \eta_{eff})^3}, \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} = -\frac{1}{g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta)} \left[ \frac{1 - \sqrt{1 + 24g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta)}}{4g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta)} \right. \\ \left. + \frac{3}{\sqrt{1 + 24g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta)}} \right] \frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta)}{\partial \eta}, \quad (4.21) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta)}{\partial \eta} = \frac{5}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} + \frac{3(\eta + \eta_0\tau)}{(\phi_0 - \eta)^3}, \quad (4.22)$$

$$i \frac{\partial \eta}{\partial \rho} = \frac{\pi \sigma^3}{6}.$$



### 4.1.3.1. Умови фазової рівноваги

Основною перешкодою для теоретичного опису фазової поведінки полідисперсних систем є функціональна залежність вільної енергії Гельмгольца системи  $A$  від функції розподілу  $f(\xi)$ . Як наслідок, умови фазової рівноваги формулюються системою нескінченної кількості рівнянь, тобто хімічний потенціал  $\mu(\xi)$  для кожного значення неперервного індексу сорту  $\xi$  повинен бути однаковий в кожній із співіснуючих фаз. Проте, в даній роботі є можливість подолати цю проблему, оскільки розглядувана модель належить до 'моделей з обрізаною вільною енергією'. Термодинамічні властивості (вільна енергія Гельмгольца, хімічний потенціал та тиск) даної системи виражаються скінченною кількістю узагальнених моментів функції розподілу  $f(\xi)$ . Як наслідок, нескінченна кількість рівнянь для умов фазової рівноваги представляється системою скінченної кількості рівнянь для цих моментів [4, 5, 7]. Щоб розв'язати відповідну систему рівнянь для двофазної та трифазної рівноваги ми слідуємо за схемою, яка була розроблена Беллієр-Кастеллою та співавторами [4, 7]. Детальний опис цієї схеми, зокрема для моделі твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави включно, представлено в попередньому розділі і в попередніх наших роботах [20, 26, 27].

### 4.1.4. Результати і обговорення

В даній частині підрозділу представлено чисельні результати для фазової поведінки полідисперсної рідини твердих сфер, взаємодія між якими описується потенціалом Юкави, в неупорядкованому пористому середовищі. В подальшому густина рідини  $\rho$ , густина матриці  $\rho_0$  і температура  $T$  представлені в безрозмірних одиницях, тобто  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ,  $\rho_0^* = \rho_0\sigma_0^3$  і  $T^* = k_B T / \epsilon_0$ .

#### 4.1.4.1. Радіальна функція розподілу твердих сфер в твердосферній матриці

Для перевірки точності наших теоретичних передбачень для структурних властивостей базисної системи (радіальної функції розподілу  $g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff})$  твер-

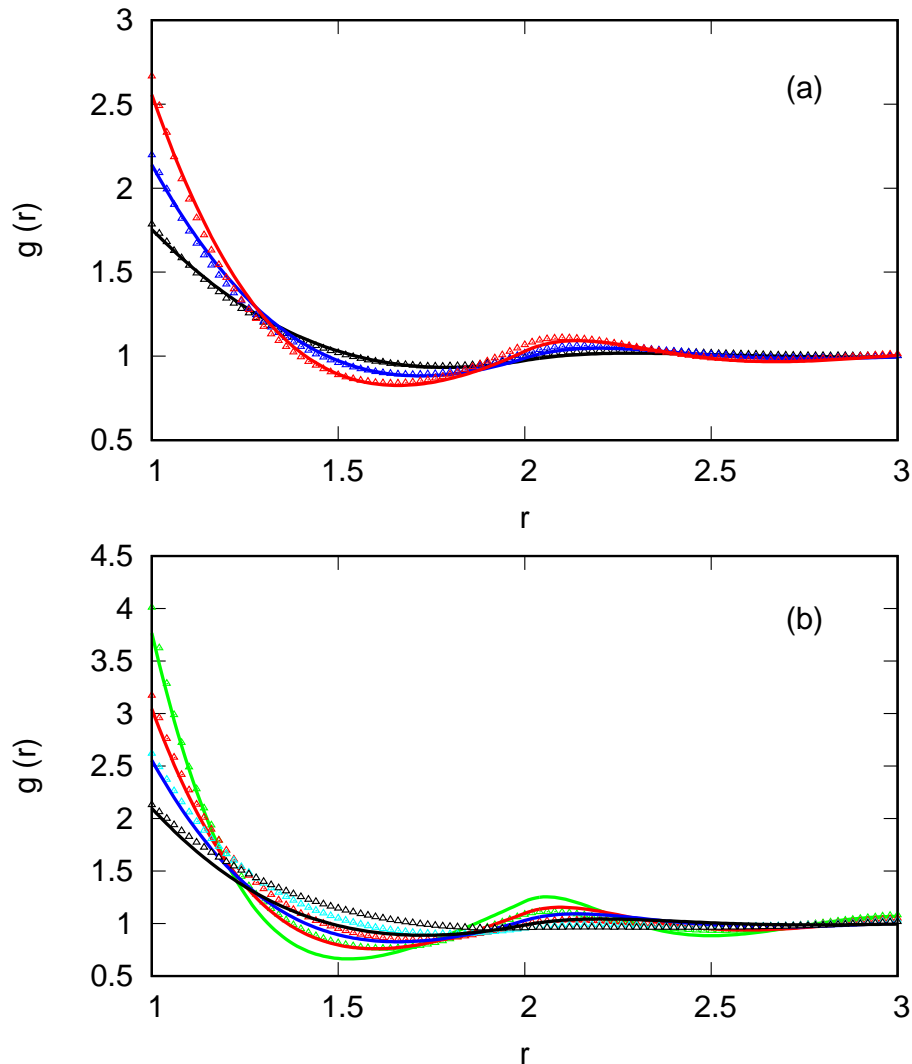


Рис. 4.1. Теоретичні результати (лінії) та результати комп'ютерного моделювання (трикутники) для  $g_{(HS)}(r, \eta_{eff})$  vs  $r$  для плинну твердих сфер в твердо-сферній матриці при (верхня панель, а)  $\tau = 1$ ,  $\rho_0^* = 0.20203$  і різних густинах рідини:  $\rho^* = 0.193173$  (чорні лінії і трикутники),  $\rho^* = 0.316215$  (сині лінії і трикутники), та  $\rho^* = 0.419580$  (червоні лінії і трикутники), і при (нижня панель, б)  $\tau = 1/2$ ,  $\rho_0^* = 0.421232$  і при різних густинах рідини:  $\rho^* = 0.175895$  (чорні лінії і трикутники),  $\rho^* = 0.282529$  (сині лінії і трикутники),  $\rho^* = 0.371116$  (червоні лінії і трикутники), and  $\rho^* = 0.471468$  (зелені лінії і трикутники).

дих сфер для монодисперсної твердосферної рідини в твердосферній матриці) проведено їх порівняння з даними комп'ютерного моделювання, які отримані за допомогою методу Монте Карло (детальніше див. посилання [107]). Порівняння теоретичних результатів з даними комп'ютерного моделювання для різних густин рідини та різних характеристик пористого середовища (густин матриці та діаметрів твердосферних перешкод) представлені на рисунку ( 4.1). В загальному, спостерігається добре узгодження теорії з результатами моделювання. Тобто дуже добре, коли частинки рідини і матриці є однаковими ( $\tau = 1$ ), та трохи менш точними є теоретичні результати для різних розмірів частинок рідини і матриці ( $\tau = 1/2$ ).

#### 4.1.4.2. Фазова поведінка

Далі проведено розрахунки фазових діаграм моделі. На жаль, через труднощі з комп'ютерним моделюванням фазової поведінки полідисперсного плинину в невпорядкованому пористому середовищі, відповідні результати є відсутні і немає можливості безпосередньо перевірити точність теоретичних передбачень. Однак, беручи до уваги прийнятну ефективність теорії масштабної частинки та високотемпературного наближення, є сподівання, що теоретичні результати є, принаймні, якісно коректними. Розраховано фазові діаграми при різних значеннях індекса полідисперсності ( $I$ ) і при різних характеристиках пористого середовища ( $\rho_0^*$  та  $\sigma_0$ ). Варто зауважити, що при виборі співвідношення між атрибутом полідисперсності  $\xi$  та енергією міжчастинкової взаємодії  $A(\xi)$  навіть відносно мале відхилення  $I$  від одиниці (до декількох відсотків), може суттєво вплинути на фазову поведінку розглядуваної моделі. Для такої ж моделі, тільки в об'ємі (описано в попередньому розділі), як середньосферичне, так і високотемпературне наближення передбачають трифазне співіснування для  $I = 1.032$  [27].

При низьких та середніх ступенях полідисперсності і за відсутності матриці, фазова поведінка була вивчена в ряді попередніх робіт [4, 9, 20]. При малій полідисперсності система має тільки одну критичну точку, яка є наслідком звичайної критичної точки газ-рідина (ГР) відповідної монодисперсної системи. Із зростан-

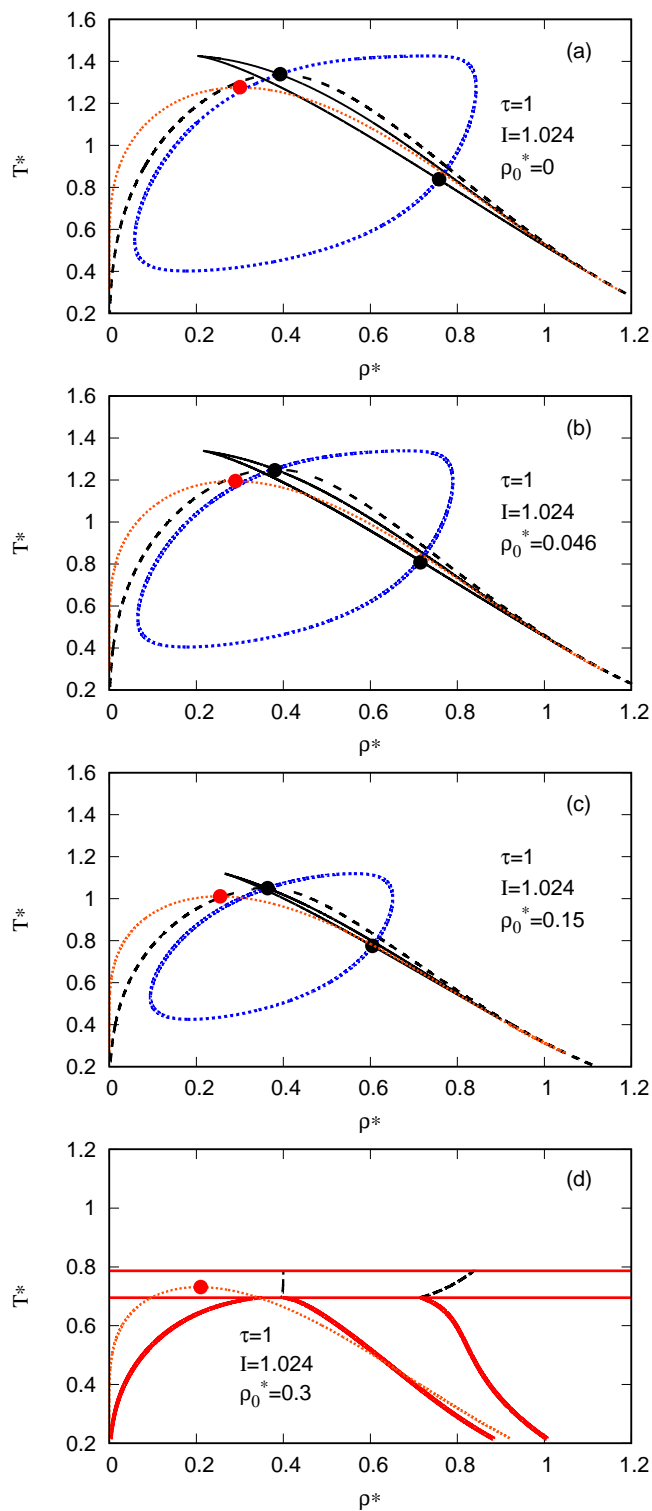


Рис. 4.2. Дво- та трифазні діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі в координатах  $(\rho^*, T^*)$  при індексі полідисперсності  $I = 1.024$ , діаметрі твердосферних матричних частинок  $\sigma_0 = 1$  і при різних значеннях густини матриці  $\rho_0^*$ , які включають криві хмари (суцільні чорні лінії) та тіні (пунктирні сині лінії), дві критичні точки і критичні бінодали (штрихові чорні лінії). Жирними точками позначено розташування критичних точок. Пунктирні червоні лінії відповідають монодисперсній системі  $I = 1$ , суцільні товсті червоні лінії показують трифазне співіснування, а суцільні тонкі горизонтальні червоні лінії (панель d) розділяють області з різною кількістю співіснуючих фаз.

ням полідисперсності з'являється додаткова критична точка, яка спричинена полідисперсністю. Друга критична точка, яку ми позначаємо як полідисперсну (П) критичну точку, розміщена при більших значеннях густини та при нижчих значеннях температури. З появою другої критичної точки, криві хмари та тіні двічі перетинаються, і кожна з них утворює замкнену петлю еліпсоїдальної форми. Для того, щоб показати як пористе середовище впливає на фазову поведінку, на рисунку 4.2 показано фазові діаграми для чотирьох різних значень густини матриці ( $\rho_0^* = 0, 0.046, 0.15, 0.3$ ) при  $\tau = 1$  і відносно високому ступені полідисперсності  $I = 1.024$ . Представлено критичні бінодалі та криві хмари та тіні. Для порівняння також показано бінодалі для монодисперсної версії моделі. При такому значенні полідисперсності можна побачити появу двох критичних точок з гілками "газ" та "рідина" кривих хмари, які розташовані близько одна до одної (Рис. 4.2 а). Із зростанням густини матриці, тобто  $\rho_0^* = 0.046$  (Рис. 4.2 b) і  $\rho_0^* = 0.15$  (Рис. 4.2 c), дві критичні точки, як ГР, так і П, і криві 'хмара-тінь' рухаються одна до одної, і при певному значенні густини матриці вони зливаються. Для більших значень густини матриці немає критичних точок, і при нижчих температурах система розділяється на три співіснуючі фази (Рис. 4.2 d). Співіснуюча гілка нової фази розташована при низьких значеннях густини. Така поведінка полідисперсної рідини є дуже подібна до тієї, що спостерігається за відсутності пористого середовища [27], і була проаналізована в попередньому розділі дисертації. Варто зауважити, що за відсутності пористого середовища такий ефект був спричинений зростанням ступеня полідисперсності. Таким чином, наявність матриці діє в подібний спосіб, як і зростання полідисперсності. Щоб побачити цей ефект при більших значеннях полідисперсності, на рисунку 4.3 представлено фазові діаграми моделі з  $\tau = 1$  при  $I = 1.028$  і при двох різних значеннях густини матриці, тобто  $\rho_0^* = 0.046$  та  $\rho_0^* = 0.15$ . Ці значення густини є такими самими, як і на рисунках 4.2 b і 4.2 c. Зростання полідисперсності від  $I = 1.024$  (рисунки 4.2 b і 4.2 c) до  $I = 1.028$  (рисунки 4.3 a і 4.3 b) спричиняє такий же ефект, як і для моделі за відсутності матриці [26, 27]. Проте тепер, завдяки наявності матриці, цей ефект істотно посилюється, і при  $\rho_0^* = 0.15$  система вже фракціонує на три фази при низьких

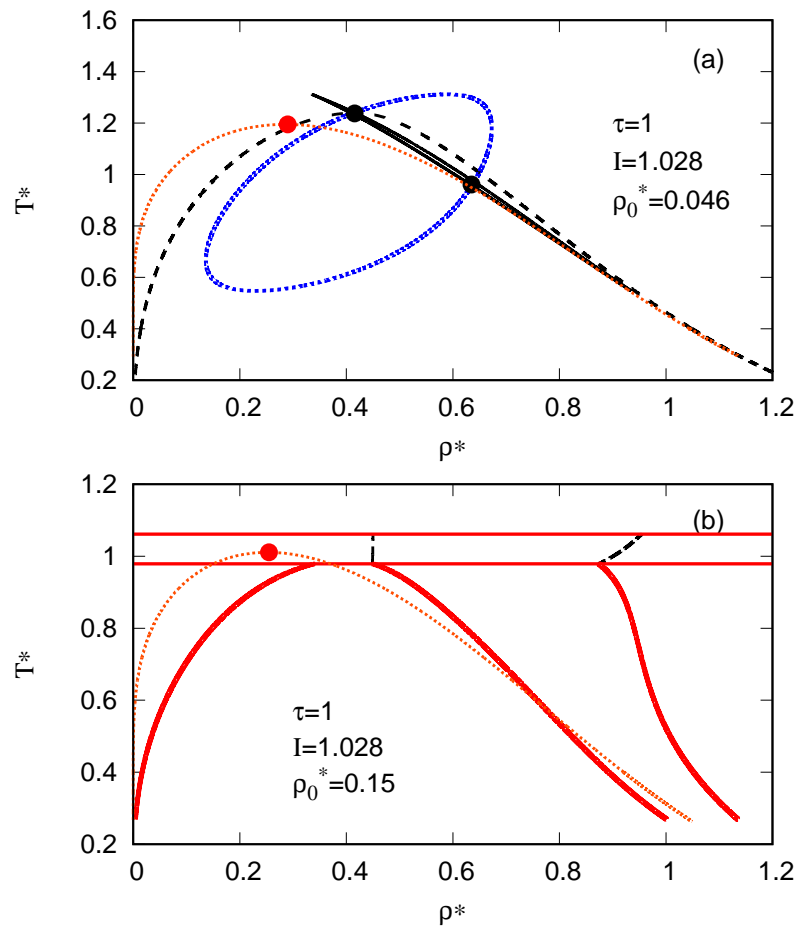


Рис. 4.3. Дво- та трифазні діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в непорядкованому пористому середовищі в координатах  $(\rho^*, T^*)$  при індексі полідисперсності  $I = 1.028$ , діаметрі твердосферних матричних частинок  $\sigma_0 = 1$  і при різних значеннях густини матриці  $\rho_0^*$ . Позначення такі самі, як і на Рис. 4.2.

температурах (Рис. 4.3 b). На рисунку 4.4 показано фазові діаграми для моделі з  $\tau = 1/2$ ,  $\rho_0^* = 0.368$  при двох значеннях індекса полідисперсності,  $I = 1.024$  та  $I = 1.028$ . Тут полідисперсність має такий же ефект, як і в випадку моделі з  $\tau = 1$ , тобто зростання полідисперсності спричиняє систему до фракціонування на велику кількість фаз. Проте, цей ефект стає меншим із збільшенням розмірів твердих сфер матричних частинок: у той час як модель з  $\tau = 1$  при  $I = 1.024$  і  $\rho_0^* = 0.3$  розділяється на три фази (рисунк 4.2 d), модель з  $\tau = 1/2$  при такому ж значенні індекса полідисперсності  $I$  і при більших значеннях густини матриці  $\rho_0^* = 0.368$  досі показує лише двофазне співіснування.

Також представлено функції розподілу двох співіснуючих фаз моделі при

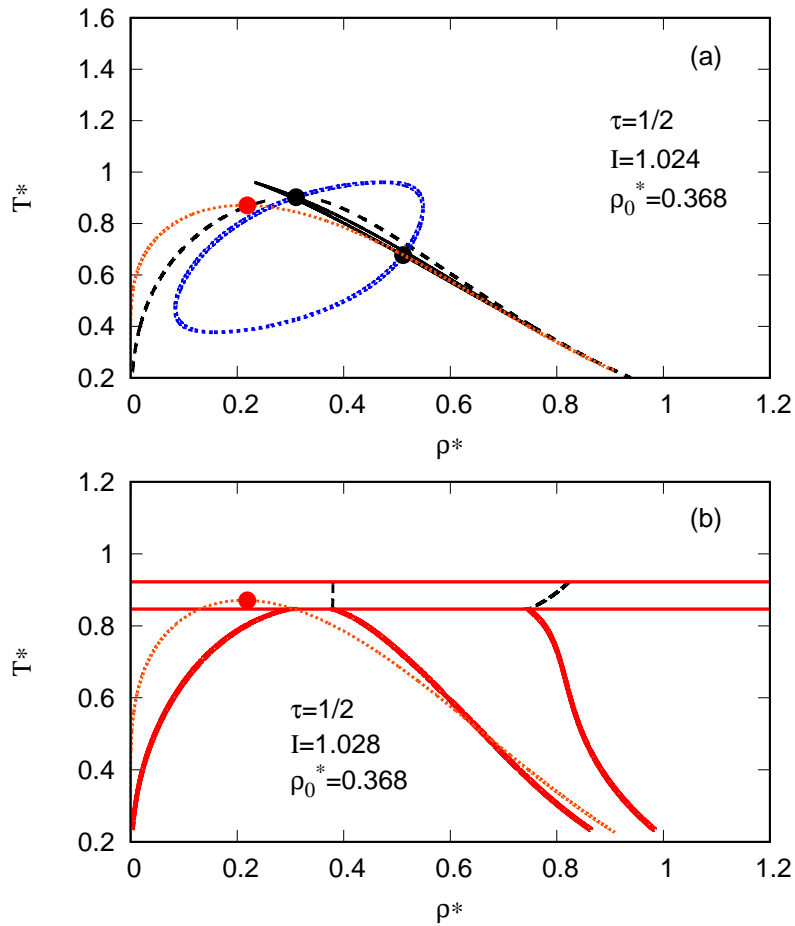


Рис. 4.4. Дво- та трифазні діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі в координатах  $(\rho^*, T^*)$  при густині матриці  $\rho_0^* = 0.368$ , діаметрі твердосферних матричних частинок  $\sigma_0 = 2$  і при різних значеннях індекса полідисперсності  $I$ . Позначення такі самі, як і на Рис. 4.2.

$I = 1.028$ ,  $\rho_0^* = 0.046$  та  $\sigma_0 = \sigma = 1$  (Рис. 4.3 а) на критичній бінодалі (Рис. 4.5) та в співіснуючих фазах хмари та тіні (Рис. 4.6) при двох різних значеннях температури, одне з яких є вище, а друге нижче від температури другої критичної точки, тобто  $T^* = 1.1$  (панель b) та  $T^* = 0.8$  (панель а), відповідно. Зазвичай [9, 20], на бінодалі частинки з більшими значеннями  $\xi$  фракціонують в рідку фазу, а частинки з меншими значеннями  $\xi$  — в газову. Ситуація дещо відрізняється при фракціонування частинок між фазами хмари та тіні (Рис. 4.6). У той час як функції розподілу для рідинної і газової фаз хмари є завжди однаковими і рівними функції розподілу материнської фази, функції розподілу для газової і рідинної фаз тіні залежать від температури. Для температур, які є більшими ніж температура критичної точки, що зумовлена полідисперсністю, ( $T^* = 1.1$ ), спостерігається фракціонування звичайного типу, тобто рідка фаза тіні містить частинки з більшими значеннями  $\xi$ , ніж газова фаза хмари, а газова фаза тіні містить частинки з меншими  $\xi$ , ніж рідка фаза хмари (Рис. 4.6 b). Ситуація стає дещо іншою при температурах, які є нижчими ( $T^* = 0.8$ ) ніж температура другої критичної точки (Рис. 4.6 а). В цьому випадку як рідка, так і газова фази тіні містять частинки з меншими значеннями  $\xi$  ніж рідка і газова фази хмари. В цей час, рідка фаза тіні містить частинки з більшим значенням  $\xi$ , ніж газова фаза тіні. Така поведінка моделі пов'язана з тим, що при температурах, які є нижчими ніж температура другої критичної точки, обидві вітки кривої тіні знаходяться зліва від обидвох віток кривої хмари, тобто густини фаз тіні є завжди меншими від густин фаз хмари (Рис. 4.3 а). На рисунку 4.7 представлено функції розподілу трьох співіснуючих фаз на кривих трифазного співіснування для полідисперсної суміші твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі ( $I = 1.028$ ,  $\rho_0^* = 0.15$ ,  $\sigma_0 = \sigma = 1$ , відповідає рисунку 4.3 b) при нижчій,  $T^* = 0.3$  (Рис. 4.7 а) та вищій,  $T^* = 0.8$  (Рис. 4.7 b) температурах. Як можна побачити на рисунку 4.7, початковий логарифмічний (log-normal) розподіл материнської фази,  $f^{(0)}(\xi)$ , фракціонує на три нові (дочірні) фази, причому ступінь фракціонування залежить від температури, і ці три нові (дочірні) розподіли,  $f^{(1)}(\xi)$ ,  $f^{(2)}(\xi)$  та  $f^{(3)}(\xi)$  міняються із зміною температури вздовж кривої



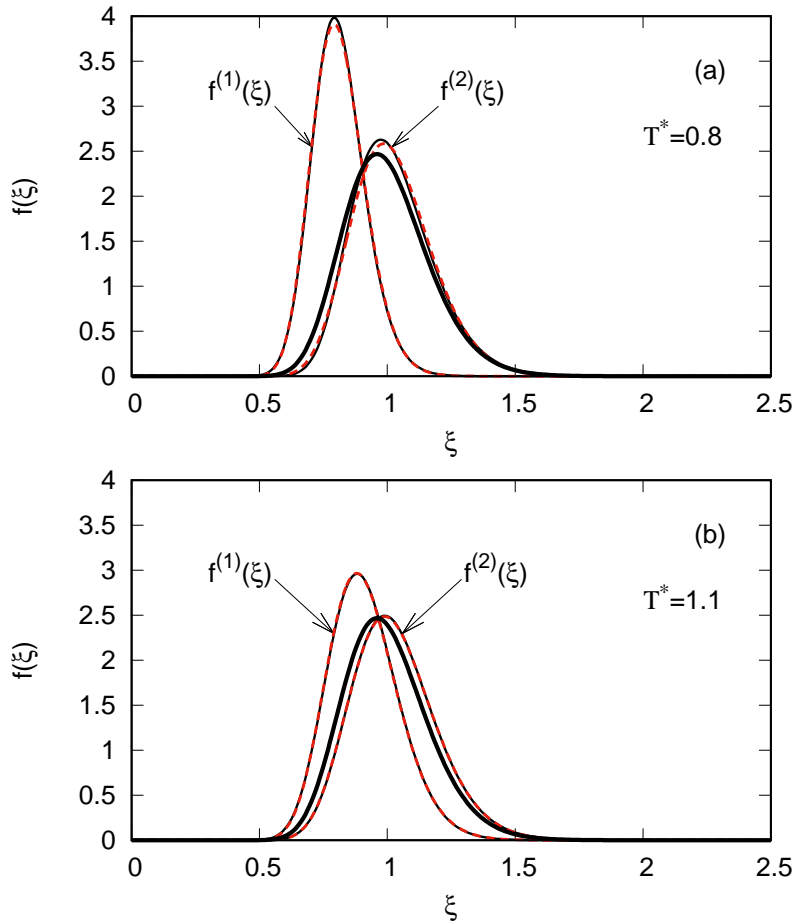


Рис. 4.5. Двофазні ( $I = 1.028$ ,  $\rho_0^* = 0.046$ ,  $\tau = 1$ ) співіснуючі розподіли для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі на критичних бінодалях при нижчій ( $T^* = 0.8$ , панель а) і вищій ( $T^* = 1.1$ , панель б) температурах. Чорною товстою лінією показано материнський розподіл  $f^{(0)}(\xi)$ , чорна тонка суцільна лінія відповідає дочірнім розподілам, які отримані з теорії, а червоними штриховими лініями позначено логарифмічні (log-normal) розподіли, які отримані з дочірніх розподілів (як зазначено у тексті).

співіснування. Подібно, як і в випадку двофазної рівноваги, частинки з більшими значеннями  $\xi$  (сильно взаємодіючі частинки) фракціонують в високогустинну (рідинну) фазу, а частинки з меншими значеннями  $\xi$  (слабо взаємодіючі частинки) фракціонують в низькогустинну (газову фазу). При зниженні температури всі розподіли стають вузькими, а їх максимуми зростають.

Також проаналізовано форму дочірніх функцій розподілу,  $f^{(1)}(\xi)$ ,  $f^{(2)}(\xi)$ ,  $f^{(3)}(\xi)$ . Досліджено, як дочірні функції розподілу відтворюють логарифмічний розподіл. Щоб розрахувати індекс полідисперсності,  $I = m_2^{(\alpha)} / (m_1^{(\alpha)})^2$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ , з дочірніх функцій розподілу було пораховано перших два моменти,  $m_1^{(\alpha)}$  та  $m_2^{(\alpha)}$ .

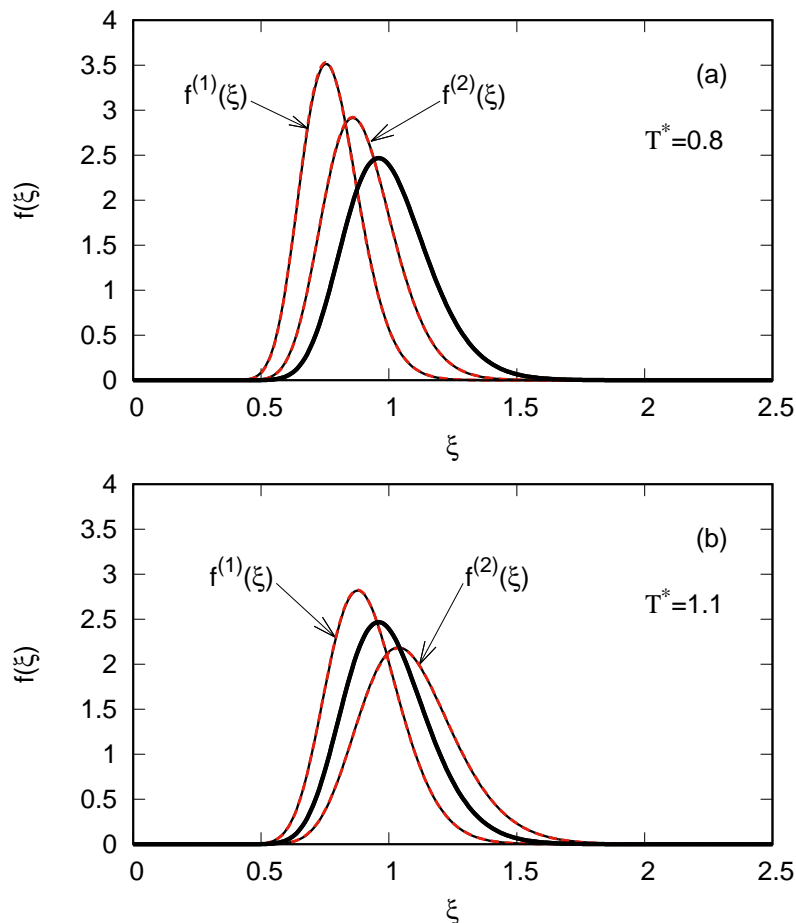


Рис. 4.6. Двофазні ( $I = 1.028$ ,  $\rho_0^* = 0.046$ ,  $\tau = 1$ ) співіснуючі розподіли для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі на співіснуючих кривих хмари та тіні при нижчій ( $T^* = 0.8$ , панель а) і вищій ( $T^* = 1.1$ , панель б) температурах. Позначення такі самі, як і на Рис. 4.5

Використавши ці моменти і значення індекса полідисперсності, з рівняння (4.2) можна визначити логарифмічні (log-normal) функції розподілу для двох і трьох дочірніх фаз (рисунки 4.5, 4.6, і 4.7, червоні пунктирні лінії). Як можна побачити на рисунках 4.5, 4.6, і 4.7, дочірні розподіли достатньо добре апроксимуються логарифмічним (log-normal) розподілом, тобто це наближення є дуже точним для співіснуючих розподілів хмари та тіні, і менш точним для двофазних та трифазних співіснуючих розподілів на критичних кривих при низьких температурах.

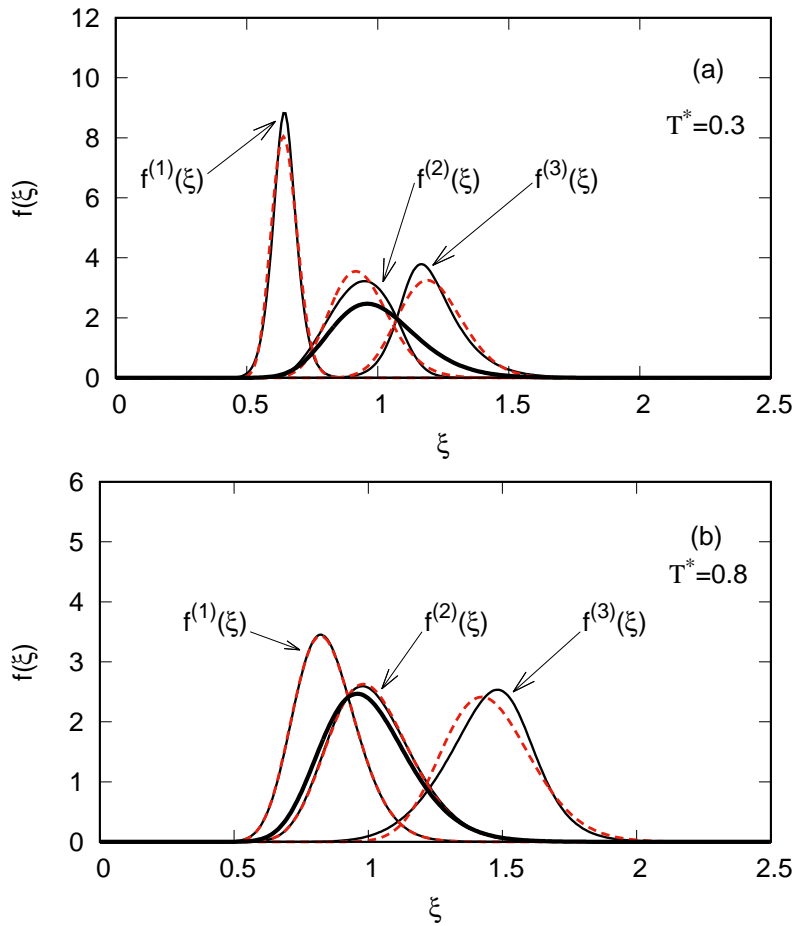


Рис. 4.7. Трифазні ( $I = 1.028$ ,  $\rho_0^* = 0.15$ ,  $\tau = 1$ ) співіснуючі розподіли для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в неупорядкованому пористому середовищі на трифазних кривих співіснування при нижчій ( $T^* = 0.3$ , панель а) і вищій ( $T^* = 0.8$ , панель б) температурах. Позначення такі самі, як і на Рис. 4.5

#### 4.1.5. Висновки

В даній частині розділу вивчено фазову поведінку полідисперсної суміші твердих сфер, міжчастинкова взаємодія яких описується потенціалом Юкави, в неупорядкованому пористому середовищі, яке представлено матрицею твердих сфер. Дослідження проведено на основі узагальнення і поєднання високотемпературного наближення і теорії масштабної частинки. Запропоновано аналітичний вираз для радіальної функції розподілу твердосферної рідини в твердосферній матриці. Якісні характеристики фазової поведінки моделі не сильно змінюються внаслідок поміщення системи в пористе середовище. Проте пористе середовище істотно посилює ефекти фракціонування, тобто збільшення густини матриці при фіксованому ступені полідисперсності спричиняє розділення системи на три фази. Таким чином, збільшення густини матриці впливає на систему подібно до збільшення полідисперсності.

#### 4.2. Фазова рівновага полідисперсного плин твердосферних ланцюгових молекул з додатковою взаємодією між мономерами типу квадратної ями в неупорядкованому пористому середовищі: термодинамічна теорія збурень Вертхайма та теорія масштабної частинки

Проведено дослідження фазової поведінки газ-рідина полідисперсного плин ланцюгових молекул в неупорядкованому пористому середовищі. Взаємодія мономерів полімерного ланцюга описується потенціалом твердих сфер в квадратній потенціальній ямі. Для розрахунку фазових діаграм запропоновано і застосовано узагальнення термодинамічної теорії збурень Вертхайма та її поєднання з теорією масштабної частинки. Термодинамічні властивості базисної системи, яка представлена плинном взаємодіючих за допомогою потенціалу квадратної ями твердих сфер в пористому середовищі, пораховано за допомогою термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку. Досліджено вплив полідисперсно-

сті та пористого середовища на фазову поведінку такої системи. Виявляється, що фазова поведінка системи визначається конкуренцією між цими двома ефектами. У той час як полідисперсність зумовлює збільшення області фазового співіснування за рахунок збільшення критичної температури, пористе середовище зменшує значення як критичної температури, так і критичної густини, роблячи область фазового співіснування меншою. Із збільшенням відношення розмірів частинок рідини до розмірів частинок матриці цей ефект посилюється. Також збільшення середньої довжини ланцюга при фіксованих значеннях полідисперсності та густини матриці зміщує критичну точку до вищого значення температури та трохи меншої густини.

#### 4.2.1. Вступ

Основна мета даної роботи — узагальнити і застосувати схему, розвинену в нашому попередньому дослідженні [108] (і яке було представлено в першій частині даного розділу) для опису фазової поведінки полідисперсного плинину твердосферичних ланцюжків з потенціалом квадратної ями, поміщеної у неупорядковане пористе середовище. Ми розглянемо полідисперсність за довжиною ланцюга. Пористе середовище представлено матрицею випадково розподілених твердих сфер, а властивості базисної системи описуються з допомогою розвиненої в останні роки [99, 104–106] теорії масштабної частинки [101–103]. Властивості плинину ланцюжків описані з допомогою теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку і термодинамічної теорії збурень Вертхайма першого порядку для асоціативних рідин. В рамках викладеної теорії, наша модель належить до класу моделей з "обрізанною вільною енергією" [5], оскільки вільна енергія Гельмгольца нашої системи визначається скінченним числом моментів функції розподілу за довжиною ланцюжка. Ця особливість моделі дає нам можливість слідувати методу, який був розроблений раніше [4, 7, 24] і сформулювати умови фазової рівноваги в термінах цих моментів. Розраховано і представлено повні фазові діаграми моделі (включаючи бінодалі, криві хмари та тіні [4, 5], а також функції розподілу за довжинами

ланцюгів у відповідних фазах). Також проаналізовано їх поведінку відповідно до змін полідисперсності, густини матриці, відношення розмірів частинок рідини і матриці. Робота організована наступним чином: у наступних двох секціях 4.2.2 та 4.2.3 представлено модель і відповідні узагальнення термодинамічної теорії збурень Вертхайма та теорії збурень Баркера-Хендерсона. Чисельні результати для фазової поведінки представлені та обговорюються в секції 4.2.4, а в останній секції 4.2.5 представлені висновки.

### 4.2.2. Модель

Розглядається полідисперсна плин, який складається з ланцюгових молекул, взаємодія між мономерами яких описується потенціалом квадратної потенціальної ями, в матриці з твердосферними перешкодами. Невпорядковане пористе середовище представлено моделлю Маддена-Гландта [83, 84], тобто матриця представлена твердосферним плинном, замороженим в рівновазі. Розглядається плин з повністю гнучких тангенціальних ланцюжків. Молекули плину складаються з ланцюжків, що містять  $m$  тангенціально зв'язаних притягальних твердосферних мономерних сегментів діаметру  $\sigma$ , які взаємодіють через наступний міжчастинковий парний потенціал

$$U^M(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r \leq \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases}, \quad (4.23)$$

де  $\epsilon$  є глибина квадратної потенціальної ями, а  $\lambda$  є параметр, який визначає діапазон притягальної частини потенціалу. Розглядається плин ланцюгових молекул з полідисперсністю по довжині ланцюга  $m$  і припускається наступна форма функції розподілу довжини ланцюга в материнській фазі  $f^{(0)}(m) = F^{(0)}(m) / \sum_l F^{(0)}(l)$ , де для  $F^{(0)}(m)$  вибрано розподіл Шульца-Зімма [2, 3],

$$F^{(0)}(m) = \frac{1}{\alpha!} \left( \frac{\alpha + 1}{m_0} \right)^{\alpha+1} m^\alpha \exp \left[ - \left( \frac{\alpha + 1}{m_0} \right) m \right]. \quad (4.24)$$

Тут  $m_0$  є середня довжина ланцюга, а  $\alpha$  є параметр контролю полідисперсності,

$I = 1 + 1/\alpha$ , де  $I$  є індекс полідисперсності. Завдяки такому вибору функції розподілу,  $f^{(0)}(m)$  вона є нормована, тобто

$$\sum_m f^{(0)}(m) = 1. \quad (4.25)$$

Плин характеризується температурою (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , де  $k_B$  є стала Больцмана) і загальною молекулярною густиною  $\rho$ . Варто зазначити, що упаковка  $\eta = \pi \rho \sigma^3 \sum_m m f(m)/6$  представляє безрозмірну густину сегментів  $\rho_s = \rho \sum_m m f(m)$ . Матриця характеризується твердосферними перешкодами діаметру  $\sigma_0$  і загальною густиною  $\rho_0$  (чи упаковкою  $\eta_0 = \pi \rho_0 \sigma_0^3/6$ ).

### 4.2.3. Теорія

Для опису термодинамічних властивостей моделі використано термодинамічну теорію збурень Вертхейма. Вільна енергія Гельмгольца  $A$  для ланцюгових молекул в рамках теорії Вертхейма буде мати вигляд [71, 72, 139–141]

$$\frac{\beta A}{V} = \frac{\beta A^{id}}{V} + \frac{\beta A^M}{V} + \frac{\beta A^{chain}}{V}. \quad (4.26)$$

Тут

$$\frac{\beta A^{id}}{V} = \rho \left\{ \left[ \sum_m f(m) \ln(\rho(m) \Lambda^3(m)) \right] - 1 \right\}, \quad (4.27)$$

є вільна енергія Гельмгольца ідеального газу суміші,  $\rho(m) = \rho f(m)$  є густина ланцюгових молекул довжини  $m$ , і  $\Lambda(m)$  є довжина теплової хвилі де Бройля сорту  $m$ ,  $A^M$  надлишкова вільна енергія мономерних сегментів і  $A^{chain}$  є вклад завдяки утворенню ланцюгів з мономерів.

Для розрахунку решти термодинамічних властивостей системи використано стандартні термодинамічні співвідношення. Наприклад, диференціюванням вільної енергії Гельмгольца  $A$  (4.26) по густині отримується вираз для хімічного потенціалу

$$\beta \mu(m) = \frac{\partial}{\partial \rho(m)} \left( \frac{\beta A}{V} \right), \quad (4.28)$$

а вираз для тиску  $P$  системи може бути розрахований використовуючи наступне загальне співвідношення:

$$\beta P = \beta \sum_m \rho(m) \mu(m) - \frac{\beta A}{V}. \quad (4.29)$$

#### 4.2.3.1. Вклад мономерів

Для розрахунку термодинамічних властивостей рідини мономерних сегментів в неупорядкованому пористому середовищі використовується поєднання термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку [63–66] та методу масштабної частинки [99, 100, 107]. Відповідно до теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку, вільна енергія Гельмгольца для твердосферного плинину з додатковою міжчастинковою взаємодією, що описується потенціалом квадратної ями в матриці буде

$$\frac{\beta A^M}{V} = \frac{\beta A_{HS}}{V} + \frac{\beta A_1}{V} + \frac{\beta A_2}{V}, \quad (4.30)$$

де  $A_{HS}$  є вільна енергія твердосферного плинину в твердосферній матриці. Відповідні вирази для вільної енергії Гельмгольца  $A_{HS}$ , тиску  $P_{HS}$ , та хімічного потенціалу  $\mu_{HS}$  отримуються з використанням нещодавно запропонованої розширеної версії методу масштабної частинки, так званого, наближення SPT2b1 [99, 100, 107].  $A_1$  та  $A_2$  представляють вклад до вільної енергії твердих сфер завдяки взаємодії потенціалу квадратної ями. Для  $A_1$  маємо

$$\frac{\beta A_1}{V} = -2\pi\rho^2\beta\epsilon \sum_m \sum_{m'} m f(m) m' f(m') \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{HS}(r, \eta, \eta_0) r^2 dr, \quad (4.31)$$

де  $g_{HS}(r, \eta, \eta_0)$  є радіальна функція розподілу твердих сфер в матриці. Використовуючи радіальну функцію розподілу з наближення Перкуса-Євіка для твердосферного плинину [142] при деякому ефективному значенні упаковки  $\eta_{eff}$  (див. Додаток Г), яке залежить від характеристик матриці, ми апроксимуємо радіальну функцію розподілу  $g_{HS}(r, \eta, \eta_0)$ .

$$g_{HS}(r, \eta, \eta_0) = g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}). \quad (4.32)$$



Далі використовується схема, яка була розроблена в нашій попередній роботі [108] (і описана в першій частині даного розділу), тобто використовуючи співвідношення (4.32) при  $r = \sigma$ , розраховується  $\eta_{eff}$ . Значення радіальної функції розподілу твердих сфер  $g_{HS}(\sigma, \eta, \eta_0)$  отримується за допомогою методу масштабної частинки [107].

$$\eta_{eff} = 1 + \frac{1}{4g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \left[ 1 - \sqrt{1 + 24g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \right]. \quad (4.33)$$

Тут

$$g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3(\eta + \eta_0\tau)}{2(\phi_0 - \eta)^2}, \quad (4.34)$$

є контактне значення радіальної функції розподілу твердосферного плинину в матриці, яке отримане в рамках теорії масштабної частинки [107], де  $\tau = \sigma/\sigma_0$  і для твердосферної матриці  $\phi_0 = 1 - \eta_0$ . Наближення (4.32), яке було запропоноване для  $g_{HS}(r, \eta, \eta_0)$ , виявляється досить точним [108].

Для доданку, який враховує другий порядок теорії збурень Баркера-Хендерсона  $A_2$ , тут використовується наближення макроскопічної стисливості [63–66]

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi\rho^2\beta^2\epsilon^2 K^{HS} \sum_m \sum_{m'} mf(m)m'f(m') \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff})r^2 dr, \quad (4.35)$$

де  $K^{HS} = [\partial\rho_s/\partial(\beta P_{HS})]_T$  є ізотермічна стисливість твердосферного плинину в твердосферній матриці, яка отримується з теорії масштабної частинки:

$$K^{HS} = \left[ \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + a \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^3} + 2b \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^4} \right]^{-1}. \quad (4.36)$$

Тут вирази для  $\phi$  і для коефіцієнтів  $a$  та  $b$ , які визначають структуру пористого середовища представлені в додатку В.

В рамках теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку, термодинамічні властивості розглядуваної моделі визначаються обмеженою кількістю моментів функції розподілу  $f(m)$ . В даному випадку використано наступні моменти:

$$L_0 = \rho \sum_m f(m) = \rho, \quad L_1 = \rho \sum_m m f(m) = \rho_s, \quad (4.37)$$

які представляють загальну молекулярну густину та густину сегментів, відповідно. Беручи до уваги вище описані припущення, вирази для вільної енергії (4.31) та (4.35) будуть мати вигляд

$$\frac{\beta A_1}{V} = -2\pi L_1^2 \beta \epsilon \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}[L_1]) r^2 dr, \quad (4.38)$$

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi L_1^2 \beta^2 \epsilon^2 K^{HS} \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}[L_1]) r^2 dr. \quad (4.39)$$

Після інтегрування, вирази для вільної енергії Гельмгольца (4.38) та (4.39) набувають такого вигляду

$$\frac{\beta A_1}{V} = -2\pi L_1^2 \beta \epsilon G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]), \quad (4.40)$$

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi L_1^2 \beta^2 \epsilon^2 K^{HS} G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]), \quad (4.41)$$

де

$$G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) = \frac{1}{3} \frac{1}{(1 - \eta_{eff})^2} \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 H_{kj}^{kl} \Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1]), \quad (4.42)$$

$$\Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1]) = \tilde{S}_l(\lambda\sigma, \eta_{eff}[L_1]) - \tilde{S}_l(\sigma, \eta_{eff}[L_1]), \quad (4.43)$$

$$\tilde{S}_l(r, \eta_{eff}[L_1]) = \frac{e^{t_l(r-1)}}{t_l^2} (t_l r - 1). \quad (4.44)$$

Диференціюючи вирази для вільної енергії Гельмгольца (4.40) та (4.41) по густині, ми отримуємо вирази для хімічних потенціалів

$$\beta \mu_1(m) = -2\pi \beta \epsilon m L_1 \left[ 2G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) + \eta \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right], \quad (4.45)$$

$$\beta\mu_2(m) = -\pi\beta^2\epsilon^2mL_1 \left\{ G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])\eta \frac{\partial K^{HS}}{\partial \eta} + K^{HS} \left[ 2G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) + \eta \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right] \right\}, \quad (4.46)$$

де

$$\frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} = -\frac{1}{g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \left[ \frac{1 - \sqrt{1 + 24g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}}{4g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} + \frac{3}{\sqrt{1 + 24g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}} \right] \frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta}, \quad (4.47)$$

$$\frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta} = \frac{5}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} + \frac{3(\eta + \eta_0\tau)}{(\phi_0 - \eta)^3}, \quad (4.48)$$

$$\frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} = \frac{1}{3(1 - \eta_{eff})^2} \left\{ 6(1 - \eta_{eff})G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) + \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 j^{kl} \left[ \frac{\partial H_k}{\partial \eta_{eff}} \Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1]) + H_k \frac{\partial \Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right] \right\}, \quad (4.49)$$

$$\frac{\partial H_0}{\partial \eta_{eff}} = \frac{1}{2}, \quad (4.50)$$

$$\frac{\partial H_1}{\partial \eta_{eff}} = -\frac{H_1}{\eta_{eff}} - \frac{qH_1}{q^2 + \frac{1}{8}} \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} - \frac{1}{4\eta_{eff}} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left[ 2x_-(1 - 3\eta_{eff} - 4\eta_{eff}^2) \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} - x_-^2 (3 + 8\eta_{eff}) + \left( 1 - \frac{5}{2}\eta_{eff}^2 \right) \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} - 5\eta_{eff}x_+ \right], \quad (4.51)$$

$$\frac{\partial H_2}{\partial \eta_{eff}} = -\frac{H_2}{\eta_{eff}} - \frac{qH_2}{q^2 + \frac{1}{8}} \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} + \frac{1}{4\eta_{eff}} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left[ 2x_+(1 - 3\eta_{eff} - 4\eta_{eff}^2) \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} - x_+^2 (3 + 8\eta_{eff}) + \left( 1 - \frac{5}{2}\eta_{eff}^2 \right) \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} - 5\eta_{eff}x_- \right], \quad (4.52)$$

$$\frac{\partial x_{\pm}}{\partial \eta_{eff}} = \frac{1}{3} \left( q \pm \sqrt{q^2 + \frac{1}{8}} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[ 1 \pm \frac{q}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \right] \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}}, \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} = -\frac{3\eta_{eff} + 2}{4\eta_{eff}^3}, \quad (4.54)$$

$$\frac{\partial \tilde{S}_l(r, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} = \frac{e^{t_l(r-1)}}{t_l^3} [t_l^2(r^2 - r) - t_l(2r - 1) + 2] \frac{\partial t_l}{\partial \eta_{eff}}, \quad (4.55)$$

$$\frac{\partial t_l}{\partial \eta_{eff}} = \frac{2[-1 + x_+ j^l + x_- j^{-l}]}{(1 - \eta_{eff})^2} + \frac{2\eta_{eff}}{1 - \eta_{eff}} \left[ \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} j^l + \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} j^{-l} \right], \quad (4.56)$$

та

$$-\left[ \frac{1/\phi_0 + 1/\phi}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + \frac{2\eta/\phi\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^3} + a \frac{2\eta/\phi_0^2 + 1/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^4} + 4b \frac{\eta/\phi_0^2 + \eta^2/\phi_0^3}{(1 - \eta/\phi_0)^5} \right] \frac{\partial K^{HS}}{\partial \eta} = (K^{HS})^2. \quad (4.57)$$

Використовуючи вище згадуване загальне співвідношення 4.29, ми рахуємо вирази для тисків

$$\beta P_1 = -2\pi\beta\epsilon L_1^2 \left[ G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) + \eta \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right], \quad (4.58)$$

$$\beta P_2 = -\pi\beta^2\epsilon^2 L_1^2 \left\{ G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) \eta \frac{\partial K^{HS}}{\partial \eta} + K^{HS} \left[ G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) + \eta \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right] \right\}. \quad (4.59)$$

Отже, загальний хімічний потенціал і тиск для внеску мономерів, які представляють собою тверді сфери з взаємодією квадратної ями в матриці будуть

$$\beta\mu^M(m) \equiv \beta\mu^{SW}(m) = \beta\mu_{HS}^{SPT^{2b1}}(m) + \beta\mu_1(m) + \beta\mu_2(m), \quad (4.60)$$

$$\beta P^M \equiv \beta P^{SW} = \beta P_{HS}^{SPT^{2b1}} + \beta P_1 + \beta P_2. \quad (4.61)$$

#### 4.2.3.2. Вклад ланцюгів

На основі термодинамічної теорії збурень Вертхайма [69–72], Чапман із співавторами [140, 141] отримали вираз для вкладу вільної енергії, що виникає за рахунок утворення ланцюга з  $m$  мономерів. Згідно цього виразу, вільна енергія

Гельмгольца виражається через контактне значення радіальної функції розподілу базисної системи. Беручи до уваги, що в нашому випадку базисна система представлена плинном твердих сфер, міжчастинкова взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями в матриці, то вираз для вільної енергії буде мати наступний вигляд:

$$\frac{\beta A^{chain}}{V} = -\rho \sum_m f(m)(m-1) \ln(y^{SW}(\sigma, \eta_{eff})). \quad (4.62)$$

В рамках термодинамічної теорії збурень Вертхейма така модель також належить до класу моделей з обрізаною вільною енергією, і вираз для вільної енергії Гельмгольца (4.62) можна записати через моменти функції розподілу

$$\frac{\beta A^{chain}}{V} = -(L_1 - L_0) \ln(y^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])), \quad (4.63)$$

де  $y^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])$  є контактне значення порожнинної парної кореляційної функції для системи мономерів, взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями в матриці.

$$y^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) = g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])e^{-\beta\epsilon}. \quad (4.64)$$

Тут  $g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])$  отримується використовуючи перший порядок високотемпературного розкладу відносно базисної системи твердих сфер в матриці [66]:

$$g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) = g_{HS}^{(PY)}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) + \beta\epsilon g_1^{(PY)}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]), \quad (4.65)$$

що в випадку твердих сфер, взаємодіючих за допомогою потенціалу квадратної ями, в матриці можна переписати в такому вигляді

$$g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) = g_{HS}^{(PY)}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) + \frac{\beta}{4} \left[ \frac{\partial a_1^{SW}}{\partial \eta} - \frac{\lambda}{3\eta} \frac{\partial a_1^{SW}}{\partial \lambda} \right], \quad (4.66)$$

де

$$a_1^{SW} = 2\pi\rho_s \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} U^{SW}(r) g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}[L_1]) r^2 dr = -2\pi L_1 \epsilon \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}[L_1]) r^2 dr \quad (4.67)$$

Таким чином, підставляючи вираз для контактного значення порожнинної парної кореляційної функції (4.64) в вираз для вільної енергії Гельмгольца (4.62) чи

(4.63), ми отримуємо вираз для вільної енергії полідисперсних ланцюгових молекул в матриці. Далі ми представляємо аналітичні вирази для  $g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])$ ,  $\beta\mu^{chain}(m)$  та  $\beta P^{chain}$ .

Подібно, як і для термодинамічних властивостей мономерів, диференціюючи вираз для вільної енергії 4.63 по густині та використовуючи загальне співвідношення 4.29, ми розраховуємо вирази для хімічного потенціалу та тиску від вкладу ланцюгів:

$$\beta\mu^{chain}(m) = -(m-1) \ln(y^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])) - (L_1 - L_0) \frac{m\pi\sigma^3}{6g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])} \frac{\partial g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta}, \quad (4.68)$$

$$\beta P^{chain} = -(L_1 - L_0) \frac{\eta}{g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])} \frac{\partial g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta}. \quad (4.69)$$

Контактне значення радіальної функції розподілу мономерів  $g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])$  отримується за допомогою рівняння 4.66:

$$g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) = g_{HS}(\sigma, \eta_{eff}[L_1]) + \beta\epsilon \left[ \lambda^3 g_{HS}(\lambda\sigma, \eta_{eff}[L_1]) - \frac{3}{\sigma^3} \left\{ G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) + \eta \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right\} \right], \quad (4.70)$$

і для  $\partial g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])/\partial \eta$  маємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta} &= \frac{\partial g_{HS}(\sigma, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} + \beta\epsilon \left[ \lambda^3 \frac{\partial g_{HS}(\lambda\sigma, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} - \frac{3}{\sigma^3} \right. \\ &\times \left. \left\{ 2 \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} + \eta \left( \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} \right)^2 \frac{\partial^2 G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}^2} + \eta \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \frac{\partial^2 \eta_{eff}}{\partial \eta^2} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Тут у вирази (4.70) та (4.71) ми підставляємо співвідношення, які були отримані в попередньому пункті, і також наступні:

$$\frac{\partial g_{HS}(r, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} = \frac{1}{3r(1-\eta_{eff})^2} \left\{ 6r(1-\eta_{eff})g_{HS}(r, \eta_{eff}[L_1]) \right.$$

$$+ \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 j^{kl} \left[ e^{t_l(r-1)} \frac{\partial H_k}{\partial \eta_{eff}} + H_k(r-1) e^{t_l(r-1)} \frac{\partial t_l}{\partial \eta_{eff}} \right], \quad (4.72)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \eta_{eff}}{\partial \eta^2} &= \left[ \left( \frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta} \right)^{-2} \frac{\partial^2 g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \right] \frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial \eta} + \frac{1}{g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)} \\ &\quad \times \left( \frac{\partial g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta} \right)^2 \frac{36}{(1 + 24g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0))^{\frac{3}{2}}}, \end{aligned} \quad (4.73)$$

$$\frac{\partial^2 g_{(HS)}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)}{\partial \eta^2} = \frac{8}{(\phi_0 - \eta)^3} + \frac{9(\eta + \eta_0 \tau)}{(\phi_0 - \eta)^4}, \quad (4.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}^2} &= \frac{4}{1 - \eta_{eff}} \frac{\partial G_{HS}(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} - \frac{1}{3(1 - \eta_{eff})^2} \left\{ 6G_{HS}(\eta_{eff}[L_1]) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 j^{kl} \left[ \frac{\partial^2 H_k}{\partial \eta_{eff}^2} \Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1]) + 2 \frac{\partial H_k}{\partial \eta_{eff}} \frac{\partial \Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + H_k \frac{\partial^2 \Delta \tilde{S}_l(\eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.75)$$

$$\frac{\partial^2 H_0}{\partial \eta_{eff}^2} = 0, \quad (4.76)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 H_1}{\partial \eta_{eff}^2} &= - \left( \frac{1}{\eta_{eff}} + \frac{q}{q^2 + \frac{1}{8}} \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right) \left\{ 2 \frac{\partial H_1}{\partial \eta_{eff}} + H_1 \left[ \frac{1}{\eta_{eff}} + \frac{q}{q^2 + \frac{1}{8}} \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right] \right\} \\ &\quad - H_1 \left\{ \frac{1}{q^2 + \frac{1}{8}} \left[ q \frac{\partial^2 q}{\partial \eta_{eff}^2} + \left( 1 - \frac{2q^2}{q^2 + \frac{1}{8}} \right) \left( \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 \right] - \frac{1}{\eta_{eff}^2} \right\} \\ &\quad - \frac{1}{4\eta_{eff}} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left\{ 2(1 - 3\eta_{eff} - 4\eta_{eff}^2) \left[ \left( \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 + x_- \frac{\partial^2 x_-}{\partial \eta_{eff}^2} \right] - 8x_-^2 \right. \\ &\quad \left. - 4x_- (3 + 8\eta_{eff}) \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} - 10\eta_{eff} \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} + \left( 1 - \frac{5}{2}\eta_{eff}^2 \right) \frac{\partial^2 x_+}{\partial \eta_{eff}^2} - 5x_+ \right\}, \end{aligned} \quad (4.77)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 H_2}{\partial \eta_{eff}^2} = & - \left( \frac{1}{\eta_{eff}} + \frac{q}{q^2 + \frac{1}{8}} \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right) \left\{ 2 \frac{\partial H_2}{\partial \eta_{eff}} + H_2 \left[ \frac{1}{\eta_{eff}} + \frac{q}{q^2 + \frac{1}{8}} \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right] \right\} \\
& - H_2 \left\{ \frac{1}{q^2 + \frac{1}{8}} \left[ q \frac{\partial^2 q}{\partial \eta_{eff}^2} + \left( 1 - \frac{2q^2}{q^2 + \frac{1}{8}} \right) \left( \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 \right] - \frac{1}{\eta_{eff}^2} \right\} \\
& + \frac{1}{4\eta_{eff}} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left\{ 2 (1 - 3\eta_{eff} - 4\eta_{eff}^2) \left[ \left( \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 + x_+ \frac{\partial^2 x_+}{\partial \eta_{eff}^2} \right] - 8x_+^2 \right. \\
& \left. - 4x_+ (3 + 8\eta_{eff}) \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} - 10\eta_{eff} \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} + \left( 1 - \frac{5}{2}\eta_{eff}^2 \right) \frac{\partial^2 x_-}{\partial \eta_{eff}^2} - 5x_- \right\}, \quad (4.78)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 x_{\pm}}{\partial \eta_{eff}^2} = & -\frac{2}{9} \left( q \pm \sqrt{q^2 + \frac{1}{8}} \right)^{-\frac{5}{3}} \left[ 1 \pm \frac{q}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \right]^2 \left( \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( q \pm \sqrt{q^2 + \frac{1}{8}} \right)^{-\frac{2}{3}} \\
& \times \left\{ \left[ 1 \pm \frac{q}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \right] \frac{\partial^2 q}{\partial \eta_{eff}^2} \pm \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left[ 1 - \frac{q^2}{q^2 + \frac{1}{8}} \right] \left( \frac{\partial q}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 \right\}, \quad (4.79)
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \eta_{eff}^2} = \frac{3\eta_{eff} + 3}{2\eta_{eff}^4}, \quad (4.80)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \tilde{S}_l(r, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}^2} = & \frac{e^{t_l(r-1)}}{t_l^3} [2t_l(r^2 - r) - 2r + 1] \left( \frac{\partial t_l}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 \\
& + \left[ \frac{\partial^2 t_l}{\partial \eta_{eff}^2} + \left( r - 1 - \frac{3}{t_l} \right) \left( \frac{\partial t_l}{\partial \eta_{eff}} \right)^2 \right] \left( \frac{\partial t_l}{\partial \eta_{eff}} \right)^{-1} \frac{\partial \tilde{S}_l(r, \eta_{eff}[L_1])}{\partial \eta_{eff}}, \quad (4.81)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 t_l}{\partial \eta_{eff}^2} = & \frac{4[-1 + x_+ j^l + x_- j^{-l}]}{(1 - \eta_{eff})^3} + \frac{4}{(1 - \eta_{eff})^2} \left[ \frac{\partial x_+}{\partial \eta_{eff}} j^l \right. \\
& \left. + \frac{\partial x_-}{\partial \eta_{eff}} j^{-l} \right] + \frac{2\eta_{eff}}{1 - \eta_{eff}} \left[ \frac{\partial^2 x_+}{\partial \eta_{eff}^2} j^l + \frac{\partial^2 x_-}{\partial \eta_{eff}^2} j^{-l} \right]. \quad (4.82)
\end{aligned}$$

#### 4.2.3.3. Умови фазової рівноваги

Розглядається полідисперсний плин ланцюгових молекул з полідисперсністю по довжині ланцюга в неупорядкованому пористому середовищі, який характеризується материнською густиною  $\rho^{(0)}$  і функцією розподілу материнської



фази  $f^{(0)}(m)$ . Припускається, що при певній температурі  $T$ , система розділяється на дві дочірні фази з густинами  $\rho^{(1)}$ ,  $\rho^{(2)}$  і двома дочірніми розподілами  $f^{(1)}(m)$ ,  $f^{(2)}(m)$ . Збереження загального числа частинок, загального числа частинок кожного сорту  $m$  і умова нормування для функції розподілу разом з рівністю тисків і хімічних потенціалів частинок однакового сорту  $m$  в співіснуючих фазах формують умови фазової рівноваги.

Беручи до уваги, що наша модель належить до класу моделей з 'обрізаною вільною енергією' і використовуючи схему, яка згадувалася раніше, ці умови можуть бути виражені через скінченну систему рівнянь для моментів функції розподілу довжин ланцюгів в співіснуючих фазах

$$L_1^{(\gamma)} = \rho^{(\gamma)} \sum_m m f^{(0)}(m) W^{(\gamma)}(m, T, \rho^{(0)}, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, L_1^{(1)}, L_1^{(2)}) \quad , \quad \gamma = 1, 2, \quad (4.83)$$

де  $\gamma$  позначає фазу і

$$\frac{\rho^{(\gamma)} W^{(\gamma)}(m, T, \rho^{(0)}, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, L_1^{(1)}, L_1^{(2)})}{(\rho^{(0)} - \rho^{(1)}) - (\rho^{(0)} - \rho^{(2)}) \exp(\beta \Delta \mu_{12})} = \frac{\rho^{(0)}(\rho^{(2)} - \rho^{(1)})[1 - \delta_{1\gamma} + \delta_{1\gamma} \exp(\beta \Delta \mu_{12})]}{(\rho^{(0)} - \rho^{(1)}) - (\rho^{(0)} - \rho^{(2)}) \exp(\beta \Delta \mu_{12})}, \quad (4.84)$$

$$\beta \Delta \mu_{12} = \beta [\mu_{ex}^{(2)}(m, T, \rho^{(2)}, L_1^{(2)}) - \mu_{ex}^{(1)}(m, T, \rho^{(1)}, L_1^{(1)})]. \quad (4.85)$$

Тут  $\mu_{ex}^{(\gamma)}(m, T, \rho^{(\gamma)}, L_1^{(\gamma)})$  є надлишкове значення (по відношенню до ідеальної частини) хімічного потенціалу молекули довжини  $m$  в фазі  $\gamma$ . І ще два рівняння отримуються з рівності тисків в співіснуючих фазах:

$$P^{(1)}(T, \rho^{(1)}, L_1^{(1)}) = P^{(2)}(T, \rho^{(2)}, L_1^{(2)}), \quad (4.86)$$

та з умови нормування для функції розподілу в першій чи другій фазі:

$$\sum_m f^{(0)}(m) W^{(\gamma)}(m, T, \rho^{(0)}, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, L_1^{(1)}, L_1^{(2)}) = 1 \quad , \quad \gamma = 1 \text{ or } \gamma = 2. \quad (4.87)$$

Варто зазначити, що функція розподілу в фазі  $\gamma$  є

$$f^{(\gamma)}(m) = f^{(0)}(m) W^{(\gamma)}(m, T, \rho^{(0)}, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, L_1^{(1)}, L_1^{(2)}). \quad (4.88)$$

Докладний опис цієї схеми зроблений в оригінальних публікаціях [4, 7, 24] та детально описаний в попередньому розділі.

#### 4.2.4. Результати та обговорення

В цій частині підрозділу представлено наші чисельні розрахунки.

##### 4.2.4.1. Монодисперсна рідина мономерів в матриці

Для перевірки точності теоретичних передбачень для базисної системи, яка представлена монодисперсним плинном твердих сфер, міжчастинкова взаємодія яких описується потенціалом квадратної ями, порівнюються теоретичні фазові діаграми в об'ємі та у пористому середовищі з даними комп'ютерного моделювання, які були отримані за допомогою методів Монте Карло — Gibbs ensemble Monte Carlo (GE-MC) [143] та grand-canonical transition matrix MC (GC-TMMC) [92], відповідно. На рисунку 4.8 представлено фазові діаграми для монодисперсного плинну твердих сфер з взаємодією квадратної потенціальної ями в об'ємі (панель a) та в неупорядкованому пористому середовищі при двох різних упаковках матриці ( $\eta_0 = 0.05$  і  $\eta_0 = 0.1$ , панелі b і c, відповідно) і при трьох різних ширинах потенціальної ями ( $\lambda = 1.5; 1.75; 2$ ). Тут густина мономерів та температура виражені в безрозмірних величинах, тобто  $\rho^* = \rho\sigma^3/(1 - \eta_0)$  і  $T^* = k_B T/\epsilon$ . Тут розглядається випадок, коли мономер ланцюга і частинки матриці є однаковими за розмірами, тобто  $\tau = 1$ . В загальному, узгодження між теорією та результатами комп'ютерного моделювання є добрим для системи в об'ємі і трохи менш точними є результати теорії в пористому середовищі. Це зменшення точності для фазових діаграм обумовлене дещо менш точними передбаченнями для структурних та термодинамічних властивостей базисного твердосферного плинну в матриці. У всіх випадках передбачення підходу Баркера-Хендерсона другого порядку є більш точним ніж першого порядку. Тут, із згодою з експериментальними дослідженнями [80–82], зростання упаковки матриці від  $\eta_0 = 0$  до  $\eta_0 = 0.1$  призводить до зменшення області фазового співіснування, рухаючи її в напрямку нижчих температур і нижчих густин. Зауважимо, що точність теоретичних передбачень для структури і термодинаміки базисної системи (твердосферного плинну в твердосферній матриці), які необхідні для розрахунку властивостей базисної системи,

було протестовано в нашій попередній роботі [108] (та було описано в першій частині даного розділу) і в [99, 104, 105], відповідно. Порівняння теоретичних результатів із даними комп'ютерного моделювання для  $g_{HS}(r, \eta_{eff})$  показали, що узгодження між теорією і моделюванням є добрим для випадку, коли мономери ланцюга і частинки матриці є однаковими ( $\tau = 1$ ), і трохи менш точним для різних розмірів мономерів і матричних частинок ( $\tau = 1/2$ ).

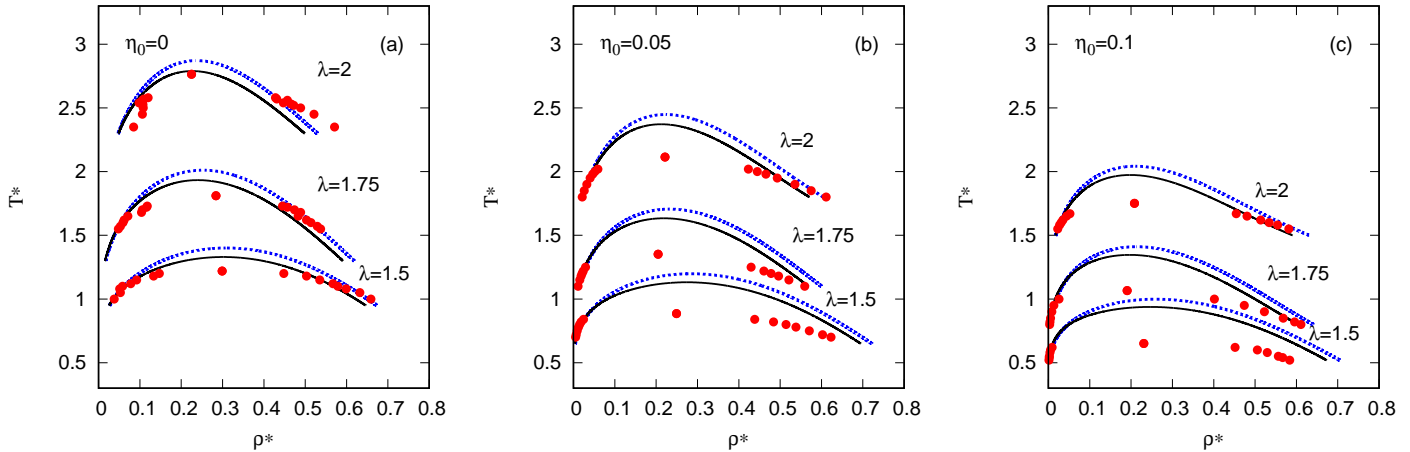


Рис. 4.8. Фазові діаграми газ-рідина для монодисперсного плинну твердих сфер з взаємодією квадратної ями в координатах  $T^*$  vs  $\rho^* = \rho\sigma^3/(1 - \eta_0)$  при різних упаковках матриці  $\eta_0$  і різних параметрах  $\lambda$ , які отримані за допомогою ТТЗ БХ першого порядку (пунктирні сині лінії), ТТЗ БХ другого порядку (суцільні чорні лінії), GE-МС [143] (червоні залиті кружечки, ліва панель) і GC-ТММС [92] (червоні залиті кружечки, середня та права панелі)

#### 4.2.4.2. Полідисперсна рідина ланцюгових молекул в матриці

Тут представлено фазові діаграми для полідисперсного плинну ланцюгових молекул, які утворюються з твердих сфер що взаємодіють між собою через потенціал квадратної ями в матриці. Ці результати представлені на рисунках 4.9, 4.10 та 4.11. У всіх досліджених випадках розглядалася модель з індексом полідисперсності  $I = 8.1$ , шириною квадратної ями  $\lambda = 1.5$  і обмеженою функцією розподілу по сортах довжини ланцюга при  $m = 100$ . Використання обмежень при більших довжинах ланцюга не змінює отриманих результатів. На рисунках 4.9 і 4.10 пока-

зано фазові діаграми для моделі з трьома різними значеннями середньої довжини ланцюга, тобто  $m_0 = 4, 8, 16$  (панелі а, b і с, відповідно) і при трьох різних значеннях упаковки матриці, тобто  $\eta_0 = 0, 0.1, 0.2$  (рисунок 4.9) і двох різних відношень розмірів частинок рідини до частинок матриці, тобто  $\tau = 2/3, 1/2$  (рисунок 4.10) для  $\eta_0 = 0.1$ . Крім того, на кожній панелі наведено порівняння фазових діаграм для монодисперсного плинну ланцюгових молекул з довжиною  $m_0 = 4$  (панель а),  $m_0 = 8$  (панель b) and  $m_0 = 16$  (панель с) в об'ємному середовищі, які були отримані за допомогою запропонованої теорії і методу комп'ютерного моделювання [144]. Загалом наші теоретичні результати добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання [144, 145].

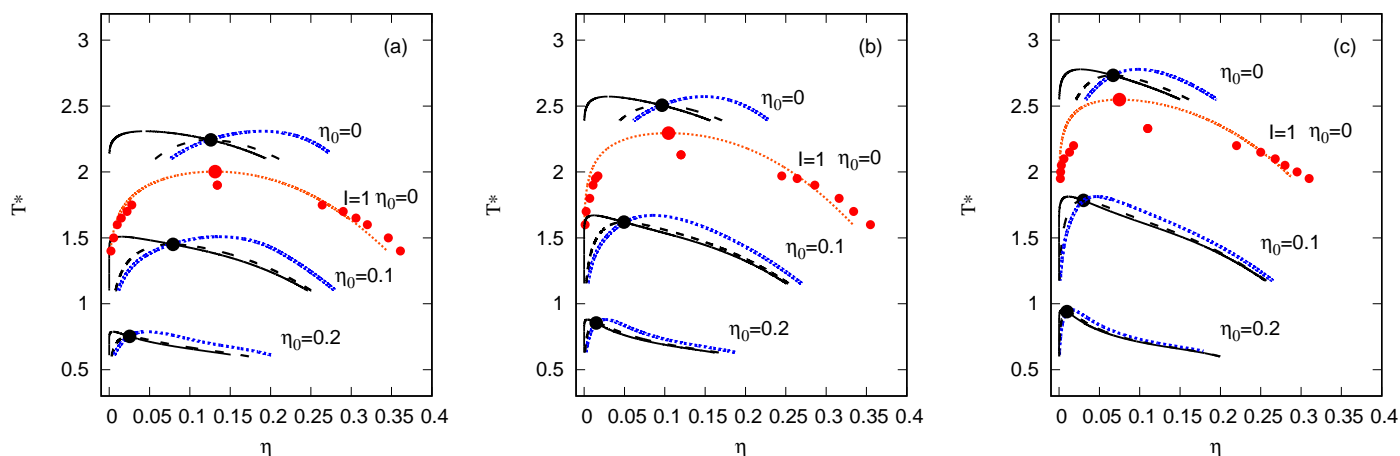


Рис. 4.9. Фазові діаграми газ-рідина для полідисперсного плинну ланцюжків з взаємодією квадратної ями з полідисперсністю по довжині ланцюга в не-впорядкованому пористому середовищі в координатах  $T^*$  vs  $\rho^* = \eta$  при індексі полідисперсності  $I=8.1$ , відношенні розмірів частинок рідини до розмірів частинок матриці  $\tau = 1$  і різних значеннях упаковки матриці  $\eta_0$  для різних середніх довжин ланцюга  $m_0 = 4, 8, 16$  (а, b і с панелі відповідно). Фазові діаграми включають в себе криві хмари (суцільні чорні лінії) та тіні (пунктирні сині лінії), дві критичні точки і критичні бінодалі (штрихові чорні лінії). Великими заповненими кружками позначено розташування критичних точок. Малі червоні заповнені кружки і пунктирна червона лінія відповідають GE-МС [144] та нашим теоретичним результатам для монодисперсної системи  $I = 1$ , відповідно.

Для системи в об'ємі ( $\eta_0 = 0$ ) зростання індексу полідисперсності від  $I = 1$

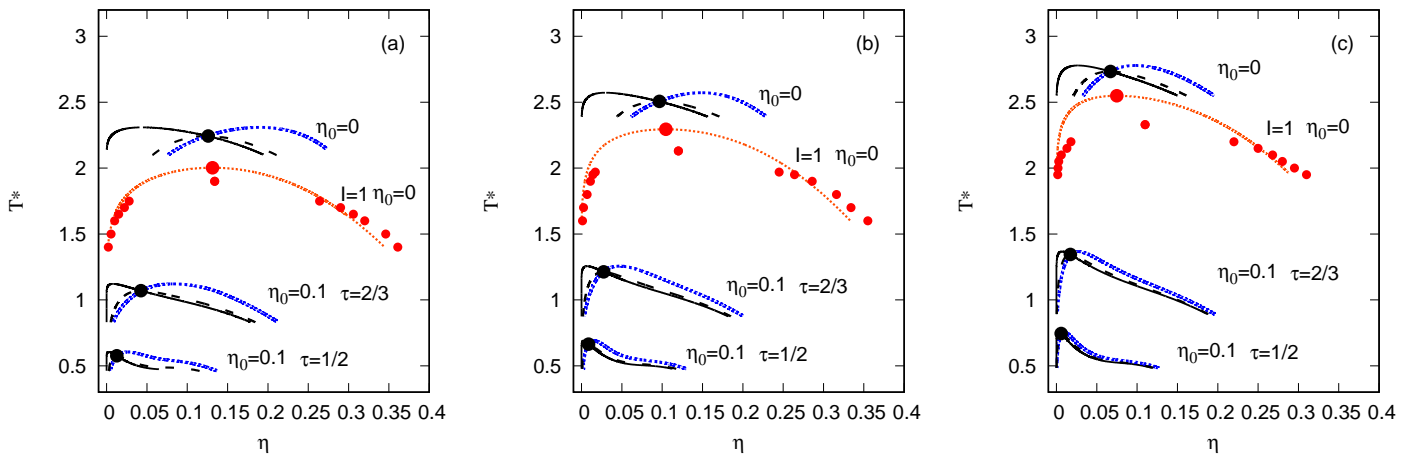


Рис. 4.10. Фазові діаграми газ-рідина для полідисперсного плинну ланцюжків з взаємодією квадратної ями з полідисперсністю по довжині ланцюга в невпорядкованому пористому середовищі в координатах  $T^*$  vs  $\rho^* = \eta$  при індексі полідисперсності  $I=8.1$ , різних відношеннях розмірів частинок рідини до розмірів частинок матриці ( $\tau = 2/3$  та  $\tau = 1/2$ ) і різних значеннях упаковки матриці  $\eta_0$  для різних середніх довжин ланцюга  $m_0 = 4, 8, 16$  (а, b і c панелі відповідно). Фазові діаграми включають криві хмари та тіні і критичні бінодалі. Позначення такі самі, як і на рисунку 4.9.

до  $I = 8.1$  зсуває критичну точку до вищої температури і трохи нижчої густини мономерів (чи меншої упаковки). Подібні ефекти спостерігалися для полідисперсного плинучого ланцюгових молекул, які утворюються з твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави [24]. Варто зауважити, що тепер, на відміну від монодисперсного випадку, фазові діаграми представлені кривими хмари та тіні, які не збігаються з бінодалями [4, 5]. Також представлено критичні бінодалі, які в критичній точці перетинаються з кривими хмари та тіні. Система із однаковими ступенями полідисперсності ( $I = 8.1$ ), але в пористому середовищі з упаковками матриці  $\eta_0 = 0.1$  та  $\eta_0 = 0.2$ , має істотно меншу область співіснування, а критична точка прямує до нижчих значень температури і упаковки при зростанні упаковки матриці (рисунок 4.9). Зменшення відношення розмірів частинок рідини та матриці від  $\tau = 1$  до  $\tau = 2/3$  і, тим більше, до  $\tau = 1/2$  (чи збільшення розмірів частинок матриці) для  $\eta_0 = 0.1$  робить ці ефекти ще більш вираженими, тобто відповідні фазові діаграми зсунуті до області ще нижчих температур та менших упаковок рідини (рисунок 4.10). Таким чином, фазова поведінка розглядуваної тут моделі визначається конкуренцією між ефектами полідисперсності та ефектами пористого середовища, тобто полідисперсність збільшує область фазового співіснування, а пористе середовище призводить її до зменшення. Порівняння фазових діаграм для моделей з різними значеннями середньої довжини ланцюга показує, що полідисперсність має тенденцію домінувати при більших значеннях  $m_0$ , тобто збільшення  $m_0$  зумовлює їх зсув в напрямку вищих температур та трохи нижчих густин.

Накінець, на рисунку 4.11 представлено функції розподілу довжин ланцюгів в співіснуючих та материнській фазах при  $I = 8.1$  та  $m_0 = 8$  в об'ємній та у пористому середовищі з різними значеннями  $\tau$  для точок, які розташовані на критичній бінодалі при двох значеннях температури:  $T_1^*$  and  $T_2^*$  ( $T_1^* > T_2^*$ ). У всіх випадках  $T_{cr}^* - T_1^* \approx 0.06$ , і  $\Delta T^* = T_1^* - T_2^* = 0.25$ . Подібно, як і у випадку плинів в об'ємі [9, 20], при обох значеннях температури більші молекули фракціонують в рідку фазу, а менші — в газову. Цей ефект більш виражений при нижчих температурах і посилюється для плинучого в матриці з більшими розмірами твердосферних

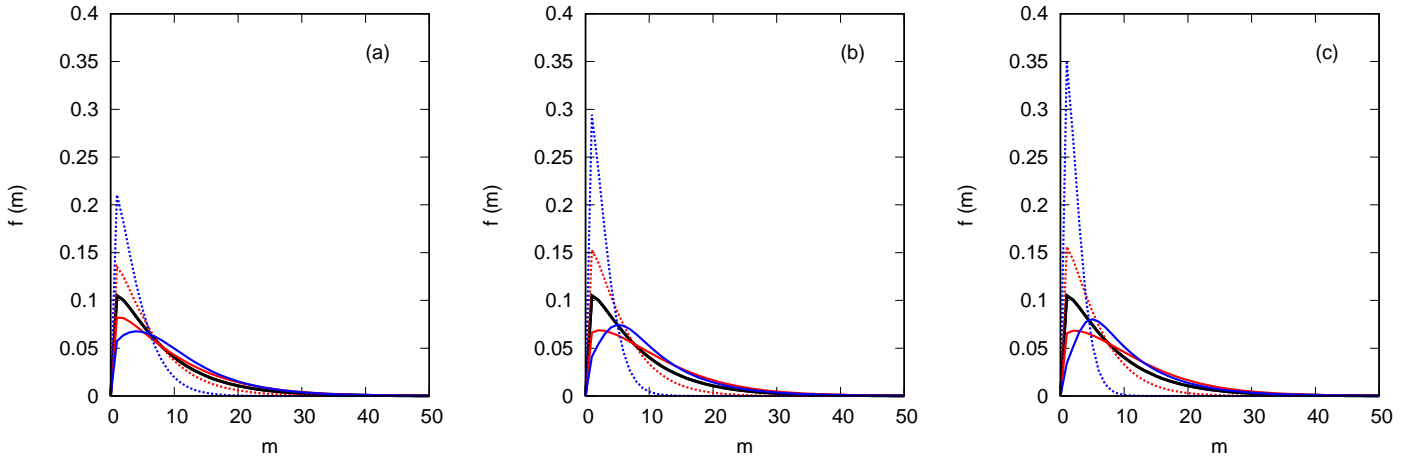


Рис. 4.11. Двофазні співіснуючі функції розподілу по довжині ланцюга для полідисперсного плинну ланцюжків з взаємодією квадратної ями з полідисперсністю по довжині ланцюга ( $I = 8.1$ ,  $m_0 = 8$ ) на критичній бінодалі в об'ємі ( $\eta_0 = 0$ , панель а) при нижчій ( $T_2^* = 2.2$ , сині лінії) і вищій ( $T_1^* = 2.45$ , червоні лінії) температурах та в неупорядкованому пористому середовищі ( $\eta_0 = 0.1$ ) для  $\tau = 1$  (панель б) при нижчій ( $T_2^* = 1.3$ , сині лінії) і вищій ( $T_1^* = 1.55$ , червоні лінії) температурах, і для  $\tau = 2/3$  (панель с) при нижчій ( $T_2^* = 0.9$ , сині лінії) і вищій ( $T_1^* = 1.15$ , червоні лінії) температурах. Чорні товсті суцільні лінії показують материнський розподіл  $f^{(0)}(m)$ , тонкі суцільні лінії відповідають рідинним фазам, а пунктирні лінії позначають газові фази.

частинок.

#### 4.2.5. Висновки

В другій частині четвертого розділу досліджено фазову поведінку полідисперсного плин ланцюгових молекул, що утворюються з твердосферних мономерів, взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями з полідисперсністю по довжині ланцюга в неупорядкованому пористому середовищі. Для цього, використовуючи відповідні узагальнення термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендерсона другого порядку та її поєднання з теорією масштабної частинки, запропоновано та застосовано узагальнення термодинамічної теорії збурень Вертхайма першого порядку. Для моделі пористого середовища використано версію моделі Маддена-Гландта, тобто матриця представляється замороженою в стані рівноваги твердосферним плинном. Для оцінки точності наших теоретичних результатів для фазових діаграм, проведено їх порівняння з відповідними даними комп'ютерного моделювання в двох граничних випадках. Зокрема розглянуто монодисперсний плин твердих сфер, взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями в неупорядкованому пористому середовищі і монодисперсний плин ланцюгових молекул, які утворені з твердосферних мономерів, взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями в об'ємі. В загальному, наші теоретичні передбачення показують добру узгодженість з результатами комп'ютерного моделювання.

Досліджено ефекти полідисперсності по довжині ланцюга, пористого середовища та середньої довжини ланцюга на фазову поведінку моделі. Отримано критичні бінодалі, криві хмари та тіні при різних ступенях полідисперсності, різних густинах матриці та різних середніх довжинах ланцюга. Зростання середньої довжини ланцюга і/чи полідисперсності зумовлює зростання критичної температури і незначне зменшення критичної густини. Із зростанням густини матриці знижуються як критична температура, так і критична густина, а область фазового співіснування зменшується. Зростання відношення розмірів частинок матриці



до частинок рідини посилює цей ефект. Ця конкуренція між ефектами полідисперсності та ефектами пористого середовища визначає фазову поведінку системи, тобто полідисперсність збільшує область фазового співіснування, а пористе середовище призводить до її зменшення.

Визначено функції розподілу співіснуючих фаз на критичній бінодалі для різних параметрів пористого середовища при вищій і нижчій температурах. У всіх випадках більші молекули фракціонують в рідку фазу, а менші – в газову.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено фазову поведінку полідисперсних колоїдних та полімерних систем в об'ємі та у пористому середовищі, а також ефекти фракціонування частинок між різними фазами. Для цього було узагальнено та застосовано сучасні методи теорії рідкого стану, зокрема ТТЗ для асоціативного потенціалу типу центральних сил, ВТН, ТТЗ-БХ2, ТТЗ Вертхайма, ССН і ТМЧ. Також було запропоновано оригінальний метод аналітичного розрахунку радіальної функції розподілу рідини твердих сфер в твердосферній матриці. Поставлену в роботі мету виконано і, як підсумок отриманих результатів, можна навести наступні висновки:

1. Бінарна суміш асоціативних частинок з сферично-симетричною взаємодією може мати фазове співіснування типу рідина-рідина з замкнутою фазовою діаграмою.
2. На додаток до вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей виявлено нову фазову діаграму, яка характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодалями рідина-газ.
3. В колоїдних сумішах (які представлені твердими сферами з додатковими взаємодіями типу Морзе і Юкави) в об'ємі при великих полідисперсностях на додаток до звичайної критичної точки фазового переходу газ-рідина, з'являється ще і друга критична точка, яка зумовлена полідисперсністю, а такі особливості фазової діаграми як криві хмари та тіні — утворюють замкнені петлі. При подальшому збільшенні полідисперсності, в області нижчих температур, появляється третя фаза.
4. При збільшенні полідисперсності в розглянутих колоїдних системах крити-

чна густина завжди зменшується, а критична температура спочатку збільшується, а при дуже великих полідисперсностях — зменшується.

5. В полідисперсних колоїдних сумішах в неупорядкованому пористому середовищі при відносно великій полідисперсності також, як і в об'ємі, існує друга критична точка, яка зумовлена полідисперсністю. Також вперше показано, що пористе середовище при середніх полідисперсностях конкурує, а при великих — підсилює ефект полідисперсності, зокрема при збільшенні густини матриці при сталій великій полідисперсності в області нижчих температур з'являється трифазне співіснування.
6. В полімерній системі, що представлена полідисперсною по довжині ланцюга сумішшю ланцюгових молекул з додатковою взаємодією квадратної ями, в неупорядкованому пористому середовищі фазова поведінка визначається конкуренцією між полідисперсністю та пористим середовищем. У той час як полідисперсність зумовлює розширення області фазового співіснування за рахунок підвищення критичної температури, збільшення густини матриці зменшує значення як критичної температури, так і критичної густини, роблячи область фазового співіснування вузькою. Зі збільшенням відношення розмірів частинок рідини до розмірів частинок матриці цей ефект посилюється. Також збільшення середньої довжини ланцюга при фіксованих значеннях полідисперсності та густини матриці зміщує критичну точку до вищого значення температури та трохи меншої густини.
7. В розглянутих полідисперсних колоїдних та полімерних систем як в об'ємі, так і у пористому середовищі ступінь фракціонування залежить від температури. У всіх випадках частинки з більшими значеннями атрибуту полідисперсності (розміру, енергії взаємодії чи довжини ланцюга) фракціонують в високогустинну (рідку) фазу, а частинки з меншими значеннями — фракціонують в низькогустинну (газову) фазу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Salacuse J., Stell G.* Polydisperse systems: Statistical thermodynamics, with applications to several models including hard and permeable spheres // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 77, no. 7. P. 3714–3725.
2. *Hunter R. J.* Foundations of Colloid Science. Oxford : Clarendon, 1993.
3. *Elias H.-G.* An Introduction to Polymer Science. Weinheim : VCH, 1997.
4. *Bellier-Castella L., Xu H., Baus M.* Phase diagrams of polydisperse van der Waals fluids // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113, no. 18. P. 8337–8347.
5. *Sollich P.* Predicting phase equilibria in polydisperse systems // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, no. 3. P. R79–R117.
6. *Koningsveld R.* Phase relationship and fractionation in multicomponent polymer solutions // *Pure Appl. Chem.* 1969. Vol. 20, no. 3. P. 271–308.
7. *Bellier-Castella L., Baus M., Xu H.* Three-phase fractionation of polydisperse fluids // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115, no. 7. P. 3381–3386.
8. *Xu H., Bellier-Castella L., Baus M.* Density functional theory of soft matter // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, no. 46. P. 12147–12158.
9. *Kalyuzhnyi Y. V., Kahl G.* Phase coexistence in polydisperse liquid mixtures: Beyond the van der Waals approximation // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, no. 14. P. 7335–7343.
10. *Wilding N. B., Fasolo M., Sollich P.* Liquid-gas coexistence and critical point shifts in size-disperse fluids // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, no. 14. P. 6887–6899.
11. *Kalyuzhnyi Y. V., Kahl G., Cummings P. T.* Phase coexistence in polydisperse charged hard-sphere fluids: Mean spherical approximation // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, no. 21. P. 10133–10145.

12. Effect of polymer chain-length polydispersity on the phase behavior of model athermal mixtures of colloids and flexible self-excluding polymers / P. Paricaud, S. Varga, P. T. Cummings, G. Jackson // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 398, no. 4–6. P. 489–494.
13. *Fasolo M., Sollich P.* Effects of colloid polydispersity on the phase behavior of colloid-polymer mixtures // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122, no. 7. P. 074904.
14. *Wilding N. B., Sollich P., Fasolo M.* Finite-size scaling and particle-size cutoff effects in phase-separating polydisperse fluids // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95, no. 15. P. 155701.
15. *Kalyuzhnyi Y. V., Kahl G., Cummings P. T.* Towards the phase diagram of a polydisperse mixture of charged hard spheres // *Europhys. Lett.* 2005. Vol. 72, no. 1. P. 96–102.
16. *Kalyuzhnyi Y. V., Kahl G., Cummings P. T.* Phase coexistence in a polydisperse charged hard-sphere fluid: Polymer mean spherical approximation // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123, no. 12. P. 124501.
17. *Gazzillo D., Fantoni R., Giacometti A.* Phase behaviour of polydisperse sticky hard spheres: analytical solutions and perturbation theory // *Mol. Phys.* 2006. Vol. 104, no. 22–24. P. 3451–3459.
18. Phase behavior of weakly polydisperse sticky hard spheres: Perturbation theory for the Percus-Yevick solution / R. Fantoni, D. Gazzillo, A. Giacometti, P. Sollich // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125, no. 16. P. 164504.
19. Phase behavior and particle size cutoff effects in polydisperse fluids / N. B. Wilding, P. Sollich, M. Fasolo, M. Buzzacchi // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125, no. 1. P. 014908.
20. *Kalyuzhnyi Y. V., Hlushak S. P.* Phase coexistence in polydisperse multi-Yukawa hard-sphere fluid: High temperature approximation // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125, no. 3. P. 034501.
21. *Kalyuzhnyi Y. V., Cummings P. T.* Phase coexistence in polydisperse mixture of hard-sphere colloidal and flexible chain particles // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 443, no. 4–6. P. 243–247.

22. Hlushak S. P., Kalyuzhnyi Y. V. Phase coexistence in the hard-sphere Yukawa chain fluid with chain length polydispersity: High temperature approximation // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 446, no. 4–6. P. 285–291.
23. Hlushak S. P., Kalyuzhnyi Y. V., Cummings P. T. Phase coexistence in polydisperse athermal polymer-colloidal mixture // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128, no. 15. P. 154907.
24. Hlushak S. P., Kalyuzhnyi Y. V. Phase coexistence in the hard-sphere Yukawa chain fluid with chain length polydispersity: Dimer thermodynamic perturbation theory // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 129, no. 22. P. 224901.
25. Kalyuzhnyi Y. V., Hlushak S., Cummings P. Liquid-gas phase behavior of polydisperse dipolar hard-sphere fluid: Extended thermodynamic perturbation theory for central force associating potential // *Condens. Matter Phys.* 2012. Vol. 15, no. 2. P. 23605.
26. Hvozd T. V., Kalyuzhnyi Y. V. Second-order Barker-Henderson perturbation theory for the phase behavior of polydisperse Morse hard-sphere mixture // *Condens. Matter Phys.* 2015. Vol. 18, no. 1. P. 13605.
27. Hvozd T. V., Kalyuzhnyi Y. V. Two- and three-phase equilibria in polydisperse Yukawa hard-sphere mixture. High temperature and mean spherical approximations // *Condens. Matter Phys.* 2016. Vol. 19, no. 2. P. 23603.
28. Bellier-Castella L., Xu H., Baus M. Interfaces of polydisperse fluids: Surface tension and adsorption properties // *Phys. Rev. E.* 2002. Vol. 65, no. 2. P. 021503.
29. Baus M., Bellier-Castella L., Xu H. Density functional theory of polydisperse fluid interfaces // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, no. 40. P. 9255.
30. Bellier-Castella L., Xu H. Sedimentation profiles of polydisperse fluids // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. Vol. 15, no. 32. P. 5417.
31. Busbee B. D., Obare S. O., Murphy C. J. An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, no. 5. P. 414–416.
32. Daniel M.-C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catal-

- ysis, and nanotechnology // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, no. 1. P. 293–346.
33. Gold nanorods: synthesis, characterization and applications / J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, no. 17-18. P. 1870–1901.
34. Huang X., Neretina S., El-Sayed M. A. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21, no. 48. P. 4880–4910.
35. Single-walled carbon nanotube biosensors using aptamers as molecular recognition elements / Hye-Mi So, K. Won, Y. H. Kim et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, no. 34. P. 11906–11907.
36. Applications of carbon nanotubes-based biomaterials in biomedical nanotechnology / S. Polizu, O. Savadogo, P. Poulin, L. Yahia // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. Vol. 6, no. 7. P. 1883–1904.
37. Grossiord N., Loos J., Koning C. E. Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15, no. 24. P. 2349–2352.
38. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites / N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C. E. Koning // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18, no. 5. P. 1089–1099.
39. Zakri C., Poulin P. Phase behavior of nanotube suspensions: from attraction induced percolation to liquid crystalline phases // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, no. 42. P. 4095–4098.
40. Kyrylyuk A. V., van der Schoot P. Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008. Vol. 105, no. 24. P. 8221–8226.
41. Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes / A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka, L. N. Lisetski, S. S. Minenko // *J. Phys. D : Appl. Phys.* 2009. Vol. 42, no. 16. P. 165411.
42. Controlling electrical percolation in multicomponent carbon nanotube dispersions / A. V. Kyrylyuk, M. C. Hermant, T. Schilling et al. // *Nat. Nanotech.*

2011. Vol. 6, no. 6. P. 364.
43. *Odičk T.* Theory of lyotropic polymer liquid crystals // *Macromolecules*. 1986. Vol. 19, no. 9. P. 2313–2329.
  44. *Sluckin T.* Polydispersity in liquid crystal systems // *Liq. Cryst.* 1989. Vol. 6, no. 1. P. 111–131.
  45. *Mederos L., Velasco E., Martínez-Ratón Y.* Hard-body models of bulk liquid crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. Vol. 26, no. 46. P. 463101.
  46. *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.
  47. *Herzfeld J., Berger A. E., Wingate J. W.* A highly convergent algorithm for computing the orientation distribution functions of rodlike particles // *Macromolecules*. 1984. Vol. 17, no. 9. P. 1718–1723.
  48. *Kayser Jr R. F., Raveché H. J.* Bifurcation in Onsager’s model of the isotropic-nematic transition // *Phys. Rev. A*. 1978. Vol. 17, no. 6. P. 2067.
  49. *Lasher G.* Nematic ordering of hard rods derived from a scaled particle treatment // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, no. 11. P. 4141–4146.
  50. 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.
  51. *Chen Z. Y.* Effect of polydispersity on the isotropic-nematic phase transition of rigid rods // *Phys. Rev. E*. 1994. Vol. 50, no. 4. P. 2849.
  52. *Speranza A., Sollich P.* Simplified Onsager theory for isotropic–nematic phase equilibria of length polydisperse hard rods // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117, no. 11. P. 5421–5436.
  53. *Speranza A., Sollich P.* Isotropic-nematic phase equilibria of polydisperse hard rods: the effect of fat tails in the length distribution // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, no. 11. P. 5213–5223.
  54. *Speranza A., Sollich P.* Isotropic-nematic phase equilibria in the Onsager theory of hard rods with length polydispersity // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 67, no. 6. P. 061702.



55. *Wensink H. H., Vroege G. J.* Isotropic–nematic phase behavior of length-polydisperse hard rods // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, no. 13. P. 6868–6882.
56. *Ferreiro-Córdova C., Wensink H. H.* Spinodal instabilities in polydisperse lyotropic nematics // *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 145, no. 24. P. 244904.
57. *Wensink H., Vroege G.* Phase equilibria in systems of hard disks with thickness polydispersity // *Phys. Rev. E.* 2002. Vol. 65, no. 3. P. 031716.
58. *Maier W., Saupe A.* Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflüssigen zustandes // *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1958. Vol. 13, no. 7. P. 564–566.
59. *Maier W., Saupe A.* Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. teil I1. // *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1959. Vol. 14, no. 10. P. 882–889.
60. *Maier W., Saupe A.* Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. teil II // *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1960. Vol. 15, no. 4. P. 287–292.
61. *Sollich P.* Nematic-nematic demixing in polydisperse thermotropic liquid crystals // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122, no. 21. P. 214911.
62. *Semenov A.* Theory of nematic ordering in polydisperse thermotropic main-chain polymers // *EPL (Europhys. Lett.)*. 1993. Vol. 21, no. 1. P. 37.
63. *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.
64. *Barker J. A., Henderson D.* Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47, no. 8. P. 2856–2861.
65. *Barker J. A., Henderson D.* Theories of liquids // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1972. Vol. 23, no. 1. P. 439–484.
66. *Barker J. A., Henderson D.* What is "liquid"? Understanding the states of matter // *Rev. Mod. Phys.* 1976. Vol. 48, no. 4. P. 587–671.

67. Denton A. R., Schmidt M. Colloid-induced polymer compression // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. Vol. 14, no. 46. P. 12051.
68. Paricaud P., Galindo A., Jackson G. Examining the effect of chain length polydispersity on the phase behavior of polymer solutions with the statistical associating fluid theory (Wertheim TPT1) using discrete and continuous distributions // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127, no. 15. P. 154906.
69. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics // *J. Stat. Phys.* 1984. Vol. 35, no. 1. P. 19–34.
70. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations // *J. Stat. Phys.* 1984. Vol. 35, no. 1-2. P. 35–47.
71. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites // *J. Stat. Phys.* 1986. Vol. 42, no. 3. P. 459–476.
72. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization // *J. Stat. Phys.* 1986. Vol. 42, no. 3. P. 477–492.
73. Bates M. A., Frenkel D. Influence of polydispersity on the phase behavior of colloidal liquid crystals: A Monte Carlo simulation study // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109, no. 14. P. 6193–6199.
74. Bates M. A., Frenkel D. Nematic–isotropic transition in polydisperse systems of infinitely thin hard platelets // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, no. 13. P. 6553–6559.
75. Buzzacchi M., Wilding N. B. Liquid-vapor interface of a polydisperse fluid // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71, no. 6. P. 066126.
76. Buzzacchi M., Pagonabarraga I., Wilding N. B. Polydisperse hard spheres at a hard wall // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, no. 22. P. 11362–11373.
77. Pagonabarraga I., Cates M., Ackland G. Local size segregation in polydisperse hard sphere fluids // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, no. 5. P. 911.
78. Wilding N. B., Sollich P. Phase equilibria and fractionation in a polydisperse fluid // *Europhys. Lett.* 2004. Vol. 67, no. 2. P. 219.
79. Wilding N. B., Sollich P. Liquid-vapour phase behaviour of a polydisperse

- Lennard-Jones fluid // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. Vol. 17, no. 45. P. S3245–S3252.
80. Wong A. P. Y., Chan M. H. W. Liquid-vapor critical point of He 4 in aerogel // *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 65, no. 20. P. 2567–2570.
81. Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N 2 in aerogel / A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. I. Goldberg, M. H. W. Chan // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, no. 7. P. 954–957.
82. Zhuang Z., Casiellas A. G., Cannell D. S. Phase diagram of isobutyric acid and water in dilute silica gel // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, no. 14. P. 2969–2972.
83. Madden W. G., Glandt E. D. Distribution functions for fluids in random media // *J. Stat. Phys.* 1988. Vol. 51, no. 3-4. P. 537–558.
84. Madden W. G. Fluid distributions in random media: Arbitrary matrices // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96, no. 7. P. 5422–5432.
85. Pizio O. Adsorption in Random Porous Media // *Computational Methods in Surface and Colloid Science* / Ed. by Malgorzata Borowko. New York : Marcel Dekker, 2000. P. 293–346.
86. 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. R29–R32.
87. 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. 6557–6564.
88. 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. 5495–5504.
89. 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.
90. 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.
91. 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.
  92. 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.
  93. 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.
  94. Phase diagrams of a fluid confined in a disordered porous material / E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus, P. A. Monson // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996. Vol. 8, no. 47. P. 9621–9625.
  95. 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.
  96. Adsorption of fluids in disordered porous media from the multidensity integral equation theory. Associative analogue of the Madden-Glandt Ornstein-Zernike approximation / A. Trokhymchuk, O. Pizio, M. Holovko, S. Sokolowski // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, no. 42. P. 17004–17010.
  97. Associative replica Ornstein–Zernike equations and the structure of chemically reacting fluids in porous media / A. Trokhymchuk, O. Pizio, M. Holovko, S. Sokolowski // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, no. 1. P. 200–209.
  98. Patsahan T., Trokhymchuk A., Holovko M. Application of association theory to liquid/vapor coexistence in a simple fluid adsorbed on porous media // *J. Mol. Liq.* 2003. Vol. 105, no. 2-3. P. 227–230.
  99. Holovko M., Patsahan T., Dong W. Fluids in random porous media: Scaled particle theory // *Pure Appl. Chem.* 2012. Vol. 85, no. 1. P. 115–133.
  100. 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.
101. *Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L.* Statistical mechanics of rigid spheres // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31, no. 2. P. 369–380.
102. Aspects of the statistical thermodynamics of real fluids / H. Reiss, H. L. Frisch, E. Helfand, J. L. Lebowitz // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 32, no. 1. P. 119–124.
103. *Lebowitz J. L., Helfand E., Praestgaard E.* Scaled particle theory of fluid mixtures // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43, no. 3. P. 774–779.
104. *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, no. 18. P. 6360–6365.
105. *Patsahan T., Holovko M., Dong W.* Fluids in porous media. III. Scaled particle theory // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134, no. 7. P. 074503.
106. 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, no. 24. P. 5491–5504.
107. 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, no. 24. P. 4260–4264.
108. *Hvozd T. V., Kalyuzhnyi Y. V.* Two- and three-phase equilibria of polydisperse Yukawa hard-sphere fluids confined in random porous media: High temperature approximation and scaled particle theory // *Soft Matter.* 2017. Vol. 13, no. 7. P. 1405–1412.
109. *Hvozd T. V., Kalyuzhnyi Y. V., Cummings P. T.* Phase equilibria of polydisperse square-well chain fluid confined in random porous media: TPT of Wertheim and scaled particle theory // *J. Phys. Chem. B.* 2018. Vol. 122, no. 21. P. 5458–5465.
110. *Scott R. L., van Konynenburg P. H.* Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures // *Discuss. Faraday Soc.* 1970. Vol. 49. P. 87–97.

111. Van Konynenburg P. H., Scott R. L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1980. Vol. 298, no. 1442. P. 495–540.
112. Wilding N., Schmid F., Nielaba P. Liquid-vapor phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture // *Phys. Rev. E*. 1998. Vol. 58, no. 2. P. 2201.
113. Schöll-Paschinger E., Kahl G. Self-consistent Ornstein–Zernike approximation for a binary symmetric fluid mixture // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, no. 16. P. 7414–7424.
114. Phase diagram of a binary symmetric hard-core Yukawa mixture / E. Schöll-Paschinger, D. Levesque, J.-J. Weis, G. Kahl // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122, no. 2. P. 024507.
115. Dorsaz N., Foffi G. Phase behaviour of the symmetric binary mixture from thermodynamic perturbation theory // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. Vol. 22, no. 10. P. 104113.
116. Hansen J.-P., McDonald I. R. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic Press, 2013. P. 511–584.
117. Schöll-Paschinger E., Kahl G. Type-IV phase behavior in fluids with an internal degree of freedom // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123, no. 13. P. 134508.
118. Cummings P., Stell G. Statistical mechanical models of chemical reactions: Analytic solution of models of  $a + b = ab$  in the Percus-Yevick approximation // *Mol. Phys.* 1984. Vol. 51, no. 2. P. 253–287.
119. Primitive models of chemical association. I. Theory and simulation for dimerization / Yu. V. Kalyuzhnyi, G. Stell, M. L. Llano-Restrepo et al. // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101, no. 9. P. 7939–7952.
120. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids / A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux et al. // *Nature*. 2004. Vol. 432, no. 7016. P. 492–495.
121. Direct evidence of multicompartment aggregates in polyelectrolyte-charged liposome complexes / F Bordi, C Cametti, S Sennato, M Diociaiuti // *Biophys. J.* 2006. Vol. 91, no. 4. P. 1513–1520.



122. Verso F. L., Likos C. N., Reatto L. Star polymers with tunable attractions: cluster formation, phase separation, reentrant crystallization // Smart Colloidal Materials. Springer, 2006. P. 78–87.
123. Kalyuzhnyi Y. V., Stell G. On the effects of association in fluids with spherically symmetric interactions: I. Cluster expansions and integral equations // *Mol. Phys.* 1993. Vol. 78, no. 5. P. 1247–1258.
124. Kalyuzhnyi Y. V., Protsykevitch I. A., Cummings P. T. Thermodynamic properties and liquid-gas phase diagram of the dipolar hard-sphere fluid // *EPL (Europhys. Lett.)*. 2007. Vol. 80, no. 5. P. 56002.
125. Kalyuzhnyi Y. V., Protsykevitch I. A., Cummings P. T. Liquid-gas phase behavior of Stockmayer fluid with high dipolar moment // *Condens. Matter Phys.* 2007. Vol. 10, no. 4(52). P. 553–562.
126. Jackson G. Theory of closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixtures of molecules with directional attractive forces // *Mol. Phys.* 1991. Vol. 72, no. 6. P. 1365–1385.
127. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, no. 2. P. 635–636.
128. Tang Y. On the first-order mean spherical approximation // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, no. 9. P. 4140–4148.
129. Henderson D., Grundke E. Direct correlation function: Hard sphere fluid // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 63, no. 2. P. 601–607.
130. Köfinger J., Kahl G., Wilding N. B. Phase behaviour of a symmetrical binary mixture in a field // *EPL (Europhys. Lett.)*. 2006. Vol. 75, no. 2. P. 234.
131. Phase diagram of a symmetric binary fluid in a porous matrix / E. Schöll-Paschinger, D. Levesque, J.-J. Weis, G. Kahl // *Phys. Rev. E*. 2001. Vol. 64, no. 1. P. 011502.
132. Hlushak S., Kalyuzhnyi Y. V. Phase coexistence in the hard-sphere Yukawa chain fluid with chain length polydispersity: High temperature approximation // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 446, no. 4-6. P. 285–291.
133. Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres /

- G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, no. 4. P. 1523–1525.
134. Verlet L. Integral equations for classical fluids: I. The hard sphere case // *Mol. Phys.* 1980. Vol. 41, no. 1. P. 183–190.
135. Lee L. L. Chemical potentials based on the molecular distribution functions. An exact diagrammatical representation and the star function // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 97, no. 11. P. 8606–8616.
136. Ginoza M., Yasutomi M. Analytical model for thermodynamic properties of a colloidal dispersion with size and 'charge' polydispersities // *Mol. Phys.* 1998. Vol. 95, no. 2. P. 163–167.
137. Pini D., Stell G., Wilding N. A liquid-state theory that remains successful in the critical region // *Mol. Phys.* 1998. Vol. 95, no. 3. P. 483–494.
138. Lomba E., Almaraz N. G. Role of the interaction range in the shaping of phase diagrams in simple fluids. the hard sphere Yukawa fluid as a case study // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, no. 11. P. 8367–8372.
139. Wertheim M. S. Thermodynamic perturbation theory of polymerization // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 87, no. 12. P. 7323–7331.
140. Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E. Phase equilibria of associating fluids: Chain molecules with multiple bonding sites // *Mol. Phys.* 1988. Vol. 65, no. 5. P. 1057–1079.
141. Chapman W. G. Prediction of the thermodynamic properties of associating Lennard-Jones fluids: Theory and simulation // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93, no. 6. P. 4299–4304.
142. Wertheim M. S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1963. Vol. 10, no. 8. P. 321–323.
143. Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation / L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull et al. // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96, no. 3. P. 2296–2305.
144. Escobedo F. A., De Pablo J. J. Simulation and prediction of vapour-liquid equilibria for chain molecules // *Mol. Phys.* 1996. Vol. 87, no. 2. P. 347–366.



145. Vapour–liquid interfacial properties of square-well chains from density functional theory and Monte Carlo simulation / F. J. Martínez-Ruiz, F. J. Blas, A. I. M.-V. Bravo et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, no. 19. P. 12296–12309.

## ДОДАТОК А

### НАБЛИЖЕННЯ ГРУНДКЕ-ХЕНДЕРСОНА

Для розрахунку порожнинної кореляційної функції системи твердих сфер  $y_{ij}^{(HS)}(r)$  ми використали наближення Грундке-Хендерсона [129]. Для  $r < d$  маємо:

$$\ln y_{ij}^{(HS)}(r) = \sum_{n=0}^3 a_n r^n, \quad (\text{A.1})$$

де  $a_0$  і  $a_1$  визначаються з (A.2) та (A.3), відповідно, а  $a_2$  і  $a_3$  визначаються за умови, що  $y_{ij}^{(HS)}(r)$  та  $\frac{\partial y_{ij}^{(HS)}(r)}{\partial r}$  мають бути неперервними при  $r = d$  ((A.4) і (A.5)).

$$\ln y_{ij}^{(HS)}(0) = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (\text{A.2})$$

$$\left( \frac{\partial \ln y_{ij}^{(HS)}(r)}{\partial r} \right)_{(r=0)} = -3\eta \frac{2 - \eta}{(1 - \eta)^3}, \quad (\text{A.3})$$

$$y_{ij}^{(HS)}(d) = \frac{4 - 2\eta}{4(1 - \eta)^3}, \quad (\text{A.4})$$

$$\left( \frac{\partial y_{ij}^{(HS)}(r)}{\partial r} \right)_{(r=d)} = \frac{5\eta^2 - 9/2\eta}{(1 - \eta)^3}. \quad (\text{A.5})$$

Таким чином,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  ми отримуємо шляхом поєднання рівнянь (A.1), (A.2), (A.3), (A.4) та (A.5):

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3}, & a_1 &= -3\eta \frac{2 - \eta}{(1 - \eta)^3}, \\ a_2 &= \frac{1}{d^2} \left[ -(3a_0 + 2a_1 d) + 3 \ln \left( \frac{4 - 2\eta}{4(1 - \eta)^3} \right) + \frac{9\eta + 10\eta^2}{2 - \eta} \right], \\ a_3 &= \frac{1}{d^3} \left[ 2a_0 + a_1 d - 2 \ln \left( \frac{4 - 2\eta}{4(1 - \eta)^3} \right) - \frac{9\eta + 10\eta^2}{2 - \eta} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

## ДОДАТОК Б

### СЕРЕДНЬОСФЕРИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ ПЕРШОГО ПОРЯДКУ

Використовуючи середньосферичне наближення першого порядку [128], для  $r < 1$  маємо:

$$\begin{aligned} \delta c_{ij}^{(HSY)}(r) = & \beta \frac{\epsilon_0 A_{ij}}{r z_n} e^{-z_n(r-d)} - \frac{\beta \epsilon_0 A_{ij}}{r z_n} \frac{1}{(1-\eta)^4 z_n^6 Q_0^2(z_n)} \times \\ & \{ S^2(z_n) e^{-z_n(r-d)} + 144\eta^2 L^2(z_n) e^{z_n(r-d)} + 24\eta S(z_n) L(z_n) \\ & - 12\eta^2 [(1+2\eta)^2 z_n^4 + (1-\eta)(1+2\eta) z_n^5] r^4 \\ & + 12\eta [S(z_n) L(z_n) z_n^2 - (1-\eta)^2 (1+\eta/2) z_n^6] r^2 \\ & - 24\eta [(1+2\eta)^2 z_n^4 + (1-\eta)(1+2\eta) z_n^5] r \}, \end{aligned} \quad (\text{Б.1})$$

де

$$Q_0(z_n) = \frac{S(z_n) + 12\eta L(z_n) e^{-z_n}}{(1-\eta)^2 z_n^3}, \quad (\text{Б.2})$$

$$S(z_n) = (1-\eta)^2 z_n^3 + 6\eta(1-\eta) z_n^2 + 18\eta^2 z_n - 12\eta(1+2\eta), \quad (\text{Б.3})$$

$$L(z_n) = \left(1 + \frac{\eta}{2}\right) z_n + 1 + 2\eta. \quad (\text{Б.4})$$

**ДОДАТОК В**

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**  
**ТВЕРДОСФЕРНОЇ РІДИНИ В**  
**ТВЕРДОСФЕРНІЙ МАТРИЦІ З**  
**НАБЛИЖЕННЯ SPT2B1**

$$\frac{\beta A_{HS}^{SPT2b1}}{N} = \beta \mu_{HS}^{SPT2b1} - \frac{\beta P_{HS}^{SPT2b1}}{\rho}, \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_{HS}^{SPT2b1} = & \ln(\Lambda^3 \rho) + \beta \mu_1^{(ex)} - \ln(1 - \eta/\phi_0) + (1 + a) \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \\ & + \frac{\eta(\phi_0 - \phi)}{\phi_0 \phi (1 - \eta/\phi_0)} + \frac{(a + 2b)}{2} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + \frac{2b}{3} \frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1 - \eta/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P_{HS}^{SPT2b1}}{\rho} = & \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} \frac{\phi_0}{\phi} + \left( \frac{\phi_0}{\phi} - 1 \right) \frac{\phi_0}{\eta} \ln \left( 1 - \frac{\eta}{\phi_0} \right) \\ & + \frac{a}{2} \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + \frac{2b}{3} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

і  $\phi = \exp(-\beta \mu_1^{(ex)})$ , де коефіцієнти  $a$  і  $b$  визначають структуру пористого середовища і для твердосферної рідини в твердосферній матриці будуть мати такі вирази:

$$a = 6 + \frac{3\eta_0\tau(\tau + 4)}{1 - \eta_0} + \frac{9\eta_0^2\tau^2}{(1 - \eta_0)^2}, \quad (\text{B.4})$$

$$b = \frac{9}{2} \left( 1 + \frac{\tau\eta_0}{1 - \eta_0} \right)^2, \quad \tau = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} \beta\mu_1^{(ex)} = & -\ln(1 - \eta_0) + \frac{9\eta_0^2}{2(1 - \eta_0)^2} - \eta_0 Z_0 + \eta_0 Z_0(1 + \tau)^3 \\ & + \left[ 3\eta_0 Z_0 - \frac{3\eta_0(1 + 2\eta_0)}{(1 - \eta_0)^2} \right] (1 + \tau) - \left[ 3\eta_0 Z_0 - \frac{3\eta_0(2 + \eta_0)}{2(1 - \eta_0)^2} \right] (1 + \tau)^2, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

та

$$Z_0 = \frac{(1 + \eta_0 + \eta_0^2)}{(1 - \eta_0)^3}. \quad (\text{B.7})$$

## ДОДАТОК Г

## РАДІАЛЬНА ФУНКЦІЯ РОЗПОДІЛУ ПЕРКУСА-ЄВІКА ТВЕРДОСФЕРНОЇ РІДИНИ В ТВЕРДОСФЕРНІЙ МАТРИЦІ

Тут ми представляємо аналітичні вирази для зонного розкладу радіальної функції розподілу твердих сфер, яка була отримана Вертхеймом з наближення Перкуса-Євіка [142] і нами узагальнена для твердосферної рідини в невпорядкованому пористому середовищі. Зокрема, для першої зони  $1 < r \leq 2$  буде

$$g_{HS}(r, \eta_{eff}[L_1]) = \frac{1}{3r} \frac{1}{(1 - \eta_{eff})^2} \sum_{l=0}^2 \sum_{k=0}^2 H_k j^{kl} \exp[t_l(r - 1)], \quad (\Gamma.1)$$

де

$$H_0 = 1 + \frac{1}{2}\eta_{eff}, \quad (\Gamma.2)$$

$$H_1 = -\frac{1}{4\eta_{eff}} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left[ x_-^2 (1 - 3\eta_{eff} - 4\eta_{eff}^2) + x_+ \left( 1 - \frac{5}{2}\eta_{eff}^2 \right) \right], \quad (\Gamma.3)$$

$$H_2 = \frac{1}{4\eta_{eff}} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}} \left[ x_+^2 (1 - 3\eta_{eff} - 4\eta_{eff}^2) + x_- \left( 1 - \frac{5}{2}\eta_{eff}^2 \right) \right], \quad (\Gamma.4)$$

$$t_l = \frac{2\eta_{eff}}{1 - \eta_{eff}} [-1 + x_+ j^l + x_- j^{-l}], \quad j = \exp\left(\frac{2}{3}\pi i\right), \quad (\Gamma.5)$$

$$x_{\pm} = \sqrt[3]{q \pm \sqrt{q^2 + \frac{1}{8}}}, \quad q = \frac{3 + 3\eta_{eff} - \eta_{eff}^2}{4\eta_{eff}^2}. \quad (\Gamma.6)$$

ДОДАТОК Д  
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Kalyuzhnyi Yu. V., Hvozdt T. V.* Closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixture of particles with spherically symmetric interaction // *Condens. Matter Phys.* 2013. Vol. 16, no. 4. P. 43606: 1–11.
2. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V.* Second-order Barker-Henderson perturbation theory for the phase behavior of polydisperse Morse hard-sphere mixture // *Condens. Matter Phys.* 2015. Vol. 18, no. 1. P. 13605: 1–13.
3. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V.* Two- and three-phase equilibria in polydisperse Yukawa hard-sphere mixture. High temperature and mean spherical approximations // *Condens. Matter Phys.* 2016. Vol. 19, no. 2. P. 23603: 1–15.
4. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V.* Two- and three-phase equilibria of polydisperse Yukawa hard-sphere fluids confined in random porous media: high temperature approximation and scaled particle theory // *Soft Matter* 2017. Vol. 13, no. 7. P. 1405–1412.
5. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V., Cummings P. T.* Phase Equilibria of Polydisperse Square-Well Chain Fluid Confined in Random Porous Media: TPT of Wertheim and Scaled Particle Theory // *J. Phys. Chem. B* 2018. Vol. 122, no. 21. P. 5458–5465.
6. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V.* Phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture. High temperature approximation // Program and Abstracts of the II Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics". Kyiv

- (Ukraine), 2010. December 22–24. P. 105.
7. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Фазова поведінка юкавівських твердих сфер. Високотемпературне наближення // Тези доповідей міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2011". Львів (Україна), 2011. 18–20 травня. С. В5.
  8. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Фазова поведінка юкавівських твердих сфер. Високотемпературне наближення // Збірка тез 11-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2011. 1–3 червня. С. 54.
  9. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V.* Phase behavior of binary dimerizing hard core Yukawa mixture // Program and Abstracts of the III Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics". Kyiv (Ukraine), 2011. December 21–23. P. 60.
  10. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Фазова поведінка в суміші юкавівських твердих сфер з сферично-симетричною взаємодією // 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. С. 49.
  11. *Hvozdt T., Kalyuzhnyi Yu.* Phase behavior in mixtures of particles with spherically symmetric interaction // Program and Abstracts of the IV Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics". Kyiv (Ukraine), 2012. October 23–26. P. 57.
  12. *Kalyuzhnyi Yu., Hvozdt T.* Closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixture of particles with spherically symmetric interaction // Book of abstracts of the 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends Applications. Lviv (Ukraine), 2012. July 3–6. P. 113.
  13. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Дослідження фазової рівноваги типу "газ-рідина" та "рідина-рідина" двосортної суміші полімеризаційних юкавівських



- твердих сфер // Збірка тез 13-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2013. 5–7 червня. С. 35.
14. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Фазова поведінка полідисперсної рідини юкавівських твердих сфер . Термодинамічна теорія збурень другого порядку Баркера-Хендерсона // 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. 53.
  15. *Hvozdt T. V., Kalyuzhnyi Yu. V.* Two and three-phase fractionation of polydisperse Yukawa hard-sphere fluid. Second-order approximation of the Barker-Henderson perturbation theory // Program and Proceedings of the VI Young Scientists Conference "Problems of Theoretical Physics" dedicated to the 105-th anniversary of M.M. Bogolyubov. Kyiv (Ukraine), 2014. November 25–27. P. 63.
  16. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Двофазна та трифазна поведінка полідисперсної суміші юкавівських твердих сфер . Високотемпературне та середньосферичне наближення // 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. 24.
  17. *Гвоздь Т. В., Калюжний Ю. В.* Фазова поведінка полідисперсної суміші юкавівських твердих сфер у неупорядкованому пористому середовищі: високотемпературне наближення та теорія масштабної частинки // Збірка тез 17-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2017. 8–9 червня. С. 34.
  18. *Hvozdt T., Kalyuzhnyi Yu.* Phase equilibria of polydisperse fluids confined in random porous media. // Book of abstracts of Ulam Computer Simulations Workshop "Challenges and Opportunities in Molecular Simulations". Lviv (Ukraine), 2017. June 21–24. P. 60.

## ДОДАТОК Е

# АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати дисертації доповідались і опубліковані в матеріалах таких конференцій, нарад та семінарів: II, III, IV and VI Young Scientists Conferences "Modern Problems of Theoretical Physics (Kyiv, Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 22-24.12.2010, 21-23.12.2011, 23-26.10.2012 and 25-27.11.2014); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2011 (Львів, 18-20 травня 2011 р.); 11-та, 12-та, 13-та, 14-та, 15-та і 17-та Всеукраїнські школи-семінари та Конкурси молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, (Львів, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, 1-3.06.2011, 30.05-1.06.2012, 5-7.06.2013, 4-6.06.2014, 4-5.06.2015 та 8-9.06.2017); The 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends Applications, (Lviv, July 3-6, 2012); Ulam Computer Simulations Workshop "Challenges and Opportunities in Molecular Simulations (Lviv, June 21-24, 2017).

Окремі результати доповідалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України та відділу теорії м'якої речовини цього інституту.