

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПАЦАГАН Тарас Миколайович

УДК 538.9; 536.71; 544.272; 544.774

ДИСЕРТАЦІЯ

ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНІ ПЛИНИ: РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ПІДХОДІВ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

01.04.24 — фізика колоїдних систем

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

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

_____ Т.М. Пацаган

Науковий консультант член-кор. НАН України Головка Мирослав Федорович,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2020

АНОТАЦІЯ

Пацаган Т.М. Просторово обмежені плинні: розвиток теоретичних підходів та комп'ютерне моделювання. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Дисертаційна робота присвячена розвитку теоретичних підходів і їх застосуванню до опису термодинамічних та структурних властивостей просторово обмежених плиннів. Отримані результати доповнені даними комп'ютерного моделювання, що також проводилося в рамках цієї дослідницької роботи.

Розглянуто декілька базових моделей просторових обмежень та їх модифікації. Зокрема, значну увагу приділено плинам в неупорядкованих пористих середовищах, що моделюються матрицею випадково розташованих твердих частинок з перетинанням і без перетинання. Для опису термодинамічних властивостей твердокулькового плинну в таких пористих матрицях, отримано відповідні аналітичні вирази на основі теорії масштабної частинки (ТМЧ). Запропонований підхід узагальнено на випадок більш складних моделей неупорядкованої матриці таких, як глибокоподібна матриця та матриця, сформована частинками несферичної форми. Показано, що результати розробленої теорії є у дуже доброму кількісному узгодженні із даними комп'ютерного моделювання.

Теорія ТМЧ для твердокулькового плинну в твердокульковій матриці була використана в якості системи відліку в рамках теорії збурень з метою вивчення фазових переходів газ-рідина в простих плинах та асоціативних плинах, що описують плямисті колоїди із чотирма взаємодіючими центрами. Досліджено вплив неупорядкованої матриці на фазову поведінку цих плиннів. Спостережено, що зменшення пористості матриці спричинює пониження критичної температури та критичної густини та, водночас, зауважено звуження області співіснування на фазовій

діаграмі. Крім того, встановлено, що збільшення розміру частинок матриці при умові фіксованої пористості, призводить до збільшення критичної температури.

Подальше застосування теорії ТМЧ стосується опису примітивної моделі іонного плин у невпорядкованій матриці нейтральних частинок. З цією метою, метод колективних змінних був поєднаний із теорією ТМЧ, в результаті чого отримано вирази для основних термодинамічних величин в наближенні, що враховує внески вищі ніж гаусове наближення. Завдяки цьому, вивчено фазові переходи газ-рідина просторово обмеженого іонного плин у розмірною та зарядовою асиметрією. Розраховані фазові діаграми показали, що критичні параметри іонного плин у сильно залежать від пористості матриці та розмірів матричних частинок, що, в цілому, повторює ефект, спостережений у випадку простого плин у. Разом з тим, зауважено, що цей ефект може бути суттєво підсилений розмірною асиметрією іонів. З іншого боку, зарядова асиметрія помітно послаблює вплив присутності матриці.

Вплив розмірної асиметрії іонних плин у невпорядкованій матриці на їхню фазову поведінку був вивчений також шляхом поєднання теорії ТМЧ із асоціативним середньо-сферичним наближенням. Встановлено, що цей підхід дає якісне узгодження із результатами, отриманими за допомогою методу колективних змінних, і забезпечує добрий кількісний опис у порівнянні із комп'ютерним моделюванням.

Використовуючи теоретико-польовий підхід в наближенні середнього поля та гаусовому наближенні, досліджено структурні властивості трьох якісно різних моделей плин у в просторовому обмеженні паралельних твердих стінок. А саме, розглянуто модель із подвійним парним потенціалом Юкави, осцилюючим потенціалом Юкави та модель нематичного плин у Майєра-Заупе, для яких розраховано парні кореляційні функції в об'ємній фазі та профілі густини плин у біля твердої стінки. Для нематичного плин у розраховано також орієнтаційні характеристики такі, як параметр порядку, в тому числі профіль параметру порядку в залежності від відстані до стінки. Спостережено, що контактне значення профілю густини може мати немонотонну залежність від температури. А у випадку нематичного

плину, зауважено суттєве порушення орієнтаційного порядку поблизу стінки. Для оцінки точності отриманих теоретичних результатів проведено відповідні розрахунки методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Показано, що гаусове наближення забезпечує набагато кращий кількісний опис профілю густини плин у ніж наближення середнього поля.

За допомогою методу дисипативної динаміки проведено комп'ютерне моделювання для опису процесів мікрофазного розшарування двокомпонентного плин між двома твердими стінками, які функціоналізовані полімерними щітками у вигляді періодичних смуг. При фіксованій довжині полімерів досліджено морфологію отриманих фаз в залежності від відстані між стінками та ширини смуг, а також при різних композиціях компонент плин, що представляли собою добрий і поганий розчинник. В результаті, встановлено умови, за яких можуть виникати фази різної морфології, що утворюються різними компонентами. Запропонований підхід узагальнено на випадок опису процесу набрякання пористої мембрани, для якої отримано залежності розмірів пор та товщини мембрани від композиції розчинників. Отримані результати якісно узгоджуються з результатами експерименту.

Ключові слова: плин, просторове обмеження, пористе середовище, іонна рідина, колоїд, нематик, фазовий перехід, комп'ютерне моделювання.

ABSTRACT

Patsahan T.M. Confined fluids: development of theoretical approaches and computer simulation. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences 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, 2020.

The thesis is devoted to the development of theoretical approaches and their application to the description of thermodynamic and structural properties of confined fluids. The obtained theoretical findings are also supplemented by the data of computer simulations performed within this study.

Several basic models of confinement and their modifications are considered. In particular, main attention is paid to fluids in disordered porous media modelled by a matrix of randomly distributed hard particles with and without overlapping. To describe the thermodynamic properties of a hard-sphere fluid confined in these porous matrices, the corresponding analytical expressions are obtained on the basis of scale particle theory (SPT). This approach was also extended by taking into account more sophisticated models such as a sponge-like matrix and a matrix formed by particles of a non-spherical shape. It is shown that the results of the developed theory are in a very good quantitative agreement with the computer simulation data.

The SPT theory of a hard-sphere fluid confined in a hard-sphere matrix is used for the description of the reference system within the perturbation theory to study a liquid-vapour phase transition in a simple fluid and in an associative fluid of patchy colloids with four interacting sites. The effect of disordered matrix on the phase behaviour of these fluids was studied. It was observed that both the critical temperature and the critical density decrease with a decrease of the matrix porosity, and simultaneously the coexistence region of phase diagrams gets narrower. Furthermore, it is also shown that an increase of matrix particles size can lead to a growth of the critical temperature.

A further application of the SPT theory concerns the description of the primitive model of an ionic fluid in an uncharged disordered matrix. For this purpose, the method of collective variables (CV) was combined with the SPT and the corresponding equations for the main thermodynamic quantities were derived with taking into account the terms higher than the Gaussian approximation. Therefore, the liquid-vapour phase transition of the confined ionic fluid was investigated with the asymmetry of oppositely charged ions, both in charges and sizes. The obtained phase diagrams show that the critical parameters of ionic fluids strongly depend on the matrix porosity and the sizes of matrix particles in general repeat trends observed for a simple fluid. Furthermore, it is noticed that the size asymmetry of oppositely charged ions strengthens this effect. On the contrary, the charge asymmetry significantly suppresses the influence of the matrix presence.

The effect of size-asymmetry of ionic fluids confined in a disordered matrix was also studied by combining the SPT theory with the associative mean-spherical approximation. It was found that this approach is in a qualitative agreement with the results obtained by the CV method, and provides a good quantitative description in a comparison with computer simulations.

Using the field-theory approach in the mean-field and Gaussian approximations, the structural properties were studied for three qualitatively different fluid models in the confinement of parallel hard walls. Specifically, the model of two-Yukawa pair potential, oscillating Yukawa potential and the model of nematic Maier-Saupe fluid are considered, for which pair correlation functions in the bulk and density profiles in the confinement with respect to the hard wall are obtained. For the nematic fluid, orientation characteristics such as the order parameter and its profile depending on the distance to the wall are also calculated. It is observed that the contact value of the fluid density profile can have a non-monotonous dependence on temperature. In the case of a nematic fluid, a significant disruption of orientational order in the vicinity of hard walls is noticed. To assess an accuracy of the obtained theoretical results, the corresponding computer simulations with the use of Monte-Carlo method were performed. It is shown that the Gaussian approximation

provides a much better quantitative description of the fluid density profile than the mean-field approximation.

Using the dissipative particle dynamics, computer simulations were performed to study the processes of microphase separation in a binary fluid between two hard walls, functionalized with nonostructured polymer brushes in the form of stripes. At a fixed polymer length, the morphology of the obtained phases was investigated depending on the distance between the walls and the width of the stripes, as well as depending on the different compositions of the fluid components, represented by good and bad solvents. The conditions are established under which the phases of different morphology can be formed. The proposed approach is generalized for the description of swelling processes in a porous membrane, for which the values of pore size and the membrane thickness are obtained depending on the solvent composition. The obtained results agree well with experimental findings at the qualitative level.

Keywords fluid, confinement, porous medium, ionic liquid, colloid, nematic, phase transition, computer simulation.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Gas-liquid critical point in model ionic fluids with charge and size asymmetry // AIP Conf. Proc. — 2009. — Vol. 1198. — P. 124–131.
2. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Phase equilibria of size- and charge-asymmetric primitive models of ionic fluids: the method of collective variables // Condens. Matter Phys. — 2010. — Vol. 13. — P. 23004:1–10.
3. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Gas-liquid critical parameters of asymmetric models of ionic fluids // Phys. Rev. E. — 2010. — Vol. 81. — P. 031110:1–10.
4. Patsahan T., Holovko M., Dong W. Fluids in porous media: 3. Scaled particle theory // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 074503:1–11.
5. Ilnytskyi J.M., Patsahan T., Sokołowski S. Nanostructures in a binary mixture confined in slit-like pores with walls decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes: Dissipative particle dynamics study // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 204903:1–11.
6. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids // J. Mol. Liq. — 2011. — Vol. 164. — P. 44–48.
7. Holovko M., Patsahan T., Dong W. One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium scaled particle theory // Condens. Matter Phys. — 2012. — Vol. 15. — P. 23607:1–13.
8. Ilnytskyi J.M., Sokołowski S., Patsahan T. Dissipative particle dynamics study of solvent mediated transitions in pores decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes // Condens. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13606:1–14.
9. Holovko M., Patsahan T., Dong W. Fluids in random porous media: Scaled particle theory // Pure Appl. Chem. — 2013. — Vol. 85. — P. 115–133.
10. Kalyuzhnyi Y.V., Holovko M., Patsahan T., Cummings P.T. Phase behavior

and percolation properties of the patchy colloidal fluids in the random porous media // J. Phys. Chem. Lett. — 2014. — Vol. 5. — P. 4260–4264.

11. 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. — P. 13607:1–17.
12. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Thermodynamics of Molecular Liquids in Random Porous Media: Scaled Particle Theory and the Generalized Van der Waals Equation // In: Bulavin L., Lebovka N. (eds) Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Springer Proceedings in Physics — 2015. — Vol. 171. — P. 3–30
13. Kravtsiv I., Patsahan T., Holovko M., di Caprio D. Two-Yukawa fluid at a hard wall: field theory treatment // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 142. — P. 194708:1–14.
14. Holovko M., Patsahan T., Kravtsiv I., di Caprio D. Maier-Saupe nematogenic fluid with isotropic Yukawa repulsion at a hard wall: Mean field approximation // Condens. Matter Phys. — 2016. — Vol. 19. — P. 13608:1–11.
15. Di Caprio D., Kravtsiv I., Patsahan T., Holovko M. Oscillating Yukawa fluid at a hard wall: field theory description // Mol. Phys. — 2016. — Vol. 114. — P. 2500–2515.
16. Holovko M.F., Patsahan O., Patsahan T. Vapour-liquid phase diagram for an ionic fluid in a random porous medium // J. Phys: Condens. Matter — 2016. — Vol. 28. — P. 414003:1–11.
17. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Effects of disordered porous media on the vapour-liquid phase equilibrium in ionic fluids: application of the association concept // J. Mol. Liq. — 2017. — Vol. 228. — P. 215–223.
18. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Application of the ionic association concept to the study of the phase behaviour of size-asymmetric ionic fluids in disordered porous media // J. Mol. Liq. — 2017. — Vol. 235. — P. 53–59.

19. Holovko M., Patsahan T., Dong W. On the improvement of SPT2 approach in the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media // *Condens. Matter Phys.* — 2017. — Vol. 20. — P. 33602:1–14.
20. Patsahan O.V., Patsahan T.M., Holovko M.F. Vapor-liquid phase behavior of a size-asymmetric model of ionic fluids confined in a disordered matrix: The collective-variables-based approach // *Phys. Rev. E.* — 2018. — Vol. 97. — P. 022109:1–11.
21. Patsahan O., Patsahan T., Holovko M. Vapour-liquid critical parameters of a 2:1 primitive model of ionic fluids confined in disordered porous media // *J. Mol. Liq.* — 2018. — Vol. 270. — P. 97–105.
22. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Phase behaviour in ionic solutions: restricted primitive model of ionic liquid in explicit neutral solvent // *J. Mol. Liq.* — 2019. — Vol. 275. — P. 443–451.
23. Kuroki H., Gruzd A., Tokarev I., Patsahan T., Ilnytskyi J., Hinrichs K., Minko S. Biofouling-Resistant Porous Membranes with a Precisely Adjustable Pore Diameter via 3D Polymer Grafting // *ACS Appl. Mater. Interfaces* — 2019. — Vol. 1120. — P. 18268–18275.
24. Patsahan T. A hard-sphere fluid confined in a hard-sponge matrix: theory and simulation / T. Patsahan, W. Dong // *Thermodynamics 2009*, London (UK), September 23–25, 2009. Book of Abstracts. Imperial College London, U.K., 2009. — P. 151.
25. Patsahan O.V. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // *The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics*, Lviv (Ukraine), April 5-7, 2011. Book of Abstracts. — Lviv, 2011. — P. 135.
26. Patsahan T. A hard sphere fluid in a random porous media: new approximations in the scaled particle theory / T. Patsahan, M. Holovko // *4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications*, Lviv (Ukraine), July

- 3–6, 2012. Programme and abstracts. – Lviv, 2012. – P. 161.
27. Yukawa fluids at a hard wall: field theory treatment / M. Holovko, I. Kravtsiv, T. Patsahan, D. di Caprio // Joint EMLG/JMLG Annual Meeting, Platanias-Chania (Greece), September 11–16, 2016. Book of abstracts. – 2016. – P. 90.
 28. Patsahan T. Phase behaviour of primitive models of ionic fluids confined in disordered matrices: collective variables approach / T. Patsahan, O. Patsahan, M. Holovko // 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana (Slovenia), July 17–21, 2017. Book of Abstracts. Posters. – Ljubljana, 2017. – P. 1.022.
 29. Holovko M. Vapour-liquid phase behaviour of ionic fluids in disordered porous media: application of the scaled particle theory and the ion-association concept / M. Holovko, T. Patsahan, O. Patsahan // 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana (Slovenia), July 17–21, 2017. Book of Abstracts. Posters. – Ljubljana, 2017. – P. 1.006.
 30. Patsahan T. Phase behaviour of ionic solutions: the restricted primitive model of ionic liquid in an explicit neutral solvent / T. Patsahan // II CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions, Madrid (Spain), March 7–8, 2018. Book of abstracts. – Madrid, 2018. – P. 7.

ЗМІСТ

Вступ	17
1 Плини в просторових обмеженнях (огляд)	34
1.1 Вступ	34
1.2 Пористі матеріали	35
1.3 Плини в неупорядкованих пористих середовищах	37
1.4 Фазова поведінка іонних плинів	42
1.4.1 Обмежена примітивна модель іонної рідини (ОПМ)	44
1.4.2 Асиметрична примітивна модель іонної рідини (ПМ)	48
1.4.3 Метод колективних змінних для моделі ПМ	51
1.5 Плини із подвійним потенціалом Юкави	54
1.5.1 Теоретико-польовий опис	57
1.5.2 Наближення середнього поля	58
1.5.3 Гаусове наближення	61
1.6 Плини в порі із стінками, що функціоналізовані наноструктурованими полімерними щітками	66
1.7 Пористі мембрани	70
2 Теорія масштабної частинки для плину в неупорядкованому пористому середовищі	73
2.1 Вступ	73
2.2 Плин в об'ємній фазі	74
2.3 Плин у неупорядкованій матриці	76
2.4 Покращення наближення SPT2b	85

2.5	Теорія для твердокулькового плин у матриці неферичних частинок	94
2.6	Комп'ютерне моделювання плин у матриці неферичних частинок	97
2.7	Дослідження властивостей плин у пористих середовищах сформованих частинками неферичної форми	99
2.8	Морфологічний аналіз впливу пористого середовища на властивості плинів	102
2.9	Прості плин у матриці	107
2.10	Сіткоутворюючі плин	111
2.10.1	Модель	112
2.10.2	Результати	115
2.11	Висновки	117
3	Фазова поведінка газ-рідина іонних рідин: примітивні моделі з асиметрією в розмірах і зарядах та явне врахування розчинника	118
3.1	Вступ	118
3.2	Статистична теорія асиметричних примітивних моделей іонної рідини. Метод КЗ	119
3.2.1	Модель	119
3.2.2	Функціональний інтеграл. Гаусове наближення	120
3.2.3	Врахування вищих порядків теорії збурень. Хімічний потенціал спряжений до параметра порядку	124
3.3	Фазова поведінка газ-рідина асиметричних ПМ	127
3.3.1	Моновалентні ПМ із розмірною асиметрією іонів	127
3.3.2	ПМ із зарядовою асиметрією і однаковими розмірами іонів	129
3.3.3	ПМ із асиметрією в розмірах і зарядах іонів	132
3.4	Фазові діаграми газ-рідина асиметричних ПМ: представлення в змінних відповідних станів	134
3.4.1	Основні співвідношення	134
3.4.2	Результати і обговорення	136
3.5	Фазова поведінка іонних моделей з нейтральним розчинником	140

3.5.1	Теоретичний формалізм: метод КЗ	141
3.5.2	Теоретичний формалізм: асоціативне середньо-сферичне наближення	145
3.5.3	Фазові діаграми суміші ОПМ-ТК: результати і обговорення	147
3.6	Висновки	152
4	Фазова поведінка газ-рідина модельних іонних плинів у неупорядкованому пористому середовищі	154
4.1	Вступ	154
4.2	Статистична теорія іонних плинів у неупорядкованому пористому середовищі: метод колективних змінних (КЗ)	156
4.2.1	Опис моделі	156
4.2.2	Функціональне представлення ВСС $(2s+1)$ -компонентної системи в методі КЗ. Гаусове наближення	158
4.2.3	Вільна енергія плину ОПМ у неупорядкованій матриці: наближення хаотичних фаз	164
4.2.4	Врахування кореляцій вищих порядків: плин ОПМ у неупорядкованій матриці	165
4.2.5	Асиметричний плин ПМ у неупорядкованій твердокульковій матриці: Вихід за гаусове наближення	166
4.3	Фазова діаграма газ-рідина плину ОПМ у неупорядкованій твердокульковій матриці	172
4.3.1	Криві співіснування газ-рідина в наближенні хаотичних фаз	172
4.3.2	Спінодалі газ-рідина: врахування членів вищого порядку . .	174
4.4	Фазова діаграма газ-рідина асиметричного плину ПМ у неупорядкованій твердокульковій матриці	177
4.5	Застосування концепції іонної асоціації до вивчення фазової поведінки іонних рідин у неупорядкованому пористому середовищі . . .	185
4.5.1	Симетрична модель іонного плину у неупорядкованій матриці	185

4.5.2	Асиметричний іонний плин у невідпорядкованому пористому середовищі	198
4.6	Висновки	209
5	Плин біля твердої стінки: теоретико-польовий підхід та комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло	213
5.1	Вступ	213
5.2	Плин із подвійним потенціалом Юкави	215
5.2.1	Парна кореляційна функція в об'ємі	216
5.2.2	Профіль густини	218
5.2.3	Коефіцієнт адсорбції	219
5.3	Плин із осцилюючим потенціалом взаємодії	221
5.3.1	Модель	222
5.3.2	Наближення середнього поля	223
5.3.3	Контактна теорема	224
5.3.4	Профілі густини	225
5.3.5	Ефекти флуктуацій і кореляцій	227
5.3.6	Обговорення результатів	231
5.4	Нематичний плин	238
5.4.1	Теорія для нематичного плинку	239
5.4.2	Наближення середнього поля	240
5.4.3	Лінеаризоване наближення середнього поля	242
5.4.4	Контактна теорема	243
5.4.5	Деталі числових розрахунків	244
5.4.6	Результати та обговорення	246
5.5	Висновки	253
6	Плин біля стінок, що функціоналізовані полімерними щітками	254
6.1	Вступ	254
6.2	Модель та деталі комп'ютерного моделювання	255

6.3	Результати комп'ютерного моделювання та обговорення	259
6.3.1	Симетрична композиція розчинника	260
6.3.2	Вивчення впливу композиції розчинника	262
6.4	Комп'ютерне моделювання процесу набрякання пористої мембрани	268
6.4.1	Модель і деталі комп'ютерного моделювання	269
6.4.2	Результати і обговорення	271
6.5	Висновки	273

Висновки	275
-----------------	------------

Список використаних джерел	279
-----------------------------------	------------

Додатки	311
----------------	------------

А	Двочастинкові і тричастинкові кумулянти в довгохвильовій границі. Наближення ПЄ	311
Б	Список публікацій здобувача	314
В	Апробація результатів дисертації	318

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ТМЧ	— теорія масштабної частинки
ТК	— тверді кулі (модель)
ТКП	— тверді кулі, що перетинаються (модель)
ТОТ	— тверді опуклі тіла (модель)
ТОТП	— тверді опуклі тіла, що перетинаються (модель)
МК	— Монте-Карло (моделювання)
ОЦ	— (рівняння) Орнштейна-Церніке
РОЦ	— реплічні (рівняння) Орнштейна-Церніке
ССН	— середньо-сферичне наближення
АССН	— асоціативне середньо-сферичне наближення
ЛД	— леннард-джонсівський (потенціал)
ТМЧ	— теорія масштабної частинки
ТТЗ	— термодинамічна теорія збурень
ОПМ	— обмежена примітивна модель
ПМ	— примітивна модель
КЗ	— колективні змінні (метод)
МФГ	— метод функціоналу густини
СП (НСП)	— середнє поле (наближення)
ЛСП (ЛНСП)	— лінеаризоване середнє поле (наближення)
НХФ	— наближення хаотичних фаз
КТ	— контактна теорема
ПФР	— парна функція розподілу
ПГ	— профіль густини
SPT	— scaled particle theory
MC	— Monte Carlo (simulation)
OZ	— Ornstein-Zernike (equations)
HS	— hard sphere (matrix or fluid)
OHS	— overlapping hard sphere (matrix)
HCB	— hard convex-body (fluid or matrix)
OHCB	— overlapping hard convex-body (matrix)
MSA	— mean-spherical approximation
MFA (MF)	— mean-field approximation
RPA	— random phase approximation
RPM	— restrictive primitive model
PM	— primitive model
CV	— collective variables (method)

ВСТУП

Актуальність теми. Плини, до яких відносяться атомарні, молекулярні і колоїдні системи, що знаходяться в газо- та рідино- подібному станах, є невід'ємною складовою усього живого та є ключовими елементами багатьох технологічних процесів. Тому, проблеми вивчення та передбачення властивостей плинів за різних умов постійно знаходяться у центрі уваги дослідників. Однією із таких умов є просторове обмеження, вплив якого може приводити до суттєвих відмінностей у поведінці плину порівняно із тою, що спостерігається в об'ємі. Зокрема, це стосується плинів у пористих матеріалах, які активно використовуються як в дослідженнях, так і в промисловості. У зв'язку із стрімким розвитком нанотехнологій впродовж останніх трьох десятиліть значна частина досліджень зосереджена на, так званих, нанопористих матеріалах, які, завдяки своїм унікальним властивостям, знаходять широке застосування в хімічній, біохімічній, фармацевтичній, нафтовій, газовій та інших галузях промисловості, зокрема, в якості каталізаторів чи носіїв каталізатора, мембран та датчиків, фільтрів та молекулярних сит, тощо [1–3].

Пористі матеріали характеризуються низкою властивостей, які мають безпосередній вплив на адсорбовані в них плини, а саме: обмежений доступний об'єм (пористість), розмір та форма пор, їх просторовий розподіл та велика питома поверхня стінок пор, з якими плину доводиться контактувати. Згідно класифікації, нанопористі матеріали можуть володіти порами в інтервалі 1-100 нм. Пори можуть бути впорядкованими, мати однаковий розмір та форму (напр. в цеолітах), а можуть бути повністю невпорядкованими, різного розміру та форми (напр. силікагелі чи алюмосилікати). Плин потрапляє в пористе середовище завдяки зв'язаності пор між собою, а отже пори не повинні бути ізольовані. Хоча, не

виключається наявність і, так званих, закритих пор, які не доступні для молекул плинину. В цьому контексті слід зауважити, що доступність пор визначає їх об'єм, доступний для тих чи інших молекул, які, в свою чергу, можуть мати відмінні розміри, тому цей об'єм може бути різний для різних плиннів. Таким чином, навіть без огляду на специфічну взаємодію молекул плинину із стінками пор, сама геометрія пор та морфологія пористого середовища має значний вплив на селективну здатність пористого матеріалу. В такому випадку, мова йде безпосередньо про вплив просторового обмеження на плин.

Велика питома площа контакту плинину із поверхнею пор також має особливий вплив. Адже, присутність поверхні спричинює мікроскопічну неоднорідність плинину, і його густина поблизу стінки пори стає відмінною від тої, що є посередині пори. Тобто, важливим стає просторовий розподіл плинину по відношенню до обмежуючої стінки. Різниця в густинах приводить до різного вкладу у загальні властивості плинину в порах. Чим більша питома поверхня стінок пор, тим більший вклад від тої частини плинину, що знаходиться біля поверхні. У нанопористих матеріалах співвідношення питомої площі поверхні пор до загального об'єму пор є значним, тому для плинину в пористих матеріалах ми маємо завжди суперпозицію поведінки молекул плинину при різних густинах, навіть якщо не враховувати можливі притягальні взаємодії плинину із стінками пор. Тобто, знову ж таки, тут говориться виключно про ефекти просторового обмеження, які виникають в різних геометріях пористого середовища.

Наявність виключеного об'єму, зайнятого матеріалом, який формує пористе середовище, на пряму пов'язаний із такою характеристикою як пористість. Виключений об'єм не лише обмежує простір доступний для плинину, але й екранує взаємодію між молекулами, послаблює кореляції між ними, що неодмінно спричинює зміни, зокрема, у фазовій поведінці плинину. Теоретично показано та експериментально підтверджено, що критична температура фазового переходу газ-рідина в пористому середовищі є суттєво нижчою ніж в об'ємній фазі. Структурні властивості також помітно змінюються за рахунок взаємодії молекул із стінками пор. Присутність стінки пористого середовища позначається також на орієнтаційних

властивостях молекул у випадку систем із анізотропною парною взаємодією. Крім мікроскопічної структури, суттєвих змін може зазнавати мезоскопічний просторовий розподіл в плинах, в яких відбувається, так зване, мікрофазне розшарування. Спостерігається багато інших цікавих ефектів, які важко охопити в рамках однієї роботи. Крім того, існує велика кількість різноманітних моделей просторового обмеження, починаючи від моделі однієї пори різної геометрії (напр. щілиноподібна, циліндрична, сферична), закінчуючи пористими середовищами із різного роду впорядкованою і невпорядкованою структурою.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному дослідженню властивостей плинів в просторових обмеженнях типу невпорядкована пориста матриця та щілиноподібна пора. Основна увага зосереджується на ефектах, які безпосередньо пов'язані із обмеженням простору. Серед властивостей вивчено термодинамічні властивості плинів, їхню фазову поведінку, мікроструктуру та мезоструктуру. При цьому, розглянуто цілу низку об'єктів м'якої речовини, серед яких – прості та асоціативні рідини, іонні та колоїдні системи, нематики та полімери. Щоб охопити у своєму дослідженні згадані системи і мати змогу передбачати їх властивості в різного роду просторових обмеженнях, було застосовано та розвинуто низку теоретичних методів та підходів. Деякі з них стали значним поступом, зокрема, у напрямку вивчення фазової поведінки плинів в невпорядкованій пористій матриці. В даній роботі вдалося розробити не лише новий підхід до вивчення таких систем, але й розглянути моделі, які раніше не піддавалися теоретичному опису. Наприклад, запропоновано теорію, що дозволяє розглядати плин в губкоподібному пористому середовищі, або ж в пористій матриці, яка складається із несферичних частинок. Крім того, розвинуто теорії, за допомогою яких вперше стало можливо передбачати фазову поведінку примітивної моделі іонних рідин в матриці. Разом з розрахунками, які виконувалися на базі різних теорій, проводилось також і комп'ютерне моделювання, яке давало можливість перевірити запропоновані теоретичні підходи та отримати додаткові дані, які важко передбачити теоретично. Один із розділів дисертації повністю присвячений комп'ютерному моделюванню, в якому вивчаються тривимірні розподіли плину в порі із функціоналізованими

стінками.

Отримані, в рамках цієї роботи, результати дозволили зрозуміти деякі ефекти просторових обмежень, які спостерігалися раніше, проте для них бракувало інтерпретації. Також вдалося побачити нові ефекти, про які до цього часу не згадувалося в літературі. Зокрема, це вплив розміру частинок матриці на фазовий перехід газ-рідина плин, поведінка критичних параметрів цього фазового переходу в матриці для іонного плин з асиметрією в розмірах і зарядах, немонотонна поведінка коефіцієнту адсорбції і контактного значення плин із м'яким відштовхуванням поблизу твердої стінки в залежності від температури та ін.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем “Статистико-механічні та комп'ютерні дослідження властивостей складних рідин” (№ Держреєстрації 0108U001153, 2008-2012), “Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування” (№ Держреєстрації 0112U003119, 2012-2016), “Розвиток статистичної теорії та її застосування для досліджень фазової поведінки, рівноважних і динамічних властивостей складних плинів” (№ Держреєстрації 0112U007762, 2013-2017), “Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем” (№ Держреєстрації 0117U002093, 2017-2021), “Статистична теорія складних плинів: рівноважні та динамічні властивості” (№ Держреєстрації 0118U003011, 2018-2020).

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є розробка та застосування теоретичних методів і підходів до опису простих, іонних, сіткоутворюючих та колоїдних систем, які знаходяться в просторовому обмеженні. Дослідження впливу обмеженого об'єму на ці плин. Проведення розрахунків та комп'ютерного моделювання для досліджуваних систем, в тому числі для перевірки результатів запропонованих теорій. З цією метою у роботі було передбачено низку завдань, серед яких:

- розробка аналітичної теорії для опису плинів в невідсорядкованих пористих середовищах та вивчення впливу геометрії такого роду просторових обмежень на термодинамічні властивості твердокулькових плинів;
- застосування розробленої аналітичної теорії для твердокулькового плину та поєднання її з іншими теоретичними підходами, що передбачало вивчення фазової поведінки простих та асоціативних плинів в просторовому обмеженні невідсорядкованого пористого середовища;
- розвиток теоретичних підходів та їх застосування до вивчення впливу невідсорядкованого пористого середовища на фазову поведінку іонного плину із зарядовою та розмірною асиметрією;
- застосування теоретико-польового підходу для опису колоїдних плинів із різним типом парної міжчастинкової взаємодії в просторовому обмеженні двох твердих стінок, що передбачало вивчення структурних, орієнтаційних та адсорбційних властивостей;
- дослідження мезоскопічних структур, які утворюються в процесі мікрофазного розшарування плинів в просторових обмеженнях із стінками, що функціоналізовані наноструктурованими полімерними щітками;
- моделювання процесу набрякання пористої мембрани у різних композиціях розчинників.

Об'єктом дослідження є твердокулькові, прості, сіткоутворюючі, іонні, колоїдні та нематичні плини у просторових обмеженнях, в тому числі в невідсорядкованому пористому середовищі та просторових обмеженнях, утворених твердими і функціоналізованими стінками.

Предмети дослідження: вплив просторових обмежень на термодинамічні рівноважні властивості плину, на його фазову поведінку газ-рідина в невідсорядкованому пористому середовищі, структурні та орієнтаційні властивості частинок плину біля стінок пор, мезоскопічні просторові розподіли плину між стінками пор, функціоналізованих полімерними ланцюжками та процеси набрякання полімер-

них пористих мембран.

Серед *методів дослідження* слід виділити теорію масштабної частинки, метод колективних змінних для іонних рідин, теорію асоціативних рідин, термодинамічні теорії збурень Вертхайма та Баркера-Хендерсона, асоціативне середньосферичне наближення, теоретико-польовий підхід, методи комп'ютерного моделювання Монте-Карло та метод дисипативної динаміки.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури, п'яти розділів з викладом результатів оригінальних досліджень, висновків, списку цитованих джерел літератури та додатків. Роботу викладено на 278 сторінках (разом із переліком джерел і додатками 318 сторінок). Загальна кількість рисунків – 92, таблиць – 13, список використаних джерел – 342.

В **першому розділі** викладено огляд сучасного стану досліджень по задачам, які розглядаються в даній дисертаційній роботі. Відповідно до цього, організована структура цього розділу. В розділі обговорено актуальність поставлених задач, теоретичні підходи, що використовуються для опису об'єктів дослідження, та результати наявних даних комп'ютерного моделювання.

На початку розділу робиться вступ про те, що таке просторове обмеження, які його риси мають визначальний вплив на властивості плинів. Після чого іде невелике обговорення просторових обмежень різних пористих матеріалів, в тому числі неупорядкованих пористих матриць, моделі яких використовуються в даному дослідженні при вивченні фазової поведінки адсорбованого в них плину.

Далі слідує огляд теорій і результатів, отриманих на їх основі для плинів в неупорядкованій матриці. Основний акцент робиться на розвитку теорії фазових переходів для різноманітних плинів в такого роду просторових обмеженнях. Окрема увагу приділяється фазовим переходам в іонних рідинах, в тому числі із зарядовою та розмірною асиметрією протилежно заряджених іонів. Фазова поведінка таких плинів раніше не досліджувалися в неупорядкованих матрицях, проте величезна кількість робіт присвячена такому вивченню в об'ємі. Представлений огляд робіт у цьому напрямку свідчить про складність цієї задачі навіть за відсутності просторового обмеження.

Потім обговорюється проблема вивчення плинів у просторовому обмеженні у вигляді твердої стінки або ж між двома стінками, в тому числі і у випадку нематичних плинів. Розглядається випадок, коли плин моделюється комбінацією двох потенціалів Юкави. Поряд із іншими теоріями, згадується теоретико-польовий підхід, на основі якого, нещодавно, було отримано вирази для розрахунку парних кореляційних функцій плину та профілю густини плину поблизу стінки. Детальний огляд даного підходу викладено для його подальшого використання в одному із розділів дисертації.

В останніх двох параграфах розділу розглядається проблема опису явищ мікрофазного розшарування плинів між стінками, що функціоналізовані полімерними плівками або наноструктурованими щітками, та цінність такого роду досліджень. Інша задача пов'язана із описом процесів набрякання полімерної плівки, що формує пористу мембрану. Основним засобом при вивченні таких складних систем є комп'ютерне моделювання. В огляді стисло обговорюється, які раніше проводилися дослідження в даному напрямку, якими методами та які результати були отримані.

Другий розділ присвячений розробці і застосуванню теорії масштабної частинки (ТМЧ) для опису термодинамічних властивостей твердокулькового плину в твердій неупорядкованій матриці пористого середовища. В рамках цієї задачі розглянуто декілька моделей неупорядкованої матриці, що характеризуються різною морфологією, зокрема: (i) матриця неупорядкованих твердих сфер; (ii) матриця твердих сфер, що перетинаються; (iii) губкоподібна матриця; (iv) матриця частинок видовженої (сфероциліндричної) форми. Для кожного із зазначено випадку отримано повністю аналітичні формули та чисельно розраховано залежності хімічного потенціалу твердокулькового плину в залежності від густини в матрицях із різними параметрами. Також проведено низку розрахунків за допомогою комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло. Крім того, запропоновано удосконалення теорії, яке дозволило суттєво покращити цю точність в області високих густин близьких до щільної упаковки плину в матриці. Показано, що розвинута теорія ТМЧ може буде застосовна для опису системи відліку в рамках

теорії збурень при вивченні простих та асоціативних плинів. Зокрема, для ТМЧ поєднувалась із середньо-польовим наближення, наближенням хаотичних фаз, теорією збурень Баркера-Гендерсона та термодинамічною теорією Вертхайма. Було досліджено фазову поведінку газ-рідина для леннард-джонсівського плину та асоціативного плину, що описувався моделлю плямистих колоїдних частинок із чотирма центрами взаємодії. Вплив морфології неупорядкованої матриці на фазову поведінку продемонстрований, порівнюючи діаграми отримані для плину в матрицях частинок, що не перетинаються і в матриці, частинки якої перетинаються. Проведено морфологічний аналіз матриці частинок, що перетинаються, і губкоподібній матриці, з метою порівняння термодинамічних властивостей твердокулькового плину, який в них знаходиться.

В **третьому розділі** представлено розвиток методу колективних змінних (КЗ) для опису фазової поведінки газ-рідина іонного плину в рамках примітивної моделі (ПМ) іонної рідини. Ця задача розглядалася в об'ємі з огляду на подальшу можливість поєднання розвиненої теорії методу КЗ із теорією ТМЧ. Тут вперше запропоновано підхід, який дозволив опис фазової поведінки ПМ плину із врахуванням одночасно зарядової та розмірної асиметрії протилежно заряджених іонів. Також особливістю даного дослідження стала можливість передбачення критичних параметрів фазового переходу газ-рідина ПМ плину в наближеннях вищих ніж гаусовий, враховуючи трьох- і чотирьох- частинкові кореляції.

Четвертий розділ присвячений вивченню впливу неупорядкованої матриці на фазову поведінку газ-рідина ПМ плину. Для цього теорія побудована в рамках методу КЗ була поєднана із теорією ТМЧ, яка описувала систему відліку двокомпонентної суміші твердокулькового плину в матриці. Двокомпонентність необхідна була для врахування розмірної асиметрії іонів. Щоб отримати великий термодинамічний потенціал та вільну енергію застосовано метод реплік до функціонального представлення КЗ великої статистичної суми у випадку частково замороженої системи, якою описувався плин в матриці. Далі, слідуючи схемі, представлений у попередньому розділі записано вираз для хімічного потенціалу ПМ плину в матриці в гаусовому наближенні та в наближенні, що враховує трьо-

частинкові кореляції. Використовуючи побудову Максвела отримано фазові діаграми газ-рідина ПМ плину в неупорядкованій матриці.

В **п'ятому розділі** застосовано теоретико-польовий підхід для дослідження трьох моделей плину в просторовому обмеженні між двома твердими стінками. Зокрема, розглянуто наступні моделі: подвійний потенціал Юкави, осцилюючий потенціал Юкави та потенціал типу Майєра-Заупе. Слід відмітити, що всі ці модельні плини характеризуються м'яким відштовхуванням між частинками, що притаманно широкому спектру об'єктів органічного походження або композитним колоїдним частинкам, що представляють собою тверді частинки функціоналізовані полімерними ланцюжками. На прикладі плину із подвійним потенціалом Юкави, показано, що в об'ємному випадку розглянутий підхід приводить до некоректного опису парної функції розподілу (ПФР) на малих міжчастинкових відстанях. Для покращення ПФР в об'ємі, застосовується експоненційне наближення, яке дає правильні результати на малих відстанях і збігається з попередніми результатами на великих відстанях. За допомогою цього наближення та контактної теореми розраховано об'ємний тиск і покращено опис профілю густини на малих відстанях до стінки у порівнянні із комп'ютерним моделюванням, яке також проводилося в рамках цього дослідження. Ці ж покращення були зроблені при розгляді плину із осцилюючим потенціалом Юкави. Плин із потенціалом Майєра-Заупе (МЗ) має анізотропну природу потенціалу, тому відноситься до нематогенних плинів, тобто до таких, що можуть орієнтаційно впорядковуватись. Тому, вивчаючи цей плин ми розглядали не лише структурні, але й орієнтаційні властивості плину, які в нашому дослідженні описується параметром порядку. Застосовуючи теоретико-польовий підхід, ми обмежилися наближенням НСП. В об'ємній фазі було отримано залежності параметра порядку від температури, щоб встановити область параметрів, при яких МЗ плин знаходиться в нематичному стані. При цих умовах досліджено профіль густини та профіль параметру порядку МЗ плину біля твердої стінки. Додатково проаналізовано контактне значення профілю густини нематичного МЗ плину в залежності від температури.

У **шостому розділі** досліджується мікрофазне розшарування одно- і дво-

компонентного плин у просторових обмеженнях сформованих твердими стінками функціоналізованих наноструктурованими полімерними щітками, які формують почергові смуги. Розглянуто дві задачі. В першій – плин знаходиться в порі двох твердих стінок, до поверхні яких приєднані полімерні ланцюжки у вигляді наноструктурованих щіток, що формують періодичні смуги функціоналізованих і нефункціоналізованих ділянок стінок. В другій задачі пропонується модель плин у на контакті із пористою мембраною, що представляється у вигляді щітки полімерів, якими функціоналізована вся поверхня твердої стінки, окрім випадково розташованих круглих ділянок. Не функціоналізовані ділянки відповідають порам мембрани, діаметр яких співмірний із товщиною самої мембрани. В обидвох задачах присутні дві компоненти плин, які відповідають доброму і поганому розчиннику відносно полімеру. Таким чином, в розглянутих системах відбувається розшарування цих компонент на дві фази, одна з яких формує спільну фазу разом з полімером. Неоднорідність функціоналізованої поверхні стінок позначається на просторовому розподілі утворених фаз плин. Виконано комп'ютерне моделювання процесу мікрофазного розшарування плин у даних системах та проаналізовано розподіл густини плин при різних умовах, зокрема, в залежності від композиції доброго і поганого розчинника. У випадку задачі із порою функціоналізованою наноструктурованими щітками, що представляють собою почергові смуги, нас також цікавить, як впливає розмір пори та ширина цих смуг на морфологію утворених наноскопічних фаз. В задачі із пористою мембраною досліджено, як композиція доброго і поганого розчинника впливає на набрякання мембрани та на те, як при цьому змінюється її товщина, а також діаметр пор в мембрані. Результати цього дослідження порівнювались із даними експерименту для пористої мембрани виготовленої на основі полі(2-вініл піридину). Обидві задачі виконувались за допомогою методу дисипативної динаміки, який був розвинутий в даній роботі на випадок непроникних стінок просторового обмеження і приєднаних до стінок полімерних ланцюжків.

Завершується дисертаційна робота загальними **висновками**, в яких стисло підсумовано основні результати та коротко вказано можливості їх застосування.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертаційній роботі вперше:

- Розвинуто теорію масштабної частинки та запропоновано повністю аналітичний підхід для опису термодинамічних властивостей плин у (хімічний потенціал, тиск, стисливість) в невідсорядкованій твердокульковій пористій матриці та показано вплив геометричних характеристик такого роду просторового обмеження, зокрема, на хімічний потенціал плин. Отримано вираз для контактного значення радіальної функції розподілу плин-плин. Виконано систематичні розрахунки за допомогою комп'ютерного моделювання та проведено порівняння із результатами теорії в широкій області параметрів пористої матриці (пористість, розміри частинок матриці).
- Запропоновану теорію масштабної частинки для твердокулькового плин у невідсорядкованій матриці узагальнено на випадок просторового обмеження у вигляді твердої губкоподібної матриці та проведено порівняння із комп'ютерним моделюванням.
- Для твердокулькового плин у невідсорядкованій матриці пористого середовища, що складається із несферичних частинок, розвинуто теоретичний опис термодинамічних властивостей, а також проведено комп'ютерне моделювання.
- На основі розробленого аналітичного підходу розвинуто теорію збурень для опису простих та асоціативних рідин у невідсорядкованій пористій матриці, завдяки чому досліджено вплив такого просторового обмеження на фазову поведінку плинів із парним потенціалом взаємодії Леннарда-Джонса та сіткотворюючих колоїдних систем (т.зв. плямистих плинів).
- Розвинуто метод колективних змінних для опису термодинамічних властивостей та фазової поведінки газ-рідина іонних плинів у рамках примітивної моделі іонної рідини на випадок розмірної та зарядової асиметрії іонів у наближеннях, які враховують тричастинкові кореляції. Це дозволило отримати якісне узгодження теоретичних результатів із даними комп'ютерного моделювання.

- Розроблено теорію для опису термодинамічних властивостей іонних плинів в невідпорядкованій матриці пористого середовища і досліджено його вплив на фазову поведінку цих плинів в рамках примітивної моделі іонної рідини із врахуванням зарядової та розмірної асиметрії іонів.
- За допомогою теоретико-польового підходу та комп'ютерного моделювання Монте-Карло виконано порівняльне дослідження структурних властивостей плину, парна взаємодія якого моделюється подвійним потенціалом Юкави з м'яким відштовхуванням, в об'ємі і між двома твердими стінками, що дозволило знайти шляхи до суттєвого покращення теорії в рамках гаусового наближення.
- Запропоновано модель плину із парною взаємодією типу осцилюючого потенціалу Юкави із м'яким відштовхуванням, проведено розрахунки структурних властивостей в об'ємі і між двома твердими стінками із використанням теоретико-польового підходу та комп'ютерного моделювання.
- Виконано комп'ютерне моделювання нематичного плину м'яких частинок в об'ємі та між двома твердими стінками в рамках моделі типу Майєра-Заупе. Досліджено структурні та орієнтаційні властивості, а також проведено порівняння із результатами, отриманими за допомогою теоретико-польового підходу.
- За допомогою методу дисипативної динаміки проведено комп'ютерне моделювання процесів мікрофазного розшарування одно- та двокомпонентного плину в порі між двома твердими стінками, що функціоналізовані наноструктурованими полімерними щітками. Розглянуто можливість виникнення різних морфологій, утворених в таких системах фаз в залежності від розмірів пори та ширини смуг, які формують щітки.
- Методом дисипативної динаміки проведено комп'ютерне моделювання процесу набрякання пористої мембрани в рамках моделі полімерної щітки в присутності доброго і поганого розчинника в залежності від їх співвідношення в системі. Дано інтерпретацію відповідних експериментальних даних.

Практичне значення одержаних результатів

Проблеми вивчення властивостей м'якої речовини в просторових обмеженнях, сформованих стінками пористого матеріалу, викликають надзвичайно великий інтерес серед дослідників, оскільки багато фізичних та фізико-хімічних процесів протікають саме при таких умовах. Розуміння та можливість передбачення змін у властивостях плинів в порах дозволяє виготовляти матеріали із абсолютно новими властивостями, які становлять практичну цінність, і можуть бути використані в якості фільтрів, молекулярних сит, адсорбентів, сенсорів, джерел енергії, тощо. Також пористі матеріали активно використовуються в хроматографії, каталізі, мікрофлюїдиці та ін.

Отримані в роботі результати охоплюють низку плинів різного типу. Представлене дослідження адресовано широкому колу науковців, що працюють в галузі м'якої речовини. Крім простих рідин, розглядаються асоціативні плини, а точніше – так звані, плямисті колоїдні системи, частинки яких володіють декількома центрами взаємодії, завдяки чому здатні утворювати достатньо стійкі зв'язки між собою та спричинювати утворення ланцюжків, кластерів та сіток. Для прикладу, такі системи можуть реалізуватись як функціоналізовані спеціальним чином наночастинки золота або срібла, що знаходять своє застосування у виробництві новітніх пристроїв в галузі фотоніки, молекулярної електроніки, засобів доставки ліків. Представлений у роботі формалізм може бути також застосований до опису молекулярних рідин, в яких можуть утворюватися водневі зв'язки. Це можуть бути зіркові молекули з відповідними групами або ж навіть складні біологічні рідини типу протеїнів чи ДНК. Знання про фазову поведінку вище згаданих плинів в складних просторових обмеженнях типу неупорядкована матриця є важливим при синтезі нових речовин і виробництві матеріалів.

Іонні рідини, а особливо ті, що знаходяться при кімнатних температурах в рідкому стані, розглядаються як одні із найбільш ефективних кандидатів на роль електролітів в сучасних чистих джерелах електроенергії, суперконденсаторів та електричних батарей. Такого роду плини характеризуються суттєвою розмірною асиметрією катіонів і аніонів. Крім того, елементами згаданих пристроїв служать

пористі електроди. Також ведеться робота над розробкою новітніх високоефективних електролітів на базі іонної рідини, інкорпорованої в неупорядковану пористу матрицю (наприклад TiO_2 або SiO_2), так званих, гібридних електролітів. Якісне передбачення фазової поведінки іонних плинів із зарядовою і розмірною асиметрією в неупорядкованих пористих матеріалах, яке було зроблено в цій роботі, є важливим з огляду на можливість оцінки термодинамічної стабільності такого роду рідин в даних системах, оскільки вона може суттєво впливати на електрофізичні показники енергозберігаючих та енергогенеруючих пристроїв нового покоління.

Розгляд систем частинок із м'яким відштовхуванням, насамперед, стосується складних органічних молекул, колоїдів, або ж частинок неорганічного походження, функціоналізованих полімерними ланцюжками. Серед прикладів можна навести зіркові молекули, дендримери, міцели, мікрогелі, протеїни. Великого поширення у різноманітних технологіях набули функціоналізовані наночастинки, що представляють собою “ядро” у вигляді частинки золота або срібла, до поверхні якої причеплені ланцюжки полімерів, формуючи при цьому “корону”. При вивченні таких плинів важливо враховувати просторове обмеження, оскільки згадані системи часто знаходять своє застосування у вигляді тонких плівок, зокрема, в оптоелектроніці, біофотоніці, в якості захисного покриття в різного роду перемикаючих провідних мембранах та багато інших.

Вивчення мікрофазного розшарування в просторових обмеженнях із наноструктурованими функціоналізованими стінками можуть допомогти у виробництві оптоелектронних пристроїв, зокрема, біосенсорів, також в нанолітографії і мікрофлюїдиці, при розробці, так званих, “розумних” нановимикачів та при використанні наноструктурованих щіток в якості темплатів. Дослідження процесу набрякання пористої полімерної плівки за допомогою комп'ютерного моделювання є частиною роботи по пошуку нових типів біосумісних захисних мембран із контрольованими розмірами пор.

Слід також відмітити, що, крім фундаментальної цінності, велика частина представлених результатів має важливе методологічне значення. Зокрема, розвиток теорії масштабної частинки для плинів в неупорядкованому просторовому

обмеженні не лише дав можливість автору досліджувати прості, плямисті та іонні плинні, але був успішно застосований до вирішення інших задач, зокрема, опису фазових переходів в рідкокристалічних плинах та їх розчинах, фазової поведінки в полімерних системах, в тому числі полідисперсних. Також, поєднуючи метод колективних змінних з теорією масштабної частинки, вдалося розвинути підхід до опису фазового переходу газ-рідина в асиметричних іонних плинах, що знаходяться в неупорядкованому пористому середовищі.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, викладені у дисертації, отримані автором самостійно і у співавторстві. У роботах, виконаних спільно із співавторами, внесок здобувача визначається наступним чином:

- при розвиненні теорії масштабної частинки (ТМЧ) для твердокулькового плинну в твердій [4,7,9,19] неупорядкованій матриці здобувач брав безпосередню участь у постановці задачі, проводив аналітичні розрахунки та повністю сам виконував всі числові розрахунки, в тому числі здобувачу належать всі результати комп'ютерного моделювання;
- в роботі, присвяченій застосуванню ТМЧ в рамках теорії збурень Баркера-Хендерсона [11], здобувач брав участь у постановці задачі та в отриманні аналітичних виразів для розрахунку термодинамічних величин. Здобувачем самостійно було розроблено відповідні програми для розв'язку задачі на співіснування фаз простого плинну в об'ємі і в матриці, а також інші програми для розрахунку фазових діаграм у різних наближеннях, які використовувались для порівняння. Брав участь у чисельних розрахунках, зокрема, отримав фазові діаграми для плинну Леннарда-Джонса в об'ємі і твердокульковій матриці;
- при вивченні асоціативного (плямистого) плинну в твердокульковій матриці [10] проводив розрахунки контактного значення для системи відліку за допомогою ТМЧ та методом комп'ютерного моделювання, а також брав участь в розрахунках фазових діаграм;
- в роботах, присвячених розвитку методу колективних змінних для іонного плинну в об'ємі [1-3,6] спільно із співавтором проводив аналітичні розрахунки та

виконував числові розрахунки;

- в роботі по розвиненню ТМЧ [12], здобувач брав безпосередню участь у всіх розрахунках, пов'язаних із описом плин у із сферично-симетричною міжчастинковою взаємодією;
- в роботах по розвитку методу колективних змінних і поєднанні його з ТМЧ [16-18,20-22], здобувач брав участь у постановці задач, спільно із співавторами проводив аналітичні розрахунки та повністю виконував числові розрахунки;
- при вивченні плинів із подвійним потенціалом Юкави, осцилюючим потенціалом Юкави та плинів із потенціалом Майєра-Заупе в просторових обмеженнях твердих стінок [13-15], здобувач проводив всі числові розрахунки, що стосувалися теорії, а також виконував повністю сам всі розрахунки методом комп'ютерного моделювання;
- в роботах по вивченню мікрофазного розшарування плинів в наноструктурованій порі [5,8] брав участь у проведенні комп'ютерного моделювання та встановленні фаз, що утворювались в модельованих системах;
- при вивченні процесу набрякання пористої мембрани [23], здобувач брав участь у постановці задачі та побудові моделі, безпосередньо реалізував модель та сам провів всі необхідні розрахунки.

Автор брав безпосередню участь в аналізі та інтерпретації усіх результатів отриманих при дослідженні.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини та загальних семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представлені на міжнародних наукових конференціях, зокрема: Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 23.06-25.06, 2009; 31st International Conference on Solution Chemistry. Innsbruck (Austria), 21.08-25.08, 2009; Thermodynamics 2009. Imperial College London (U.K.), 23.09-25.09, 2009; Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Kiev (Ukraine), 21.05-

24.05, 2010; EMLG-JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids: Modern trends in exploration, understanding and application, Lviv (Ukraine), 5.09-9.09, 2010; 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Lviv (Ukraine), 5.04-7.04, 2011; 32nd International Conference on Solution Chemistry. La Grande Motte (France), 28.08-2.09, 2011; 8th Liquid Matter Conference. Wien (Austria), 6.09-10.09, 2011; 4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications, Lviv (Ukraine), 3.07-6.07, 2012; EMLG/JMLG Annual Meeting 2016, Platanias-Chania, Crete (Greece) 11.09-16.09, 2016; 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana (Slovenia), 17.07-21.07, 2017; EMLG/JMLG Annual Meeting 2017, Vienna (Austria), 10.09-14.09, 2017; II CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions, Madrid (Spain), 7.03-8.03, 2018.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 22 статтях у фахових реферованих журналах [1–11] і [13–23], які індексовані у Scopus і Web of Science (WoS), та в 1 розділі монографії [12].

РОЗДІЛ 1

ПЛИНИ В ПРОСТОРОВИХ ОБМЕЖЕННЯХ (ОГЛЯД)

1.1. Вступ

Вплив просторового обмеження на властивості плинів є однією із фундаментальних проблем, до якої прикута неабияка увага дослідників впродовж останніх десятиліть. Зокрема, це стосується проблем вивчення плинів в пористих матеріалах. Відомо, що властивості плинів, до яких відносяться прості і молекулярні рідини, електроліти, рідкі кристали, колоїди, полімери і багато інших, знаходячись в умовах обмеженого простору пористого матеріалу такого, як наприклад, пористе скло, аерогелі, алюмосилікати, органічні пористі мембрани тощо, можуть зазнавати кардинальних змін. Виділяють три основні характерні особливості пористих матеріалів, які безпосередньо впливають на властивості плинів, що знаходяться в них [4]:

- виключений об'єм за рахунок присутності матеріалу, що формує пори;
- геометрія доступного простору, який формується стінками пор;
- різного роду взаємодія між стінками пор та плином.

Ефект виключеного об'єму, очевидно, є найголовнішим фактором, що приводить до суттєвих змін багатьох властивостей рідин в пористому середовищі. Інший фактор – пов'язаний із геометрією пор та пористого середовища, є особливо важливим в нанорозмірних просторових обмеженнях. Цікаво, що навіть перших двох характеристик, зазвичай, вистарчає, щоб отримати якісну відмінну поведінку плинів від тої, що звикло очікується для них в об'ємі. Крім того, специфічна

взаємодія плин у із стінками пор може привести до ще більш різноманітних явищ.

Аналізуючи літературу за останні 30 років, присвячену вивченню властивостей плинів у просторових обмеженнях, виявляємо цілий ряд ефектів, які пористе середовище спричинює в адсорбованому в ньому плині. Одним із, можливо, найяскравіших таких ефектів є зсув фазової діаграми газ-рідина в пористому середовищі, що було показано експериментально в роботах [5, 6]. Спостережено, що навіть при дуже великому значенні пористості середовища (наприклад, силікатний аерогель має пористість 98%), відбувається різка зміна у фазовій поведінці газ-рідина в однокомпонентному плині та у фазовому переході типу розшарування в багатокомпонентних плинах. А саме, у випадку фазового переходу газ-рідина критична точка рідини, що знаходиться в порах, зсувається в область нижчих температур та менших густин. За рахунок присутності пористого матеріалу зменшується доступний об'єм для молекул рідини, а отже, збільшується середнє значення локальної густини рідини. Неоднорідність пористої структури та складна геометрія пор можуть тільки підсилювати цей ефект, оскільки, за рахунок неупорядкованості складових пористого матеріалу, виникають порожнини, які можуть бути недоступними для молекул даного плин у. Також формується певний розподіл за розмірами пор, що, безумовно, позначається на значеннях локальної густини плин у. Наявність між молекулами плин у нерухомих перешкод, сформованих матеріалом, що формує пористе середовище, приводить до послаблення кореляцій в середині плин у та зменшує роль притягальної взаємодії між молекулами, за рахунок чого, зазвичай, відбувається пониження критичної температури.

1.2. Пористі матеріали

Розуміння особливостей поведінки плинів у пористих матеріалах є важливим не тільки з фундаментальної точки зору, але і для застосування в різноманітних технологіях, що мають промислову цінність, зокрема – для очистки газів і рідин, розділення і зберігання компонентів газових сумішей, гетерогенному каталізі та хроматографічному аналізі. Останнім часом пористі матеріали розглядаються як перспективні елементи пристроїв для зберігання і виробництва електроенергії,

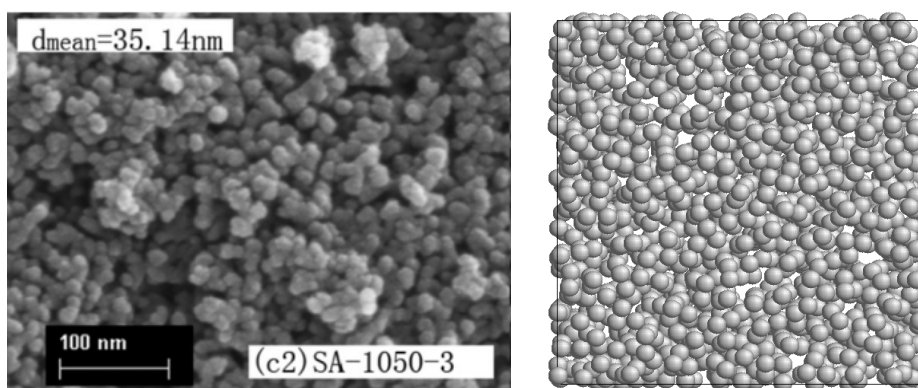


Рис. 1.1. Зображення кремнієвого аерогелю, отримане за допомогою сканувального електронного мікроскопа [7] (ліворуч). Модельне представлення кремнієвого аерогелю, отримане за допомогою комп'ютерного моделювання (праворуч).

в тому числі в якості електродів в електробатареях, компонент конденсаторів та паливних комірок. Пористі матеріали поділяються на різні класи в залежності від їхньої пористості, від розмірів і форми пор, а також від структури пористого середовища, яке вони формують. Для прикладу, такі матеріали, як МСМ-41, металоорганічні та цеолітні каркасні сполуки відносяться до впорядкованих пористих матеріалів. У більшості випадків, коли пропонується опис плинів в таких системах, можна спробувати обмежитись вивченням моделі однієї пори, адже, поведінка плинів в кожній порі не повинна суттєво відрізнятися одна від другої. Інша справа, коли просторове обмеження є неупорядкованим – пори розташовані хаотично, вони є невизначеної форми та полідисперсні за розмірами, а взаємозв'язки між порами також утворюють складну неупорядковану сітку. До таких пористих матеріалів відносяться різного роду сполуки на основі оксиду кремнію, алюмінію та титану, пористі карбони, тощо. Такі матеріали часто застосовуються в якості ефективних адсорбентів. Завдяки їм, вдається суттєво підвищити електрохімічні показники енергозберігаючих пристроїв. Вони використовуються при побудові сенсорів і фотоелементів. Такий клас матеріалів в літературі називають неупорядкованими пористими середовищами, або неупорядкованими матрицями (Рис. 1.1). По мірі розвитку технологій, пов'язаних із синтезом пористих середовищ та їх застосуванням, виникає все більша потреба у прогнозуванні властивостей плинів, що знаходяться в їхньому просторовому обмеженні. А це, в свою, чергу породжує

необхідність у теорії, яка була б здатна описувати такі непрості системи.

1.3. Плини в неупорядкованих пористих середовищах

Першим вагомим кроком у напрямку розвитку теорії плинів у неупорядкованих пористих матеріалах можна вважати роботу Маддена і Гландта, яка з'явилась у 1988 р. [8]. В ній було запропоновано модель, що добре описувала такого роду системи, і розроблено теорію в рамках статистичної теорії рідин для дослідження структури та термодинаміки плинів. У цій моделі пористий матеріал представлявся неупорядковано розташованими в просторі частинками, які є нерухомими (замороженими) і формують матрицю (Рис. 1.1). Вільний простір між частинками матриці моделює пористе середовище, в якому знаходяться частинки плину. Таку модель називають «частково замороженою» системою, або системою із «відпаленим і замороженим безладом». Для отримання кореляційних функцій частинок в такій системі Мадден і Гландт запропонували підхід на основі методу інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке (ОЦ), який описував двосортну систему, одним сортом якої були частинки матриці, а другою – частинки плину. В теорії покладалося, що компонента матриці є рівноважною конфігурацією твердих сфер, яка не зазнає впливу із сторони плину. Натомість, плин, знаходячись в середовищі матриці, взаємодіє з нею і, таким чином, матриця впливає на нього. При цьому, результуючі властивості плину отримувалися шляхом статистичного усереднення за всіма ступенями вільності частинок плину при фіксованих положеннях матричних частинок, а після того здійснювалося усереднення за всіма можливими конфігураціями матриці. В роботі [8] було запропоновано шлях отримання радіальних функцій розподілу плин-плин та плин-матриця. В наступній роботі Мадденом було отримано вирази для термодинамічних величин в рамках теорії збурень [9]. Того ж року, паралельно, Гівен і Стелл [10] запропонували удосконалення цієї теорії, яке полягало у більш коректному описі частково замороженої системи. Проблема полягала в тому, що частково заморожена система є нерівноважною по своїй природі, і, як наслідок, методи статистичної механіки теорії рідин, призначені для опису рівноважних рідин, не можуть бути прямо застосовані у

цьому випадку. Але було знайдено вирішення цієї проблеми, використовуючи метод реплік, в рамках якого система представляється у вигляді $(s+1)$ -компонентної суміші, де s – це репліки вихідної системи і плюс одна компонента матриці. При цьому, частинки плинну можуть взаємодіяти лише із частинками плинну в межах тої самої репліки, проте, всі вони, без виключення, взаємодіють із матрицею. При записуванні статистичної суми для такої багатосортної системи, а слідом за цим і вільної енергії, береться границя $s \rightarrow 0$, що приводить до результату для вільної енергії безпосередньо вже частково замороженої системи, тобто до системи однокомпонентного плинну в матриці. Застосування методу реплік дозволяє встановити зв'язок між величинами, отриманими внаслідок подвійного усереднення, і термодинамічними величинами повністю рівноважної системи [10, 11]. На основі цього підходу була сформульована “реплічна” теорія рівнянь Орнштейна-Церніке (РОЦ), яка, разом із відповідними розвиненням теорії збурень, дала потужний поштовх до вивчення властивостей плиннів у неупорядкованих просторових обмеженнях.

Теорія, запропонована Гівеном і Стеллом, виявилась дуже успішною, оскільки давала добре узгодження із комп'ютерним моделюванням систем як в рамках моделей твердих сфер плинну в неупорядкованій матриці, так і для простих моделей плинну із притягальної парною взаємодією. В рамках використання теорії РОЦ з'явилась велика кількість теоретичних робіт, присвячених опису структурних і термодинамічних властивостей плиннів у такого роду просторових обмеженнях. При цьому, особлива увага приділялася вивченню впливу матриці на фазову поведінку плинну, що володіє короткосяжною притягальною взаємодією [12–14]. Зокрема, запропонована модель дозволяла опис рідин в пористому силікагелі [15, 16]. При цьому, використовувалися різні наближення, а саме наближення Перкуса-Євіка (ПЄ) і гіперланцюжкове (ГЛ) наближення, а також їхні асоціативні версії – асоціативне ПЄ і ГЛ наближення [17, 18]. В контексті вивченні фазової поведінки слід згадати про середньо-сферичне наближення (ССН) та його розвинення, що враховують другий і третій групові коефіцієнти [12, 13, 19], а також асоціативне ССН [20]. Подальший розвиток методу РОЦ дав змогу розглядати складні ріди-

ни та суміші в неупорядкованих матрицях такі, як наприклад: асоціативні рідини [21–26] та колоїдні плинні [27, 28], молекулярні рідини і полімери, магнітні [29] та полярні плинні [30–32], суміші [33–36], водні розчини тощо.

Окремої уваги заслуговують роботи, присвячені вивченню іонних плиннів в нейтральній і зарядженій матриці [37–47]. Зокрема, для таких систем були отримані структурні характеристики для іонів в матриці, залежності термодинамічних величин від пористості середовища та криві адсорбції. Проте, в цих дослідженнях не розглядалася фазова поведінка таких плиннів. Не зважаючи на значні зусилля у напрямку розвитку теорії збурень для опису фазових переходів іонних рідин в неупорядкованому пористому середовищі, ця задача не була розв’язана. Крім того, в рамках розроблених підходів не було отримано аналітичних результатів навіть для моделі рідини твердих кульок у твердокульковій матриці, що має важливе значення для формулювання теорії збурень.

Паралельно до розвитку теоретичних підходів до опису різного роду плиннів, модель неупорядкованого середовища також зазнавала модифікацій. Для прикладу, пористе середовище описувалося матрицею полідисперсних частинок [48–50], у вигляді системи коротких ланцюжків [51], матрицею приготованою із використанням темплатного агента [43, 52–54], а також губкоподібною матрицею [55, 56]. В низці робіт матриця будувалася, як система частинок із різними типами парної міжчастинкової взаємодії, в тому числі з м’яким відштовхуванням, притяганням і асоціацією, що дозволяло контролювати структуру пористого середовища. Слід зауважити, що практично у всіх цих дослідженнях частинки матриці були сферичної форми, що накладало обмеження на опис плиннів в пористих матеріалах, які складаються із частинок видовженої або плескатої форми. До таких матеріалів відносяться глини, нанопористий вуглець, вуглецеві волокна, де структурні елементи можуть мати форму стержнів, сфероциліндрів, еліпсоїдів, пластин, голок та ін. На жаль, використання рівнянь РОЦ для системи несферичних частинок викликає суттєві труднощі і призводить до значного росту часоємких обчислень.

Альтернативою до рівнянь РОЦ може бути метод функціоналу густини (МФГ) [57, 58]. Завдяки ньому також проводилися дослідження плиннів в неупо-

рядкованій матриці, зокрема вивчалися фазові переходи типу газ-рідина. Так в роботі [57, 59, 60] було зроблено передбачення подібне до того, що отримувалася методом РОЦ. Крім того, МФГ дозволяє розглядати неупорядковані ізотропні матриці сформовані неферичними частинками. Зокрема, в роботі [58] було розглянуто модель жорстких стержнів плин у середовищі ізотропних жорстких стержнів матриці, що дозволило дослідити розподіли густини і параметру частинок плин у такого роду системах. Як і метод РОЦ, метод МФГ є також чисельним, що ускладнює розрахунки при вивченні фазової поведінки плинів в неупорядкованих просторових обмеженнях.

Поряд із розробкою теорій, виконувались розрахунки методами комп'ютерного моделювання простого плин, в рамках яких досліджувалися фазові переходи газ-рідина в неупорядкованій матриці та коефіцієнти адсорбції [15, 16, 61–68]. Слід відзначити, що фазові діаграми, отримані за допомогою комп'ютерного моделювання не завжди були однозначними. Це пов'язано із очевидними обмеженнями на розміри комірки моделювання, які зазвичай беруть дослідники, виходячи із розумних часових затрат на проведення обчислення. У зв'язку з цим, зауважено, що фазова поведінка плин сильно залежить від конфігурації матриці, в якій розглядається плин. При чому, різниця може проявлятися на якісному рівні. В роботах [64, 69, 70] чітко продемонстровано на прикладі простого плин, що при однакових параметрах системи, але для різних конфігурацій матриці, можна отримати фазові діаграми з одною або двома критичними точками. На жаль, питання існування однієї чи двох критичних точок для плин в неупорядкованій матриці, до цього часу, залишається не до кінця в'ясненим. Поряд з тим, що існує теоретичне свідчення можливості виникнення двох критичних точок, отримане в наближеннях, які враховують другий і третій групові коефіцієнти розкладу для вільної енергії [12, 13], є також і інші результати, які вказують, що ця можливість є дещо переоцінена. Зокрема, в роботі [20] показано, в рамках асоціативного середньо-сферичного наближення, при відсутності притягання між плин і неупорядкованою матрицею, можна отримати лише одну критичну точку. З іншого боку, в багатьох дослідженнях

дві критичні точки отримувалися у випадку наявності притягальної взаємодії між плином і матриці. Це стосувалося не лише неупорядкованих матриць, але й моделей однієї пори (щілиноподібної або циліндричної). Справа в тому, що за рахунок цього притягання, виникає конденсація частинок на поверхню пор і, поряд із фазовим переходом в об'ємі пор, може відбуватися ще і поверхневий фазовий перехід на стінках [2].

Не зважаючи на великий інтерес до теоретичного вивчення різноманітних плинів в неупорядкованій матриці, на превеликий жаль, дослідження фазових переходів газ-рідина за допомогою методів комп'ютерного моделювання обмежувалося лише простими плинами. З іншого боку, в літературі доволі багато досліджень присвячених структурним, динамічним та адсорбційним властивостям для сіткоутворюючих, ланцюжкових, дипольних систем, водних розчинів та ін. Це додатково вказує на складність проведення комп'ютерного моделювання фазової поведінки плинів в неупорядкованих пористих середовищах, тому, вкрай важливо розвивати теоретичні підходи.

Згадані вище теоретичні методи є числовими і вимагають значних обчислювальних ресурсів, особливо, коли це стосується вивчення фазових переходів. Разом з тим, аналітичний підхід дозволяє уникнути цих проблем. Відповідний прогрес у такому напрямку був зроблений із використанням теорії масштабної частинки, який впродовж останніх 10 років розроблявся в групі М.Ф. Головка у співпраці із групою В. Донга [71–78]. На сьогодні, це єдиний метод, який пропонує повністю аналітичний опис термодинамічних властивостей плину в неупорядкованій матриці. І, хоча, ця теорія розрахована лише на модель із твердим відштовхуванням між частинками, її можна застосовувати в якості системи відліку в поєднанні із іншими аналітичними або напіваналітичними теоріями, які враховують різного роду притягальні міжчастинкові взаємодії. Також є можливість узагальнення на системи неферичних частинок, систем із орієнтаційним впорядкуванням, ланцюжкових молекул. Таким чином, ці та інші плини можуть бути досліджені в неупорядкованому пористому середовищі матриці. Декілька прикладів такого розвинення та застосування пропонуються у даній дисертаційній роботі.

1.4. Фазова поведінка іонних плинів

Системи іонних плинів, до яких відносяться розчини електролітів, іонні рідини при кімнатних температурах і системи заряджених колоїдів, знаходять численні застосування як в різних галузях науки (фізика, хімія, геологія, матеріалознавство, медицина, біохімія), так і в інженерії, зокрема, в хімічній і біохімічній. Розуміння і планування вищезгаданих застосувань спирається на розмаїття термофізичних властивостей. Серед них фазова рівновага, зокрема, рівновага газ-рідина і рідина-рідина, займає одне з чільних місць.

Останні досягнення в галузі розробки електрозберігаючих і електрогенеруючих пристроїв вказують на те, що одним із найбільш перспективних шляхів їх побудови є комбінація електролітів і пористих матеріалів, де в якості електроліта виступає іонна рідина. Це пов'язано, по-перше, з цілою низкою особливих властивостей, притаманних самим іонним рідинам, а саме їх високою хімічною і термічною стійкістю, зникаюче малою леткістю, незаймистістю, високою іонною провідністю, хорошими електролітичними і сольватаційними властивостями [79, 80]. З іншого боку, іонні рідини у нанопористих матеріалах представляють новий клас гібридних матеріалів, так званих іоногелів, які можуть мати різноманітне практичне застосування у виробництві літєвих батарей, сенсорів, паливних комірок, суперконденсаторів, сонячних батарей та інших. Твердий матеріал з інкорпорованими в ньому іонними рідинами використовується в процесах каталізу і сепарації газів [81, 82]. Одночасно, іонні рідини в ролі розчинників є потенційними кандидатами для приготування нанопористих матеріалів визначеної структури. З врахуванням усіх вище перелічених можливостей, розуміння та передбачення властивостей іонних рідин під дією просторового обмеження стає дуже важливим завданням.

Незважаючи на важливе практичне значення і на неабиякий науковий інтерес до іонних плинів, питання впливу пористого середовища на фазову поведінку іонних рідин, до цього часу, не є ще достатньо вивчене. Що стосується теоретичних досліджень в цій області, то ситуація є ще більш складною. До недавньо-

го часу, не було отримано результатів навіть для найпростіших моделей іонного плин у неупорядкованій матриці. Як вже зазначалося вище, наявні теоретичні дослідження для іонних систем в матриці не включали в себе розгляд фазових переходів. Лише у випадку просторового обмеження, що представлялося у вигляді двох твердих стінок, були отримані фазові діаграми газ-рідина. Але навіть у цьому випадку, було розглянуто лише симетричний іонний плин із однаковими розмірами і валентностями іонів. Цей факт свідчить про складність даної проблеми. При чому, складною проблема опису фазової рівноваги іонних плинів є навіть без просторових обмежень, про що мова піде далі.

Теоретичні дослідження фазових переходів в системах із кулонівськими взаємодіями без просторового обмеження активно проводилися впродовж останніх декількох десятиліть. Хоча, розпочались вони майже сто років назад з роботи Дебая і Гюкеля. В цій роботі була запропонована проста модель іонного плин, для якої, на базі статистико-механічного опису, був розвинутий теоретичний підхід, що передбачав можливість виникнення в таких системах фазового переходу першого роду. Проте, ця теорія виявилась достатньо обмеженою і потребувала подальшого розвитку.

Інтерес до вивчення фазової поведінки іонних рідин і електролітів зріс із появою експериментальних досліджень у цьому напрямку. Зокрема, це стосувалося питання визначення класу універсальності фазового переходу в іонних плинах. Широка дискусія розгорнулася навколо цієї проблеми із появою роботи [83], в якій було спостережено якісно відмінну поведінку деяких іонних плинів у порівнянні із неіонними системами. Раніше, в експериментах для іонів натрію в рідкому аміаку, було зауважено [84], що в фазовій поведінці іонних плинів може бути присутній стрімкий кросовер між середньопольовою до ізінговою поведінкою поблизу критичної точки розчинення. Ці результати знайшли підтвердження згодом і в інших експериментальних роботах. Наприклад, для синтезованої “симетричної” органічної солі $N_{2226}B_{2226}$ у дифениловому ефірі було спостережено класичну критичну поведінку із $\beta \simeq 0.48$ в області $10^{-4} \geq \tau \geq 10^{-1}$ [85]. Неоднозначні експериментальні дані, приведені в оглядовій роботі Левелта Сенгерса і Гівена [86], що

вийшла у 1993 р., ще більше мотивували такого роду дослідження. В цій роботі було зазначено, що (на той час) зафіксовано існування трьох типів критичної поведінки іонних плинів, а саме: ізингоподібна, класична і поведінка кросоверного типу. Таким чином, з цієї роботи розпочалось ще більш активне вивчення фазових переходів в іонних плинах та їхньої критичної поведінки. В цьому напрямку працює багато експериментаторів, серед яких варто виділити групу Анісімова [87, 88] та німецькі групи Шроера, Вейнгартнера, Вієганда [89–91]. Підсумовуючи останні дані експериментальних досліджень, можна зробити висновок, що критична точка газ-рідина і рідина-рідина в іонних плинах належать до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. На жаль, експериментальних даних по критичній поведінці іонних рідин, що знаходяться в просторових обмеженнях, на сьогодні, немає.

Наявні експериментальні дані породили широке обговорення проблем фазової і критичної поведінки в іонних плинах, яке потребувало додаткового розуміння цих явищ. Цьому сприяли відповідні теоретичні дослідження. Суттєвого прогресу у розвитку теоретичного вивчення іонних плинів дали теорії, що враховують скінченних розмір іонів, які представляються у вигляді заряджених твердих куль певного діаметру. Таке базове модельне уявлення виявилось надзвичайно важливим для коректного опису іонних плинів та розчинів електролітів. Дана модель отримала назву примітивної моделі (ПМ). Або ж, коли іони є одного розміру і однакової валентності, то така модель називається обмеженою примітивною моделлю (ОПМ). Фазову поведінку саме в цих моделях буде розглядатися в даній дисертаційній роботі, тому нижче приведено короткий огляд теоретичних методів та результатів по вивченню моделей ОПМ і ПМ.

1.4.1. Обмежена примітивна модель іонної рідини (ОПМ)

Обмежена примітивна модель (ОПМ) є базовою для теоретичного вивчення іонних плинів. Модель ОПМ представляється у вигляді електронеутральної бінарної суміші заряджених твердих куль однакового діаметру, що знаходяться у

безструктурному діелектричному середовищі. Потенціал парної взаємодії в рамках цієї моделі є таким:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ (q_{\alpha}q_{\beta})/Dr, & r \geq \sigma \end{cases}, \quad q_i = \pm q, \quad (1.1)$$

де σ – це діаметр твердих куль, q_i – заряд іона сорту $\alpha, \beta = +, -$ (для ОПМ $q_+ = |q_-|$), а D є діелектричною сталою в системі. У більшості теоретичних досліджень іонні плинні розглядаються в рамках моделі ОПМ. Ця модель широко використовується для вивчення водних та органічних електролітів, розплавлених солей, а також іонних рідин при кімнатних температурах (RTIL). Не зважаючи на суттєву спрощеність цієї моделі, вона здатна якісно відображати термодинамічні властивості широкого класу електролітів, оскільки враховує ключові риси таких систем. Застосовність моделі ОПМ до опису іонних плиннів підтверджується також тим, що вона знаходить зв'язок із експериментом. Зокрема, експериментально показано, що розчини низькоплавких солей (1:1) в органічному розчиннику, який володіє малою діелектричною сталою, фазовий перехід рідина-рідина досить добре узгоджуються з даними для критичних параметрів ОПМ моделі [89].

Дослідження фазової поведінки в ОПМ моделі ведеться достатньо давно. Зокрема, існування критичної точки газ-рідина в ОПМ передбачено ще наприкінці 60-х років минулого століття [92]. Тоді, була отримана діаграма, яка схематично описувала область фазового переходу. В 1970 р., завдяки розрахункам, проведеним методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло (МК), було підтверджено існування критичної точки для цієї моделі. Проте, зважаючи на обмежені обчислювальні можливості, доступні на той час, моделювання проводилося на короткому часовому проміжку і для малої кількості частинок (32 частинки). Тому, такий результат все ще не можна було вважати достатньо надійним.

Значний розвиток обчислювальної техніки, що відбувся в 90-х роках минулого століття, простимулював дослідження плиннів методами комп'ютерного моделювання, які цього разу дозволили робити набагато кращі передбачення для опису фазової поведінки газ-рідина для ОПМ моделі. Для цього використовувалися різні модифікації методу МК. Усі виконані дослідження свідчили про існування фазо-

вого переходу газ-рідина у цій моделі, що отримувався при низьких температурах і густинах. При цьому, було зауважено, що крива співіснування газ-рідина має сильно асиметричну форму у порівнянні із відповідною кривою для простого плинну. Використання методу скінченнорозмірного скейлінгу в рамках методу МК у великому канонічному ансамблі дозволило досягти необхідної точності при розрахунку критичних показників і критичних параметрів. У різний час, ряд наукових груп отримали наступні результати для критичних параметрів із різною похибкою розрахунку [93]: $T_c^* = 0.0488 \pm 0.0002$, $\rho_c^* = 0.080 \pm 0.005$ [94], $T_c^* = 0.0492 \pm 0.0003$, $\rho_c^* = 0.062 \pm 0.005$ [95], $T_c^* = 0.0490 \pm 0.0003$, $\rho_c^* = 0.070 \pm 0.005$ [96]. Останні дані, доступні в літературі, є наступними: 1) $T_c^* = 0.05069$, $\rho_c^* = 0.0790$ (використовувалась “тонка” дискретизація і нова схема “неупередженої” скінченнорозмірної екстраполяції) [97]; 2) $T_c^* = 0.04917 \pm 0.00002$, $\rho_c^* = 0.080 \pm 0.005$ (метод скінченнорозмірного скейлінгу і гістограмне перенормуванням)[98]. При цьому, для приведення до безрозмірного вигляду величин критичних параметрів традиційно використовується така форма: для критичної температури – $T_c^* = k_B T_c D \sigma / q^2$ і для критичної густини – $\rho_c^* = \rho_c \sigma^3$. Аналізуючи приведені результати комп’ютерного моделювання, можна зауважити, що вони добре узгоджуються між собою. Таким чином, на сьогодні, надійними вважаються такі чисельні оцінки для критичних параметрів: $T_c^* \simeq 0.049$, $\rho_c^* \simeq 0.06 - 0.08$ [99].

За допомогою теорії, існування фазового переходу було остаточно підтверджено в моделі ОПМ, використовуючи відповідні наближення при розрахунку надлишкової вільної енергії Гельмгольца [100]. При цьому, було зауважено, що іонні системи зазнають фазового розшарування на однорідну фазу із малою густиною і малою кількістю іонів та на фазу із високою густиною, що збагачена іонами. Встановлено, що фазовий перехід типу газ-рідина в ОПМ відбувається при досить низьких значеннях температури та густини. Теоретичне передбачення в згаданій роботі давало такі значення критичних параметрів: $T^* \approx 0.085$ і $\rho_c^* \approx 0.01$.

Ключовим етапом у вивченні фазової поведінки стали 90-ті роки минуло століття. Саме тоді вдалося провести опис критичної точки газ-рідина для ОПМ

на якісному рівні, застосовуючи середньопольові теорії та підходи, які використовують методи інтегральних рівнянь [101] і теорію Дебая-Гюккеля (ДГ) [102]. В процесі теоретичних досліджень було виявлено необхідність врахування утворення іонних пар, так званих диполів Б'єрума, що виникають за рахунок кулонівської взаємодії між протилежно зарядженими іонами. Тому, подальший розвиток теоретичних підходів полягав у включенні до розгляду іонних систем, в яких присутня частка зв'язаних іонів і частка вільних (незв'язаних) іонів. Одна із таких теорій, що отримала назву Дебая-Гюккеля-Б'єрума (ДГБ), продемонструвала суттєве покращення значення критичної густини, проте критична температура, при цьому, залишилась такою ж, як в теорії ДГ. Фазова діаграма, отримана із теорії ДГБ, також мала недоліки. Її вигляд був нефізичної бананоподібної форми. У зв'язку з цим, було запропоновано удосконалення теорії ДГБ, яке отримало назву ДГБ-ДІ, і воно враховувало диполь-іонну взаємодію. Це дозволило поправити форму фазової діаграми, але при цьому трохи гіршим стало значення критичної густини [102]. Розрахунки для критичних параметрів ОПМ моделі, проведені за допомогою теорії ДГБ-ДІ, дали наступні значення: $T^* \approx 0.0574$ і $\rho_c^* \approx 0.0277$ [102]. В цій же роботі також було зроблено спробу опису твердокулькового вкладу іонів на рівні врахування виключеного об'єму, але він привів до кількісного погіршення значення критичної густини $\rho_c^* \approx 0.0259$.

Середньо-сферичне наближення (ССН) можна віднести до іншої групи теорій. В ньому, на рівні теорії збурень, твердокулковий вклад ОПМ частинок враховується таким чином, що, без кулонівської взаємодії, вирази переходять у звичайне наближення Перкуса-Євіка для твердокулькової системи [103]. В ССН вдалося отримати критичні значення параметрів $T_c^* \approx 0.079$ і $\rho_c^* \approx 0.014$ [101]. Очевидно, що ці значення є досить далекими від тих, що ми бачимо в комп'ютерному моделюванні, проте ССН дозволяє поступове його покращення, в тому числі враховувати ефекти зв'язування (асоціації) між протилежно зарядженими іонами, подібно до того, як це робилося в теорії ДГБ. Вперше розвинення наближення ССН, яке включало вклад від асоціативних ефектів між іонами, було запропоновано в роботі [104]. Слід відмітити, що такий підхід має відповідність із термодинамічною

теорією збурень Вертхайма [105, 106], що був розроблений раніше для, так званих, асоціативних рідин. В подальшому, таке розвинення ССН отримало назву асоціативного середньо-сферичного наближення (АССН) [107].

Вивчення фазової поведінки ОПМ плинів в наближенні АССН розпочалося із робіт [101, 108], в яких враховувалися ефекти б'єрумівського зв'язування. Також в цих роботах було проаналізовано інше, більш точне, означення асоціації, запропоноване раніше Ебелінгом і Гріго [109, 110]. Після цього з'явилися низка робіт, в яких використовувалась концепція АССН [111, 112]. Зокрема, в [112] було проведено розрахунок фазових діаграм газ-рідина для ОПМ плинину та визначено координати критичної точки. При цьому, розглядалося чотири різних визначення констант асоціації. Зауважено, що збільшення асоціації приводить до пониження критичної температури та зменшення критичної густини. Необхідно звернути увагу на те, що існує, в певній мірі, неоднозначність вибору константи асоціації. В різний час, дослідниками пропонувалися різні варіанти її розрахунку, які давали суттєво різні значення: $K_{OS} = 4K_{Fu} = 12K_{Eb}$ [109, 113, 114]. З іншого боку, показано, що чим більший рівень асоціації, тим краще узгодження із комп'ютерним моделюванням. При чому, найкраще узгодження отримувалося в границі повної асоціації – $T_c^* = 0.0574$ і $\rho_c^* = 0.0277$. Проте, припущення про повну асоціацію протилежно заряджених іонів не підтверджується даними комп'ютерного моделювання [115]. Показано, що крім зв'язаних (асоційованих) іонів, серед яких, крім димерів, утворюють також тетрамери та кластери вищих порядків, завжди є суттєва частка вільних іонів.

1.4.2. Асиметрична примітивна модель іонної рідини (ПМ)

Асиметрія взаємодій є характерною рисою реальних багатокомпонентних плинів. Її роль стає особливо важливою у випадку, коли такі системи містять заряджені частинки. Дослідження топологій фазових діаграм багатокомпонентних систем, що включають у себе іонні плинни (розчини електролітів, розплави солей, іонні рідини та колоїди), має, окрім значного фундаментального інтересу,

важливе практичне значення (нанотехнології, процеси каталізу, сепарації, тощо). Неоднорідності різного типу і різних просторових розмірів, що були спостережені в сучасних експериментах на іонних рідинах, системах заряджених глобулярних протеїнів чи колоїдних частинок, а також у комп'ютерному моделюванні, вказують на складну природу впорядкування в системах із кулонівськими взаємодіями, яка ще потребує детального теоретичного дослідження. Незважаючи на інтенсивні експериментальні і теоретичні дослідження впродовж двох десятиліть, природа критичної поведінки в кулонівських системах з домінуючими електростатичними взаємодіями ще не є до кінця зрозумілою. Крім того, залишалася не вирішеною проблема опису примітивної моделі плин у випадку, коли присутня одночасно, як зарядова, так розмірна асиметрія протилежно заряджених іонів.

Для теоретичного опису іонних плинів із асиметрією в розмірах і зарядах протилежно заряджених іонів використовується, так звана, примітивна модель (ПМ). Від моделі ОПМ її відрізняє те, що двокомпонентна суміш протилежно заряджених куль, цього разу, характеризується не одним, а двома діаметрами, які відповідають розмірам позитивно та негативно заряджених іонів, σ_+ і σ_- . Також, протилежно заряджені іони можуть мати різні за абсолютним значенням заряди $q_+ \neq |q_-|$. У такому випадку, треба мати на увазі, що числові густини катіонів і аніонів повинні підбиратися таким чином, щоб система в цілому залишалася електронейтральною. Таким чином, вираз для парного потенціалу взаємодії (1.1) для моделі ПМ передбачає, що кулонівська взаємодія визначається значеннями зарядів q_+ і q_- , або відносною валентністю $z = q_+/|q_-| \neq 1$, а адитивне твердокулькове відштовхування задається умовою $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$ та відношенням розмірів частинок $\lambda = \sigma_+/\sigma_- \neq 1$. При цьому, безрозмірні величини температури і густини, зазвичай, означаються як $T^* = k_B T D \sigma_\pm / z q_0^2$ і $\rho^* = \rho \sigma^3$ відповідно.

Дослідження фазових переходів в ПМ з асиметрією в розмірах і зарядах були розпочаті порівняно недавно. Результати, отримані методами комп'ютерного моделювання вказують на те, що критична температура (у безрозмірних одиницях) зменшується зі зменшенням асиметрії в розмірах і зарядах, в той час як критична густина (у безрозмірних одиницях) збільшується зі збільшенням зарядової

асиметрії і зменшується зі збільшенням асиметрії в розмірах іонів [93, 116–123].

Щодо теорії, то тут дослідники зіткнулися із серйозними труднощами. Порівняння критичних параметрів асиметричних моделей, розрахованих з комп'ютерного моделювання і теоретичними методами, виявило, що результати таких успішних теорій, як середньо-сферичне (ССН) і теорія ДГ не узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання [124, 125], оскільки не дають залежності від асиметрії заряду z . Інша теорія, яка відома під назвою симетрична теорія Пуассона-Больцмана, дозволяє отримати залежність критичної температури і критичної густини від z , проте ці залежності суперечать результатам комп'ютерного моделювання [126]. Модифіковане наближення Пуассона-Больцмана, яке, по суті, є покращенням симетричної теорії Пуассона-Больцмана, також дає неправильну залежність критичної температури від асиметрії зарядів [127]. Теоретико-польові підходи, якими вивчалася фазової поведінки ПМ [128, 129], не узгоджуються із комп'ютерним моделюванням навіть на якісному рівні.

Виняток становлять теорії, які враховують ефекти іонної асоціації [107, 108, 130, 131], а також теорії, що використовують функціональні методи [132–134]. Так, врахування явищ асоціації, яке робиться в теорії ДГБ, дозволяє суттєво покращити результати [107, 108, 130, 131]. На основі ДГБ-ДІ був розвинутий підхід під назвою ДГБ-КІ [130], який узагальнює попередню версію теорії ДГБ-ДІ, що була розроблена раніше для ОПМ плин, на випадок $z \neq 1$. Цей підхід полягає у припущенні існування в системі заряджених і нейтральних кластерів: димерів, тримерів і тетрамерів (в залежності від величини z), а також враховує взаємодію між кластерами і іонами. ДГБ-КІ дозволив отримати залежності критичної температури і критичної густини від z для $z = 2$ і $z = 3$, які якісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання. Слід зауважити, що теорія ДГБ-КІ є дуже чутливою до наближень, які використовуються для опису твердого відштовхування. Зокрема, використання наближення вільного об'єму для опису внеску від твердих сфер у вільній енергії погіршує кількісні оцінки критичної густини.

Неузгодження ССН із комп'ютерним моделюванням для розмірно асиметричного ПМ плин можна вирішити його розвиненням, що враховує асоціативні

ефекти. Як і для випадку ОПМ плин, наближення АССН дозволяє не лише суттєво покращити кількісні результати для критичних параметрів, але й отримати якісно вірну залежність критичної температури і густини. Для цього були розвинуті відповідні підходи, зокрема, в роботі [135] було отримано фазові діаграми ПМ плин, які доволі добре узгоджувалися із даними комп'ютерного моделювання. З іншого боку, питання врахування зарядової асиметрії залишилося відкритим.

Останнім часом, для вивчення фазової і критичної поведінки ПМ, почали розвиватися функціональні методи. Серед них варто згадати, теоретико-польовий підхід, що використовує перетворення Габбарда-Стратановича [128], та мезоскопічну польову теорію [136, 137]. Проте суттєвого реального успіху вдалося добитися лише в теорії, що використовує метод колективних змінних (КЗ) [93, 133, 134, 138]. Було показано, що теорія КЗ має низку переваг, які проявляються, зокрема, при вивченні більш складних моделей, оскільки, КЗ може застосовуватися для опису систем із довільними парними потенціалами, а також дозволяє виходити на наближення вищих порядків ніж гаусове.

1.4.3. Метод колективних змінних для моделі ПМ

Метод колективних змінних (КЗ), що був започаткований у 50-х роках минулого століття в роботах Д.М. Зубарєва і І.Р. Юхновського [139], виявився успішним при розгляді багатьох задач статистичної фізики. Пізніше, для дослідження фазових переходів газ-рідина у багатокомпонентних сумішах, було запропоновано узагальнення методу КЗ на випадок великого канонічного ансамблю. Близьче до наших днів, запропоновано формулювання методу КЗ з точки зору статистико-польової теорії. Зокрема, у роботі [133] було сформульовано теорію для загального випадку багатокомпонентного іонного плин.

В основі методу КЗ лежать концепція колективних координат, що властиві фізичній системі, яка розглядається, та інтегральна тотожність, що дозволяє отримати точне функціональне представлення для конфігураційної частини множника Больцмана. Для опису неперервних систем метод КЗ використовує ідею

системи відліку (СВ), яка є фундаментальною в теорії рідин [103]. За означенням, використання СВ передбачає розділення парного потенціалу міжчастинкової взаємодії на дві частини: короткосяжну та далекосяжну. Для випадку моделі ПМ в якості короткосяжної складової виступає твердокулькова взаємодія. Для системи із такою взаємодією результат для рівноважних властивостей об'ємних плинів є відомим. Далекосаяжна частина взаємодії, яка представляється кулонівським потенціалом, описується у фазовому просторі КЗ.

Формалізм, розроблений в роботі [133] для багатосортного іонного плину, було використано для опису двокомпонентної системи заряджених частинок, що представляла собою іонний плин в рамках моделі ПМ. Для такої системи було записано функціональний інтеграл для повної статистичної суми, в якому вклад від твердокулькової взаємодії входив через велику статистичну суму СВ. Велика статистична сума повної системи не може бути розрахована точно, а отже для її розгляду необхідний розвиток наближених підходів. Одним з таких підходів є побудова теорії збурень, що використовує кумулянтний розклад, де кумулянти мають прямий зв'язок із n -частинковими парціальними структурними факторами СВ. На основі кумулянтних розкладів, можна побудувати послідовну теорію збурень, використовуючи, наприклад ідеї петлевих, віріальних або ж групових розкладів.

Щоб розрахувати критичні параметри ПМ із зарядовою асиметрією був запропоновано підхід, який ґрунтується на більш точному визначенні хімічного потенціалу, спряженого до загальної густини в системі, яка є сильно флуктуючою величиною в околі критичної точки газ-рідина. Для цього було здійснено перехід від сортових хімічних потенціалів ν_α до їх лінійних комбінацій, а саме:

$$\nu_N = \frac{1}{1+z} (z\nu_1 + \nu_2), \quad \nu_Q = \frac{1}{q_0(1+z)} (\nu_1 - \nu_2), \quad (1.2)$$

де нові хімічні потенціали ν_N і ν_Q є спряженими, відповідно, до загальної густини і зарядової густини системи. На основі виразу для великої статистичної суми в гаусовому наближенні запропонована узгоджена процедура знаходження розв'язку рівнянь для хімічних потенціалів [138].

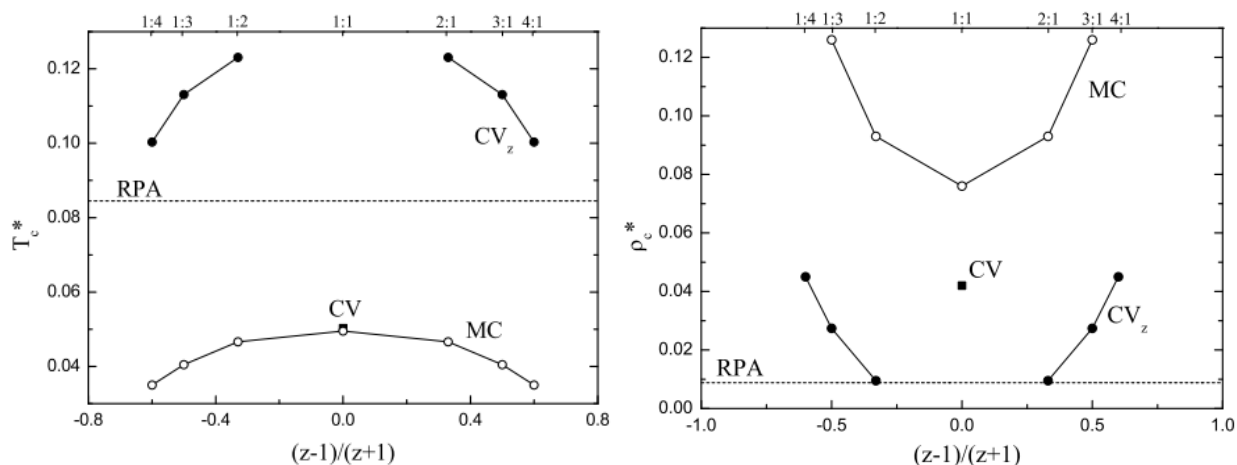


Рис. 1.2. Залежність критичної температури та густини від величини параметра зарядової асиметрії z ПМ [93, 134]. Чорними кружечками позначені результати, розраховані на основі ізотерм хімічних потенціалів отриманими в рамках методу КЗ [134]. Білі кружечки позначають результати, отримані методом МК ($z = 1$ [140], $z = 2-3$ [123], $z = 4$ [116]). Чорний квадрат – це результат для $z = 1$, отриманий в рамках методу КЗ [141].

Таким чином, з'явилась можливість, без використання додаткових припущень, зокрема про існування в системі асоціатів (кластерів), отримати залежність обох величин, критичної температури і критичної густини, від z , що якісно узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання, а саме [93]: критична температура зменшується, а критична густина різко зростає із підвищенням z (див. Рис. 1.2). Використання цього методу для знаходження критичних параметрів ОПМ (випадок $z = 1$) дозволило отримати значення $T_c^* = 0.050294$, і $\rho_c^* = 0.0420$, які на даний час найкраще кількісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання.

Підсумовуючи вище сказане, можна зробити висновок, що, на сьогодні, існує два найбільш перспективних підходи до вивчення фазової поведінки газ-рідина для іонних плинів – це теорія, розвинута на базі АССН, та метод колективних змінних (КЗ). Вони якнайкраще описують фазову поведінку асиметричних іонних плинів та дають можливість подальшого розвитку в напрямку розгляду складніших моделей, зокрема іонного плин у неупорядкованому пористому середовищі. Адже, обидва підходи ґрунтуються на побудові теорії збурень, в якій виділяється система відліку. При розгляді іонного плин у неупорядкованій матриці, системою відліку може виступати твердокульковий плин в твердокульковій матриці. Опис

такої системи відліку можна отримати, використовуючи відповідне розвинення теорії масштабної частинки, що представлено в одному із розділів дисертації. Також існує можливість застосування цих підходів до опису іонного плинну із явним врахуванням присутності розчинника, як це робилося раніше в роботах [142].

1.5. Плини із подвійним потенціалом Юкави

При вивченні просторово обмежених плиннів часто використовують, так звану, модель однієї пори із певною геометрією. Найпростішою з них є так звана щілиноподібна модель, яка представляє собою дві тверді стінки, між якими знаходиться досліджуваний плинн. Величезна кількість робіт присвячена теоретичному вивченню плиннів саме в такого роду обмеженнях різноманітно роду плиннів, починаючи від моделей твердокулькового плинну, плиннів із притягальними та асоціативними взаємодіями, закінчуючи нематичними та складними молекулярними рідинами (напр. лінійні та розгалужені полімери). Значна частина досліджень присвячена також іонним системам, та різного роду сумішам. При цьому найбільш поширеними методами для такого вивчення є метод функціоналу густини та теорії на базі методу інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке, які дозволяють передбачати з різною точністю структурні та термодинамічні властивості, адсорбцію плинну та ін. Також для простіших і складніших моделей можна знайти в літературі масу результатів комп'ютерного моделювання. Не зважаючи на те, все ще залишається багато питань, які не вияснені навіть для зовсім простих моделей. Зокрема, останнім часом виник інтерес до плиннів, частинки яких моделюються м'яким відштовхуванням. Комбінація м'якого відштовхувального потенціалу із різного роду притягальною взаємодією може приводити до нових явищ, які не проявляються в плинах частинок із твердим ядром. Існує низка моделей, якими представляють м'яке відштовхування між частинками, зокрема навіть є модель ультра-м'яких частинок із так званим гаусівським ядром [28, 143, 144]. Попри те, існує простіша модель, яка представляється подвійним потенціалом Юкави.

Системи точкових частинок, взаємодіючих між собою за допомогою двох

потенціалів Юкави, можна застосовувати для опису моделей молекул та колоїдів із м'яким відштовхуванням та певним притяганням. Моделі плинів із м'яким відштовхуванням останнім часом привертають увагу в контексті вивчення розчинів зіркових полімерів в доброму розчиннику. Наприклад, у випадку, коли розмір ядра зіркової молекули є досить мале у порівнянні із довжиною ланцюжків її променів, ефективна взаємодія між двома такими молекулами проявляє логарифмічну залежність на малих відстанях між їх центрами і має юкавівську форму на більших відстанях [145, 146]. Взагалі, застосовувати подвійний юкавівський потенціал можна до опису досить широкого спектру об'єктів м'якої речовини, таких як, наночастинки декоровані полімерними ланцюжками, дендримерні молекули, різного роду макромолекули, в тому числі білки, а також, так звані, мікрогелі.

Модель подвійного Юкави складається із суми двох потенціалів Юкави, де один з них є додатнім та описує відштовхувальну взаємодію, а другий – від'ємний і відповідає за притягання між частинками. Загалом, притягальну взаємодію між частинками можна представити у вигляді суми юкавівських потенціалів. Наприклад, потенціал Леннарда-Джонса може бути апроксимований комбінацією твердокулькового відштовхування та сумою двох юкавівських потенціалів [147, 148]. Крім того, юкавівський потенціал природньо виникає із лінеаризованого розв'язання рівняння Пуасона-Больцмана при описі кулонівських систем [149]. Твердокульковий подвійний юкавівський потенціал широко використовується при моделюванні систем заряджених колоїдів та глобулярних білків [150], що дозволяє пояснити появу додаткового максимуму при малих значеннях хвильового вектора в структурному факторі розчинів білку цитохрому С в області помірних концентрацій [151, 152], а також передбачати колективний коефіцієнт дифузії в розчинах бичачого сироваткового альбуміну [153]. Для опису явищ кластеризації в асоціативних плинах подвійний юкавівський потенціал береться із сильною короткодійною притягальною частиною [154]. Аналітична форма юкавівського потенціалу дозволяє відносно легко здійснювати теоретичний опис термодинамічних та структурних властивостей плинів. Для твердокулькових плинів із юкавівським притяганням, існують аналітичні розв'язки в звичайному середньо-сферичному набли-

женні [155] та в середньо-сферичному наближенні першого роду [156]. Більш точні результати, можуть бути отримані за допомогою методу самоузгоджених рівнянь Орнштейна-Церніке [157]. Аналітичне узагальнення результатів в середньо-сферичному наближенні та середньо-сферичному наближенні першого роду було отримане для випадку системи частинок із потенціалом твердих сфер поєднаним із довільною сумою потенціалів Юкави [157, 158].

Складніший випадок, коли м'які частинки є нематогенними, тобто взаємодія між ними може спричинювати їхнє орієнтаційне впорядкування. Моделювання нематогенних рідин передбачає наявність анізотропної частини у потенціалі міжчастинкової взаємодії. В роботах [159, 160], комбінуючи ізотропний відштовхувальний юкавівський потенціал із анізотропним притягальним юкавівським потенціалом представлено міжчастинкову взаємодію для модельного нематогенного плинну. Таку форму вперше було запропоновано Майєром і Заупе при вивченні нематичних рідин [161, 162]. Ця форма є доволі простою, тим не менше теоретичний опис її є складним, як і для будь-яких систем частинок з орієнтаційною взаємодією. Також задача ускладнюється у випадку наявності поверхні, із якою контактує нематогенний плин. Раніше такі задачі вивчалися теоретично, використовуючи теорію Онзагера [163], методом функціоналу густини [164] та методом інтегральних рівнянь [165, 166]. Проте, кожен із цих методів має суттєві недоліки. Так, теорія Онзагера (як і модель Онзагера), не описує далекосяжну орієнтаційну взаємодію, але у той же час відомо, що термотропні системи найкраще описуються моделлю Майєра-Заупе. Метод функціоналу густини вимагає спеціальне конструювання функціоналу для вирішення задачі та має проблеми із врахуванням далекосяжних кореляцій розподілу густини. В методі інтегральних рівнянь є суттєві труднощі правильного опису розподілу орієнтацій частинок оскільки це вимагає значних обчислювальних ресурсів.

Крім вище згаданих методів та підходів, останнім часом, суттєвого розвитку набув метод, розроблений на базі теоретико-польового підходу [167, 168]. Завдяки ньому став можливий опис плинів із парним потенціалом Юкави та подвійним потенціалом Юкави в об'ємі та біля твердої стінки. Перевагою теоретико-польового

підходу є можливість його покращення шляхом врахування флуктуацій різних порядків. Зокрема, нещодавно, для подвійного потенціалу Юкави було запропоноване наближення, яке враховує флуктуації другого порядку і є еквівалентним гаусовому наближенню [168, 169]. Також даний підхід був узагальнений на випадок плин у парної взаємодії у вигляді, що містить одночасно доданки м'якого юкавівського відштовхування та юкавівського притягання, модифікованого орієнтаційно-залежним множником типу Майєра-Заупе [160, 170]. Таким чином, з'явилася ще одна можливість опису нематогенних плинів в об'ємі і біля твердої стінки. Зважаючи на перспективність розробленої теорії, її застосування до згаданих плинів вимагає детальнішої уваги. Адже, не було встановлено, наскільки ця теорія добре узгоджується із даними комп'ютерним моделюванням, оскільки такі розрахунки раніше не проводилися. Цікавим є те, наскільки покращує результати врахування флуктуаційних внесків в теоретико-польовому підході. Також особливий інтерес представляють самі плинні, які, поряд із притягальною міжчастинковою взаємодією, володіють доволі м'яким відштовхуванням. Розуміння поведінки таких плинів в просторових обмеженнях є недостатнім, в тому числі, їхні структурні властивості вивчені не в повній мірі. Те саме стосується нематичних плинів типу Майєра-Заупе із м'яким відштовхуванням, для яких не робилося порівняння із комп'ютерним моделюванням навіть на рівні наближення середнього поля.

1.5.1. Теоретико-польовий опис

Розкриємо деякі деталі теоретико-польового підходу. У рамках даного формалізму [167–169] гамільтоніан класичної системи є функціоналом поля густини $\rho(r)$ і записується у вигляді суми ентропійного та енергетичного доданків

$$\begin{aligned} \beta H[\rho(r)] = & \int \rho(r) (\ln [\rho(r)\Lambda_T^3] - 1) dr \\ & + \frac{\beta}{2} \int \nu(r_1, r_2) [\rho(r_1)\rho(r_2) - \rho(r_1)\delta(r_1 - r_2)] dr_1 dr_2, \end{aligned} \quad (1.3)$$

де $\delta(r)$ – дельта-функція Дірака, Λ_T – довжина хвилі де Бройля. Вільна енергія системи знаходиться, як логарифм статистичної суми

$$\beta F = -\ln \int D\rho(r) \exp\{-\beta H[\rho(r)]\}. \quad (1.4)$$

Найпростішим наближенням для вільної енергії є наближення перевалу для функціонального інтегралу (1.4), що з фізичної точки зору відповідає наближенню середнього поля (НСП). Таким чином, НСП задовільняє умові

$$\left. \frac{\delta \beta H}{\delta \rho} \right|_{\rho^{MFA}(r)} = \lambda, \quad (1.5)$$

де λ – множник Лагранжа, індекс “MFA” позначає значення відповідної величини в рамках НСП.

Для врахування флуктуацій гамільтоніан розкладається в ряд навколо поля $\rho^{MFA}(r)$ у вигляді $\rho(r) = \rho^{MFA}(r) + \delta\rho(r)$. Обмежившись гаусівськими флуктуаціями, цей розклад приводить до виразу гамільтоніану у наступному вигляді

$$\beta H[\rho] = \beta H[\rho^{MFA}] + \frac{1}{2} \int \delta\rho(r_1) \delta\rho(r_2) \left. \frac{\delta^2 \beta H}{\delta(\delta\rho(r_1)) \delta(\delta\rho(r_2))} \right|_{\rho^{MFA}} dr_1 dr_2, \quad (1.6)$$

де перший доданок відповідає вкладу від НСП, а другий – від флуктуацій.

1.5.2. Наближення середнього поля

Розглянемо модель плинну із подвійним потенціалом Юкави:

$$v(r_{12}) = \frac{A_1}{r_{12}} \exp(-\alpha_1 r_{12}) + \frac{A_2}{r_{12}} \exp(-\alpha_2 r_{12}) \quad (1.7)$$

де A_1, A_2 – амплітуди взаємодії і α_1, α_2 – обернені радіуси дії потенціалу. Тоді умова для НСП (1.5) приводить до рівняння

$$\ln \frac{\rho(r_1)}{\rho_b} + V_1(r_1) + V_2(r_1) = \lambda, \quad (1.8)$$

де потенціали $V_i(r_1)$ означені як

$$V_i(r_1) = \beta \int \rho(r_2) \frac{A_i}{r_{12}} \exp(-\alpha_i r_{12}) dr_2, \quad i = 1, 2. \quad (1.9)$$

Покладемо, що

$$\lambda \equiv V_{1b} + V_{2b}, \quad (1.10)$$

де V_{ib} – значення потенціалів $V_i(r_1)$ в об'ємі:

$$V_{1i} = \frac{\varkappa_i^2}{\alpha_i^2} \quad (1.11)$$

і $\varkappa_i^2 = 4\pi\rho\beta A_i$. Градієнт рівняння (1.8) приводить до

$$\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)} - E_1(r) - E_2(r) = 0, \quad (1.12)$$

де можна означити величини, які є еквівалентами електричного поля:

$$E_1(r_1) \equiv -\nabla V_1(r_1), \quad E_2(r_1) \equiv -\nabla V_2(r_1). \quad (1.13)$$

Діючи лапласіаном на потенціали $V_i(r_1)$, отримуємо

$$(\Delta - \alpha_1^2) V_1(r) = -4\pi\beta A_1\rho(r), \quad (\Delta - \alpha_2^2) V_2(r) = -4\pi\beta A_2\rho(r). \quad (1.14)$$

Підставляючи вирази (1.14) у (1.12) і використовуючи трансляційну інваріантність системи у паралельному до поверхні напрямі, отримуємо рівність

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{\rho(z)}{\rho_b} + \frac{\alpha_1^2}{2\varkappa_1^2} [V_1(z)]^2 - \frac{1}{2\varkappa_1^2} E_1^2(z) + \frac{\alpha_2^2}{2\varkappa_2^2} [V_2(z)]^2 - \frac{1}{2\varkappa_2^2} E_2^2(z) \right] = 0. \quad (1.15)$$

В об'ємній фазі $\rho(z) \rightarrow \rho_b$, $E_i(z) \rightarrow 0$, $V_i(z) \rightarrow V_{ib}$. З рівняння (1.15) випливає, що величина в квадратних дужках є константою і її значення далеко від поверхні рівне

$$1 + \frac{\varkappa_1^2}{2\alpha_1^2} + \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^2}. \quad (1.16)$$

Ця величина рівна безрозмірному тиску $\beta P/\rho_b$ в рамках НСП:

$$\beta P = \rho_b \left(1 + \frac{\varkappa_1^2}{2\alpha_1^2} + \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^2} \right). \quad (1.17)$$

Вираз (1.17) відповідає НСП, тобто Ван дер Ваальсівському внеску. За межами системи, де немає частинок, отримуємо ще один інваріант

$\alpha_1^2 V_1^2(z)/2\kappa_1^2 - E_1^2(z)/2\kappa_1^2 + \alpha_2^2 V_2^2(z)/2\kappa_2^2 - E_2^2(z)/2\kappa_2^2$, значення якого рівне нулеві далеко від поверхні а, отже, і на самій поверхні. З неперервності потенціалу та його похідної впливає справедливість цієї рівності і на поверхні всередині системи $z = 0_+$:

$$\begin{aligned} \frac{\rho(0_+)}{\rho_b} + \frac{\alpha_1^2}{2\kappa_1^2} [V_1(0_+)]^2 - \frac{1}{2\kappa_1^2} E_1^2(0_+) \\ + \frac{\alpha_2^2}{2\kappa_2^2} [V_2(0_+)]^2 - \frac{1}{2\kappa_2^2} E_2^2(0_+) = \frac{\rho(0_+)}{\rho_b}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Оскільки ця величина є константою, ми бачимо, що в рамках НСП для досліджуваної системи виконується контактна теорема: $\beta P = \rho(0_+)$.

З виразів (1.12)–(1.14) отримуємо систему п'яти диференціальних рівнянь з п'ятьма невідомими функціями $\rho(z)$, $E_1(z)$, $E_2(z)$, $V_1(z)$, $V_2(z)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(z)}{\partial z} &= \rho(z) [E_1(z) + E_2(z)], \\ \frac{\partial V_1(z)}{\partial z} &= -E_1(z), \\ \frac{\partial V_2(z)}{\partial z} &= -E_2(z), \\ \frac{\partial E_1(z)}{\partial z} &= -\alpha_1^2 V_1(z) + \frac{\kappa_1^2}{\rho_b} \rho(z), \\ \frac{\partial E_2(z)}{\partial z} &= -\alpha_2^2 V_2(z) + \frac{\kappa_2^2}{\rho_b} \rho(z). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Ці співвідношення є диференціальними рівняннями першого порядку. З першого рівняння системи (1.19) випливає рівність

$$\rho(z) = \rho_b \exp(-[V_1(z) - V_{1b}] - [V_2(z) - V_{2b}]) . \quad (1.20)$$

Таке рівняння розв'язується чисельно методом прямих ітерацій. З іншого боку, рівняння (1.20) можна розв'язати аналітично у лінеаризованому наближенні, використовуючи контактну теорему як граничну умову. Відповідним розв'язком є наступний вираз:

$$\frac{\rho^L(z)}{\rho_b} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\lambda_1^2 - \alpha_2^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left(-\frac{\kappa_1^2}{\alpha_1^2} + \frac{\lambda_2^2 - \alpha_2^2 - \kappa_2^2}{\alpha_2^2} \right) e^{-\lambda_1 z}$$

$$- \frac{1}{2} \frac{(\lambda_2^2 - \alpha_2^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left(\frac{\kappa_1^2}{\alpha_1^2} - \frac{\lambda_1^2 - \alpha_2^2 - \kappa_2^2}{\alpha_2^2} \right) e^{-\lambda_2 z}, \quad (1.21)$$

де

$$\lambda_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left(\kappa_1^2 + \alpha_1^2 + \kappa_2^2 + \alpha_2^2 \pm \sqrt{(\kappa_1^2 + \alpha_1^2 - \kappa_2^2 - \alpha_2^2)^2 + 4\kappa_1^2 \kappa_2^2} \right). \quad (1.22)$$

1.5.3. Гаусове наближення

Розвинення гамільтоніану в рамках гаусового наближення приводить до виразу (1.6). Перший доданок є функціоналом гамільтоніану (1.3) для середньопольової густини. Квадратичний доданок рівний

$$\beta H_2[\rho] = \frac{1}{2} \int \delta\rho(r_1) \delta\rho(r_2) \left[\frac{\delta(r_1 - r_2)}{\rho^{MFA}(r_1)} + \beta\nu(r_{12}) \right] dr_1 dr_2. \quad (1.23)$$

Завдяки трансляційній інваріантності системи у паралельних до поверхні напрямках, флуктуації густини можна записати наступним чином:

$$\delta\rho(r) = \sum_K \delta\rho_K(z) e^{iKR}, \quad (1.24)$$

де R – паралельна до поверхні складова радіус-вектора, K – паралельна до поверхні складова хвильового вектора. У цьому базисі вираз для квадратичного доданку гамільтоніану рівний

$$\begin{aligned} \beta H_2[\rho] &= \frac{S}{2} \sum_K \int dz_1 \int dz_2 \delta\rho_K(z_1) \delta\rho_{-K}(z_2) \\ &\times \left[\frac{\delta(z_1 - z_2)}{\rho^{MFA}(z_1)} + \beta\nu(K, |z_1 - z_2|) \right], \end{aligned} \quad (1.25)$$

де S – площа поверхні і $\nu(K, |z_1 - z_2|) = \int dR_{12} \nu(r_{12}) \exp(-iKR_{12})$.

Кореляційна функція

Вираз для парної кореляційної функції (ПКФ) $h(r_1, r_2)$ рівний [103]

$$h(r_1, r_2) \langle \rho(r_1) \rangle \langle \rho(r_2) \rangle = \langle \delta\rho(r_1) \delta\rho(r_2) \rangle - \delta(r_1 - r_2) \langle \rho(r_1) \rangle. \quad (1.26)$$

З огляду на просторову неоднорідність досліджуваної системи, введемо також односторонні парні кореляційні функції $h_{\pm}(R_{12}, z_1, z_2)$ такі, що

$$\begin{aligned} h(R_{12}, z_1, z_2) &= h_+(R_{12}, z_1, z_2) - h_-(R_{12}, z_1, z_2), \\ h_+(R_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} h(R_{12}, z_1, z_2), & z_1 > 0, \\ 0, & z_1 < 0, \end{cases} \\ h_-(R_{12}, z_1, z_2) &= \begin{cases} 0, & z_1 > 0, \\ -h(R_{12}, z_1, z_2), & z_1 < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (1.27)$$

У K - просторі рівність (1.26) має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{1}{S} [\rho^{MFA}(z_1) \rho^{MFA}(z_2) h(K, z_1 z_2) + \rho^{MFA}(z_1) \delta(z_1 - z_2)] \\ = \langle \delta \rho_K(z_1) \delta \rho_{-K}(z_2) \rangle, \end{aligned} \quad (1.28)$$

де

$$h(K, z_1 z_2) = \int dR_{12} h(R_{12}, z_1, z_2) \exp(iK R_{12}). \quad (1.29)$$

Права частина рівняння (1.28) зводиться до знаходження оберненої матриці гамільтоніану $\beta H_2^{-1} [\rho_K(z)] / 2$:

$$\begin{aligned} \langle \delta \rho_K(z_1) \delta \rho_{-K}(z_2) \rangle &= \frac{\int D(\delta \rho_K(z)) \delta \rho_K(z_1) \delta \rho_{-K}(z_2) \exp(-\beta H_2[\rho_K(z)])}{\int D(\delta \rho_K(z)) \exp(-\beta H_2[\rho_K(z)])} \\ &= \frac{1}{2} \beta H_2^{-1} [\rho_K(z)]. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Оскільки добуток середньої та правої частин рівняння (1.29) дає одиничну матрицю, маємо

$$\begin{aligned} \int dz_3 \quad ([\rho^{MFA}(z_1) \rho^{MFA}(z_3) h(K, z_1 z_3) + \rho^{MFA}(z_1) \delta(z_1 - z_3)] \\ \times \left[\frac{\delta(z_3 - z_2)}{\rho^{MFA}(z_3)} + \beta \nu(K, |z_3 - z_2|) \right]) = \delta(z_1 - z_2), \end{aligned} \quad (1.31)$$

або

$$h(K, z_1, z_2) + \int dz_3 \rho^{MFA}(z_3) h(K, z_1, z_3) \beta \nu(K, |z_3 - z_2|) = -\beta \nu(K, |z_1 - z_2|). \quad (1.32)$$

Рівняння (1.31) є рівнянням типу згортки. Його можна звести до так званої задачі Рімана [171], якщо припустити, що профіль густини (ПГ) має форму стрибкоподібної функції. У цьому наближенні $\rho^{MFA}(z) = 0$ при $z < 0$ і $\rho^{MFA}(z) = \rho_b$

при $z > 0$. Використовуючи запропоновану у [171] техніку, нами було розв'язано цю задачу і отримано явний аналітичний вираз для кореляційної функції досліджуваної моделі. Деталі проміжних розрахунків викладено у праці [169]. Нижче наводимо остаточний результат, де вираз для $h(r_1, r_2)$ представлено, як суму однорідної об'ємної $h_+^b(r_{12})$ та неоднорідної просторової $h_+^{inh}(r_{12}, z_1, z_2)$ складових:

$$h_+(r_{12}, z_1, z_2) = h_+^b(r_{12}) + h_+^{inh}(r_{12}, z_1, z_2), \quad (1.33)$$

де

$$\begin{aligned} h_+^b(r_{12}) = & \beta \frac{A_1(\lambda_2^2 - \alpha_2^2) + A_2(\lambda_2^2 - \alpha_1^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \frac{e^{-\lambda_2 r_{12}}}{r_{12}} \\ & - \beta \frac{A_1(\lambda_1^2 - \alpha_2^2) + A_2(\lambda_1^2 - \alpha_1^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \frac{e^{-\lambda_1 r_{12}}}{r_{12}}, \end{aligned} \quad (1.34)$$

$$\begin{aligned} h_+^{inh}(r_{12}, z_1, z_2) = & -\beta \int_0^\infty 2K J_0(K R_{12}) dK \left\{ \frac{A_1(\lambda_2^2 - \alpha_2^2) + A_2(\lambda_2^2 - \alpha_1^2)}{2\lambda_2(K)(\lambda_1(K) - \lambda_2(K))^2} \right. \\ & \times \frac{(\lambda_2(K) - \alpha_1(K))(\lambda_2(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_2(K) + \alpha_1(K))(\lambda_2(K) + \alpha_2(K))} e^{-\lambda_2(K)(z_1+z_2)} \\ & - \frac{A_1(\lambda_1^2 - \alpha_2^2) + A_2(\lambda_1^2 - \alpha_1^2)}{(\lambda_1(K) + \lambda_2(K))(\lambda_1(K) - \lambda_2(K))^2} \\ & \times \frac{(\lambda_2(K) - \alpha_1(K))(\lambda_2(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_1(K) + \alpha_1(K))(\lambda_1(K) + \alpha_2(K))} e^{-\lambda_2(K)z_1 - \lambda_1(K)z_2} \\ & - \frac{A_1(\lambda_2^2 - \alpha_2^2) + A_2(\lambda_2^2 - \alpha_1^2)}{(\lambda_1(K) + \lambda_2(K))(\lambda_1(K) - \lambda_2(K))^2} \\ & \times \frac{(\lambda_1(K) - \alpha_1(K))(\lambda_1(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_2(K) + \alpha_1(K))(\lambda_2(K) + \alpha_2(K))} e^{-\lambda_1(K)z_1 - \lambda_2(K)z_2} \\ & + \frac{A_1(\lambda_1^2 - \alpha_2^2) + A_2(\lambda_1^2 - \alpha_1^2)}{2\lambda_1(K)(\lambda_1(K) - \lambda_2(K))^2} \\ & \left. \times \frac{(\lambda_1(K) - \alpha_1(K))(\lambda_1(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_1(K) + \alpha_1(K))(\lambda_1(K) + \alpha_2(K))} e^{-\lambda_1(K)(z_1+z_2)} \right\}, \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\alpha_i(K) = \sqrt{\alpha_i^2 + K^2}; \quad \lambda_i(K) = \sqrt{\lambda_i^2 + K^2}, \quad (1.36)$$

а $J_0(K R_{12})$ – функція Бесселя першого роду. Як видно з виразу (1.35), λ_1 і λ_2 відіграють роль параметрів, які характеризують екранування відповідно відштов-

хувальної та притягувальної взаємодій.

Профіль густини

У гаусовому наближенні неоднорідний ПГ можна записати у вигляді суми середньо-польового $\rho^{MFA}(z)$ та квадратичного флуктуаційного $\rho^{fluct}(z)$ доданків

$$\rho(z) = \rho^{MFA}(z) + \rho^{fluct}(z). \quad (1.37)$$

В теорії поля внесок квадратичних флуктуацій у ПГ відповідає одночастинковій незвідній діаграмі і рівний

$$\frac{\rho^{fluct}(z_1)}{\rho_b} = \frac{1}{2} \left[h_+(R, z_1, z_2) - h_+^b(R, z_1, z_2) \right] \Big|_{\substack{z_2 \rightarrow z_1, \\ R \rightarrow 0}}, \quad (1.38)$$

де для розрахунку неоднорідного профілю ми відняли однорідну об'ємну частину.

В результаті, отримуємо наступний вираз

$$\begin{aligned} \frac{\rho^{fluct}(z_1)}{\rho_b} = & -\frac{1}{8\pi\rho_b} \int_0^\infty K dK \left\{ \frac{\varkappa_1^2(\lambda_1^2 - \alpha_2^2) + \varkappa_2^2(\lambda_1^2 - \alpha_1^2)}{\lambda_1(K)(\lambda_2(K) - \lambda_1(K))^2} \times \right. \\ & \frac{(\lambda_1(K) - \alpha_1(K))(\lambda_1(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_1(K) + \alpha_1(K))(\lambda_1(K) + \alpha_2(K))} e^{-2\lambda_1(K)z_1} \\ & - 2 \left[\frac{\varkappa_1^2(\lambda_2^2 - \alpha_2^2) + \varkappa_2^2(\lambda_2^2 - \alpha_1^2)}{(\lambda_2(K) + \lambda_1(K))(\lambda_2(K) - \lambda_1(K))^2} \times \right. \\ & \frac{(\lambda_1(K) - \alpha_1(K))(\lambda_1(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_2(K) + \alpha_1(K))(\lambda_2(K) + \alpha_2(K))} \\ & + \frac{\varkappa_1^2(\lambda_1^2 - \alpha_2^2) + \varkappa_2^2(\lambda_1^2 - \alpha_1^2)}{(\lambda_2(K) + \lambda_1(K))(\lambda_2(K) - \lambda_1(K))^2} \times \\ & \left. \left. \frac{(\lambda_2(K) - \alpha_1(K))(\lambda_2(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_1(K) + \alpha_1(K))(\lambda_1(K) + \alpha_2(K))} \right] e^{-[\lambda_1(K) + \lambda_2(K)]z_1} \right. \\ & \left. + \frac{\varkappa_1^2(\lambda_2^2 - \alpha_2^2) + \varkappa_2^2(\lambda_2^2 - \alpha_1^2)}{\lambda_2(K)(\lambda_2(K) - \lambda_1(K))^2} \times \right. \\ & \left. \frac{(\lambda_2(K) - \alpha_1(K))(\lambda_2(K) - \alpha_2(K))}{(\lambda_2(K) + \alpha_1(K))(\lambda_2(K) + \alpha_2(K))} e^{-2\lambda_2(K)z_1} \right\}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Покажемо, що при врахуванні флуктуацій виконується контактна теорема. Поклавши $z_1 = 0$ у виразі (1.39), отримуємо контактне значення густини

$$\begin{aligned} \rho^{fluct}(0_+) = & \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty K dK \left\{ \alpha_1(K) + \alpha_2(K) - \frac{1}{2} [\lambda_1(K) + \lambda_2(K)] \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{[\alpha_1^2(K) + \lambda_1(K)\lambda_2(K)] [\alpha_2^2(K) + \lambda_1(K)\lambda_2(K)]}{\lambda_1(K)\lambda_2(K) [\lambda_1(K) + \lambda_2(K)]} \right\} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Тепер розрахуємо флуктуаційну частину тиску перейшовши до циліндричної системи координат:

$$\begin{aligned} \beta P^{fluct} = & \frac{\rho_b^2}{12\pi^2} \int_0^\infty k^3 dk \frac{\nu(k)}{[1 + \rho\nu(k)]^2} \frac{d\nu(k)}{dk} \\ = & -\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty K dK \int_{-\infty}^\infty \mu^2 d\mu \frac{[\varkappa_1^2(\mu^2 + \alpha_2^2(K)) + \varkappa_2^2(\mu^2 + \alpha_1^2(K))]}{[\mu^2 + \lambda_1^2(K)]^2 [\mu^2 + \lambda_2^2(K)]^2} \\ & \times \frac{[\varkappa_1^2(\mu^2 + \alpha_2^2(K))^2 + \varkappa_2^2(\mu^2 + \alpha_1^2(K))^2]}{[\mu^2 + \alpha_1^2(K)] [\mu^2 + \alpha_2^2(K)]}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Після інтегрування по μ знаходимо вираз

$$\begin{aligned} \beta P^{fluct} = & \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty K dK \left\{ \alpha_1(K) + \alpha_2(K) - \frac{1}{2} [\lambda_1(K) + \lambda_2(K)] \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{[\alpha_1^2(K) + \lambda_1(K)\lambda_2(K)] [\alpha_2^2(K) + \lambda_1(K)\lambda_2(K)]}{\lambda_1(K)\lambda_2(K) [\lambda_1(K) + \lambda_2(K)]} \right\}, \end{aligned} \quad (1.42)$$

який повністю збігається з виразом (1.40). Таким чином ми показали вірність контактної теореми (КТ) для флуктуаційної складової ПГ.

Коефіцієнт адсорбції

Розрахуємо коефіцієнт адсорбції (КА), який визначається рівністю

$$\Gamma = \int_0^\infty dz [\rho(z) - \rho_b] = \Gamma_{MFA} + \Gamma_{fluct} \quad (1.43)$$

в рамках двох наближень. Точний вклад від НСП можна визначити лише чисельно. З лінеаризованого рівняння (1.21) маємо

$$\begin{aligned} \Gamma_{MFA}^L = & - \frac{\rho_b}{2\lambda_1} \frac{(\lambda_1^2 - \alpha_2^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left(-\frac{\kappa_1^2}{\alpha_1^2} + \frac{\lambda_2^2 - \alpha_2^2 - \kappa_2^2}{\alpha_2^2} \right) \\ & - \frac{\rho_b}{2\lambda_2} \frac{(\lambda_2^2 - \alpha_2^2)}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left(\frac{\kappa_1^2}{\alpha_1^2} - \frac{\lambda_1^2 - \alpha_2^2 - \kappa_2^2}{\alpha_2^2} \right). \end{aligned} \quad (1.44)$$

Флуктуаційна частина КА зводиться до наступного аналітичного виразу

$$\begin{aligned} \Gamma_{fluct} = & \frac{1}{32\pi} (\lambda_1 + \lambda_2)^2 + \frac{1}{32\pi} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) - \frac{1}{16\pi} \frac{(\lambda_2\lambda_1 + \alpha_2^2)(\lambda_2\lambda_1 + \alpha_1^2)}{(\lambda_1 + \lambda_2)^2} \\ & + \frac{1}{16\pi} \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)(\lambda_2\lambda_1 + \alpha_2\alpha_1)}{\lambda_1 + \lambda_2} + \frac{1}{16\pi} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - \alpha_1^2 - \alpha_2^2) \ln \left[\frac{(\lambda_2 + \alpha_1)(\lambda_2 + \alpha_2)}{2\lambda_2(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \\ & + \frac{1}{16\pi} \frac{(\lambda_1^2 - \alpha_1^2)(\lambda_1^2 - \alpha_2^2)}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2} \ln \left[\frac{\lambda_1(\lambda_2 + \alpha_1)(\lambda_2 + \alpha_2)}{\lambda_2(\lambda_1 + \alpha_1)(\lambda_1 + \alpha_2)} \right] - \frac{1}{16\pi} (\lambda_1 + \lambda_2)(\alpha_1 + \alpha_2). \end{aligned} \quad (1.45)$$

На відміну від середньо-польового внеску, флуктуаційний вклад Γ_{fluct} завжди від'ємний. Тому, в тій області параметрів, де Γ_{MFA} є від'ємним, сумарне значення КА теж є від'ємним. Таким чином, більш цікавою є та область параметрів, у якій Γ_{MFA} є додатнім. У цьому випадку має місце конкуренція між внесками від НСП та від флуктуацій.

1.6. Плини в порі із стінками, що функціоналізовані наноструктурованими полімерними щітками

Впродовж останнього часу, вивчення полімерних плівок на поверхнях твердих матеріалів викликає стрімко зростаючий інтерес в галузях фізики, хімії та матеріалознавства. Причиною цьому є поява великої кількості нових даних щодо термодинаміки та кінетики в системах молекул як з короткосяжною, так і з далекосяжною взаємодіями, в тому числі із взаємодіями на фазових границях, впливу потоків та явищ пов'язаних із нестабільністю в такого роду системах [172–178]. Крім того, тонкі плівки широко використовуються в промисловості в якості покриття і мастил, вони стали невід'ємною частиною розробки сучасних високоте-

хнологічних процесів в оптоелектроніці, біотехнології, нанолітографії, у виробництві новітніх сенсорів та пускових механізмів [179–183]. Більшість із цих процесів використовують здатність полімерних плівок формувати на поверхні структури різної морфології, розміри якої вимірюються від десяти до сотень нанометрів.

Окремий інтерес представляють полімерні плівки, в яких полімери є причеплені одним із своїх кінців їх поверхнею і формують, так звану, полімерну щітку. Такі щітки можуть не лише покривати всю поверхню зразка, але в певний спосіб наноситись так, щоб формувати на поверхні задані патерни. За рахунок такої модифікації з'являються шляхи контрольованої зміни фізико-хімічних властивостей поверхні, що, в свою чергу, знаходить застосування у технологічних процесах пов'язаних із проблемами змочування, адгезії, стабілізації колоїдів, біосумісності та ін. [173, 184–187]. Крім того, хімічно зв'язані до поверхні полімерні щітки широко використовуються в якості стаціонарних фаз в хроматографії [188–190]. Існує низка досліджень рівноважних властивостей поверхонь покритих полімерними щітками, в тому числі і тими, що знаходяться на контакті із плинами, які проводилися із використанням теоретичних підходів. Серед них варто виділити такі теорії, як теорії скейлінгу [174, 191, 192], класична теорія самоузгодженого поля [193–195], середньо-польові теорії [196, 197], теорії на базі методу функціоналу густини [3, 198–201], ну і звісно ж — комп'ютерне моделювання, як на молекулярному [3, 201–213], так і на мезоскопічному рівні. Опис на мезоскопічному рівні відбувався в основному за допомогою методу дисипативної динаміки (ДД) [214–227]. ДД – це метод мезоскопічного комп'ютерного моделювання, в якому частинки використовуються не для представлення окремих атомів чи молекул, а для опису руху груп молекул або великих сегментів полімерів чи макромолекул. В такому випадку частинка в ДД може уявлятися як свого роду молекулярний пакет.

Одним із перших досліджень, проведених для полімерних щіток за допомогою ДД, є робота Гібсона та ін. [215], в якій вивчалася адсорбція колоїдних частинок на поверхню модифіковану причепленими до неї полімерами. Отримані результати були у доброму узгодженні із теоретичними передбаченнями, а саме, було продемонстровано, що адсорбція колоїдних частинок зменшувалася, якщо

розміри полімерів або/і густина полімерної щітки збільшувались. Крім того, адсорбція також була меншою у добре розчинному полімері. Малфрейт і Тілдеслі [217] використовували ДД для опису щіток розгалужених полімерів в щілиноподібній порі, де цими щітками були модифіковані обидві стінки. При цьому, пора була заповнена добрим розчинником. Отримані профілі густини в напрямку перпендикулярному до стінок пор мали параболічну форму. Дифузія частинок розчинника вздовж пори була суттєво більшою посередині пори ніж в області, яку займала полімерна щітка, оскільки молекули розчинника захоплювались заплутаними ланцюжками полімерів. В роботі Гужона, Малфрейта і Тілдеслі [218, 219] метод ДД був розвинутий для опису згаданої системи у великому канонічному ансамблі.

Вейманс і Сміт [220] застосували ДД для моделювання постійного та осцилюючого зсувного потоку між двома плоскими стінками модифікованими полімерними щітками. В роботі Пасторіно та ін. [221, 228, 229] (Рис. 1.3) було розглянуто розплав коротких полімерних молекул між двома модифікованими поверхнями при рівноважних умовах та в процесі зсуву. При цьому щітки складалися із таких же полімерів, що і розчинник. Було досліджено взаємне замикання розплаву і щітки, проаналізовано вектор орієнтації зв'язків вздовж полімерів, радіус гірації та векторну відстань між кінцями полімерів, а у нерівноважному випадку – отримано ще й профілі швидкості. В іншій роботі Пасторіно та ін. [222] застосовано гібсівський критерій знаходження межі розділу між фазами щітки і полімеру та проаналізовано його рівноважні флуктуації. Проте, слід зауважити, що в роботах [221, 222] взаємодії між сегментами полімеру та стінками пори були взяті у вигляді потенціалу Леннарда-Джонса, а також для опису руху частинок, фактично, використовувався алгоритм класичної молекулярної динаміки поєднаний із термостатом ДД [230–232], що забезпечував постійну температуру та враховував гідродинамічні взаємодії при збереженні загального імпульсу в системі.

В роботі Лі та ін. [225] комп'ютерне моделювання ДД було застосоване для дослідження структури поверхонь із полімерними щітками, сформованими причепленими блочними полімерами із жорсткими і гнучкими блоками. Спостережено, що у випадку розчинника, який є селективний по відношенню до гнучких блоків,

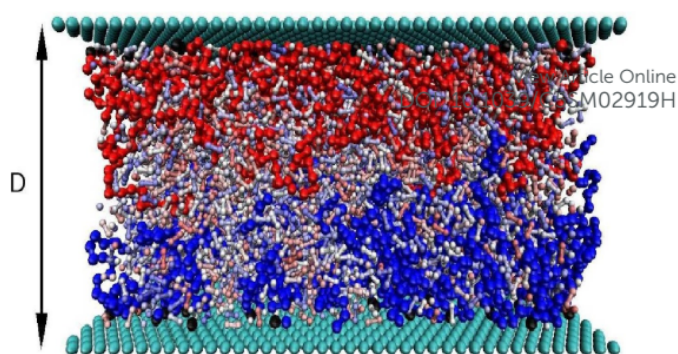


Рис. 1.3. Типовий знімок комірки моделювання із полімерними щітками, що причеплені до твердих стінок пори, та розчинника в ній [228, 229].

жорсткі блоки мають тенденцію до агрегування. Лінійні та Y-подібні полімери проявляють подібну агрегаційну поведінку, проте, для гребінчастих полімерів зауважена більша різноманітність агрегаційної здатності ніж для лінійних полімерів. Зокрема, це стосується морфології утворених агрегатів. А саме, в результаті моделювання отримано структури поверхні, що мали форму конусів, циліндрів та шарів. Поведінка щіток, сформованих бінарною сумішшю розгалужених полімерів подібного типу, проте різної довжини була також досліджена у роботі [227]. В ній спостерігалось утворення шаруватих структур паралельних межі фазового розділу: коротші полімери утворювали шар, притискаючись якнайближче до поверхні, до якої вони причеплені, а довші полімери були більш розтягнуті. Незначними змінами селективності розчинника по відношенню до коротких полімерів отримувалась зворотність порядку структури шарів.

Поява нових технологій в матеріалознавчих науках дозволяє виготовлення твердих субстратів із стійкою чітко визначеною поверхневою структурою, яка може визначатися розмірами від кількох мікрон до нанометрів. Цінність такого структурування субстратів пов'язана із можливістю керувати властивостями плинину на дуже малих розмірних масштабах. Останні досягнення в нанотехнології також дозволяють розвиток методів отримання функціональних полімерних плівок, що формують на твердій підкладці доволі складні топографічні структури.

1.7. Пористі мембрани

Одним із прикладів полімерних плівок є стимул-чутливі мембрани. Швидко зростаючий інтерес до функціональних матеріалів із можливістю зворотнього перемикання фізико-хімічних властивостей призвів до значного розвитку методів синтезу мембран, що реагують на різноманітні стимули, за допомогою яких можна регулювати масопередачу та міжфазні властивості в системі [233]. До таких стимулів відносяться властивості середовища, з яким контактує мембрана – це склад розчинника, його температура, рН, іонна сила розчину, світло, електричне та магнітне поле, хімічні сигнали тощо. Особливий інтерес для розвитку чутливих мембран викликає той факт, що зворотні зміни відбуваються локально, достатньо швидко і з високою селективністю. Непористі та пористі чутливі мембрани знаходять велику кількість практичних застосувань і є ключовими елементами у складних технічних пристроях, таких як датчики, засоби для фільтрування та розділення речовин, в процесах пов'язаних із доставкою ліків та ін. В залежності від практичного призначення мембрани, для її виготовлення можуть використовуватись різні матеріали. Так, в процесах, в яких беруть біологічні речовини, використовуються біосумісні матеріали. Загалом, найважливішими характеристиками, якими зазвичай повинна володіти мембрана, є її механічна міцність та хімічна стійкість, особливо по відношенню до компонент речовин, з якими вона контактує в процесі виконання своїх функцій. Висока селективна здатність мембран визначається співвідношенням розмірів пор та молекул або частинок диспергованих у розчині. Методи виготовлення полімерних мембран дозволяють досягати розміри пор у широкому діапазоні. Найбільш поширеними методами виготовлення таких мембран є метод інверсії фаз, травлення треку, спікання та витяжка. В залежності від того, чи іншого методу, можна досягати різних характеристик пор таких, як розмір, форма, однорідність.

Впродовж останнього часу, з'явилась серія експериментальних робіт [234–238], присвячених розробці мембран на основі полі(2-вінілпіридину) (P2VP) модифікованого поліетиленоксидними (PEO) ланцюжками (Рис. 1.4). Такі мембрани

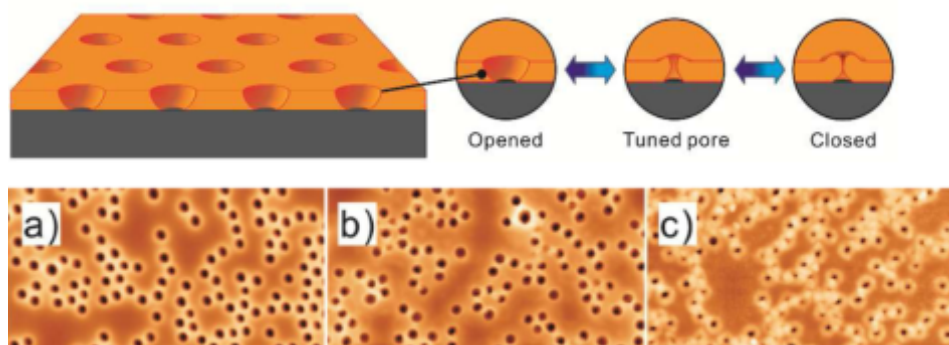


Рис. 1.4. Схематичне представлення пор стимул-чутливої мембрани (вгорі). AFM зображення пористої мембрани на різних стадіях набрякання (внизу) [234].

є біосумісними і характеризуються стійкістю до біозабруднення, про що свідчать відповідні експериментальні дані. Тому, ці мембрани є хорошими кандидатами для застосування їх в процесах очистки і розділення біологічних речовини. Не зважаючи на значний прикладний інтерес до такого роду мембран, механізми, що відповідають за контроль розміру пор у цих системах є не до кінця вивченими. Зокрема, залишається не виясненими питання пов'язані із процесом набрякання мембран при наповненні їх добрим розчинником, в ролі якого, в тому числі, виступає РЕО. Саме, за рахунок проникнення молекул розчинника в плівку полімерної мембрани, і її набрякання, змінюються розміри пор і їх форма. При цьому, важливим аспектом є контрольованість цих характеристик, які, в тому числі залежать від молекулярної структури мембрани. Теоретичний опис цих процесів міг би пролити світло на ряд проблем пов'язаних із згаданими явищами. Проте, на жаль, на сьогодні існує зовсім небагато робіт, в яких проводилися б такі дослідження. А ті, що можна знайти в літературі, здебільшого розглядають випадок лише однієї пори, або надто спрощені моделі багатьох пор, які не враховують на достатньому рівні специфічну будову P2VP мембран.

Структура стимул-чутливих полімерних мембран визначається тонким балансом між молекулярною взаємодією компонент, що формують мембрану, їхньою конформаційною ентропією та різного роду обмеженнями, що виникають внаслідок зв'язування молекул із підкладкою та між собою. Опис такого комплексу ефектів викликає серйозні труднощі. Раніше, було запропоновано теоретичні під-

ходи на базі теорії скейлінгу та самоузгодженої польової теорії [239–241]. Згодом, з'явилися дослідження із використанням методів комп'ютерного моделювання Монте-Карло і молекулярної динаміки [242–246]. Проте, цього було недостатньо, адже опис повинен передбачати високомолекулярні сполуки, які складають мембрани. Таким чином, виникла необхідність використання мезоскопічних підходів, тому все більшого поширення почав набувати метод дисипативної динаміки (ДД) [231, 247]. Цьому посприяв його стрімкий розвиток, що дозволило знаходити застосування ДД до опису складних макромолекулярних систем, полімерних сіток, поверхонь функціоналізованих полімерними щітками, а також у моделюванні процесів набрякання гідрогелів [248]. У зв'язку з цим, метод ДД розглядається як найбільш ефективний до опису пористих полімерних мембран.

РОЗДІЛ 2

ТЕОРІЯ МАСШТАБНОЇ ЧАСТИНКИ ДЛЯ ПЛИНУ В НЕВПОРЯДКОВАНОМУ ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

2.1. Вступ

Дослідження, представлене у даному розділі, присвячене розвитку та застосуванню теорії масштабної частинки (ТМЧ) [249–251] для опису плинів, що знаходяться в просторовому обмеженні типу невідпорядкованого пористого середовища. Подібні системи розглянуто в рамках моделі Маддена-Гладта (МГ) [8], яка представляється у вигляді системи рухомих частинок, що моделюють плин, та нерухомих частинок, які формують пористе середовище, або так звану матрицю. Нами розроблено формалізм, який, в поєднанні із теорією збурень, забезпечує опис систем відліку для різноманітних плинів, що володіють, в тому числі, притягальною та асоціативною взаємодіями. Також запропонований підхід має можливість узагальнення на системи частинок несферичної форми, що дозволяє враховувати складну форму частинок пористих матеріалів, наприклад у вигляді видовжених сфероциліндрів. В рамках розвитку ТМЧ для твердокулькового плину в невідпорядкованій матриці, розраховано низку термодинамічних властивостей у вигляді аналітичних виразів для хімічного потенціалу, тиску та стисливості. За допомогою числових розрахунків на базі отриманих виразів показано вплив пористого середовища на термодинамічні властивості плину в залежності від пористості матриці, розміру її частинок та морфології пористого середовища в рамках кількох моделей. Для плинів, в яких присутнє міжчастинкове притягання або асоціативна взаємодія, вивчено фазові переходи газ-рідина. Показано вплив гео-

метричних характеристик неупорядкованої матриці на такого роду фазові переходи. Поряд із розрахунками теорії, нами проводилося комп'ютерне моделювання систем твердокулькового плин у неупорядкованій матриці за допомогою методу Монте-Карло [232], що дозволило оцінити точність запропонованого теоретичного підходу та наближень, які робилися при цьому.

Результати досліджень, представлених у цьому розділі, опубліковано в роботах [73–75, 78, 252–254].

2.2. Плин в об'ємній фазі

Теорія масштабної частинки (ТМЧ) базується на ідеї введення додаткової масштабної твердокулькової (ТК) частинки із змінним розміром у систему твердих кульок плин. Це еквівалентно утворенню сферичної порожнини вільної від будь-яких інших частинок плин. В оригінальному формулюванні ТМЧ [249, 250], контактне значення парної функції розподілу частинок плин біля масштабної частинки є ключовою величиною даної теорії. Хоча, як було зазначено в [71–73], таке формулювання не може бути прямо поширене на плин у пористих середовищах тому, що, дотепер, не знайдено співвідношення між тиском і контактним значенням функції розподілу для таких систем. У зв'язку з цим, представлено нове формулювання ТМЧ, в дещо іншій формі ніж то було зроблено раніше. Крім того, ми зразу представляємо аналітичні викладки, розвинуті в роботах [71–73] в загальному вигляді, без уточнення вимірності простору. Це дозволить, в подальшому, без особливих зусиль переходити на розгляд низьковимірних системи і навпаки [74, 78].

Отже, відправною точкою нового формулювання ТМЧ є розрахунок надлишкового хімічного потенціалу масштабної частинки, що введена в систему частинок плин. У випадку малого розміру масштабної частинки, цей хімічний потенціал напряду пов'язаний із імовірністю знаходження в системі відповідного розміру порожнини, яка не зайнята частинками плин. Для n -вимірної системи

(розглядаємо $n = 1, 2, 3$) вираз буде мати вигляд [72]:

$$\beta\mu_s^{\text{ex}} = -\ln \left[1 - \eta_1 \left(1 + \frac{R_s}{R_1} \right)^n \right], \quad 0 \leq R_s + R_1 \leq R_1, \quad (2.1)$$

де $\beta = 1/kT$ – стала Больцмана, T – температура, R_s – радіус масштабної частинки, R_1 – радіус частинки плин, $\eta_1 = \rho_1 v_1$ – упаковка плин, ρ_1 – густина плин, v_1 – об’єм однієї частинки плин. Для одновимірного випадку $v_1 = 2R_1$, для двовимірного – $v_1 = 4\pi R_1^2$, для тривимірного – $v_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3$.

У випадку масштабної частинки великого розміру ($R_s \gg R_1$), надлишковий хімічний потенціал в ТМЧ задається термодинамічним виразом, який відповідає роботі, яка необхідна для утворення макроскопічної порожнини всередині плин:

$$\mu_s^{\text{ex}} = w_s(R_s) + P v_s, \quad (2.2)$$

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

Вклад поверхні представляється у вигляді розкладу ряду Тейлора із обтинанням його на $(n - 1)$ -ому доданку [72]:

$$w_s(R_s) = w_0 + \dots + \frac{1}{(n - 1)!} w_{n-1} R_s^{n-1}. \quad (2.3)$$

Коефіцієнти цього розкладу можуть бути знайдені із умови неперервності μ_s^{ex} в точці $R_s = 0$. В результаті, для $n = 1$ залишиться лише перший доданок:

$$\beta w_0 = -\ln(1 - \eta_1). \quad (2.4)$$

Для $n = 2$ будемо мати перший доданок плюс ще один:

$$\beta w_1 = \frac{n\eta_1}{1 - \eta_1} \frac{1}{R_1}. \quad (2.5)$$

Для $n = 3$ з’явиться третій доданок:

$$\beta w_2 = \left[\frac{n(n - 1)\eta_1}{1 - \eta_1} + \frac{\eta_1^2 n^2}{(1 - \eta_1)^2} \right] \frac{1}{R_1^2}. \quad (2.6)$$

Спрямувавши R_s до R_1 , вираз (2.2) дасть нам співвідношення між тиском і хімічним потенціалом ТК плин. Використавши рівняння Гіббса-Дюгема

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T = \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_T, \quad (2.7)$$

для одновимірного плинину отримаємо

$$\beta\mu_1^{\text{ex}} = -\ln(1 - \eta_1) + \frac{\eta_1}{1 - \eta_1}, \quad \frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{1}{1 - \eta_1}, \quad (2.8)$$

для двовимірного буде [72]

$$\beta\mu_1^{\text{ex}} = -\ln(1 - \eta_1) + \frac{2\eta_1}{1 - \eta_1} + \frac{\eta_1}{(1 - \eta_1)^2}, \quad \frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{1}{(1 - \eta_1)^2}, \quad (2.9)$$

і, нарешті, у тривимірному випадку ТК плинину маємо

$$\beta\mu_1^{\text{ex}} = -\ln(1 - \eta_1) + \frac{7\eta_1}{1 - \eta_1} + \frac{15\eta_1^2}{2(1 - \eta_1)^2} + \frac{6\eta_1^3}{(1 - \eta_1)^3}, \quad (2.10)$$

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

Всі ці результати узгоджуються із виразами отриманими раніше за допомогою стандартного методу ТМЧ для об'ємного плинину.

2.3. Плин у невідпорядкованій матриці

У випадку плинину в невідпорядкованій матриці, згідно формулювання, вперше представлено в роботі Головка і Донга [71], та подальшого його узагальнення на n -вимірний випадок, зокрема в [72, 78], вираз для надлишкового хімічного потенціалу масштабної частинки малого розміру можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \beta\mu_s^{\text{ex}} &= -\ln(p_0(R_s) - \eta_1(1 + R_s/R_1)^n) \\ &= -\ln p_0(R_s) - \ln\left(1 - \frac{\eta_1(1 + R_s/R_1)^n}{p_0(R_s)}\right), \end{aligned} \quad (2.12)$$

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

Для масштабної частинки великого розміру ($R_s \gg R_1$) надлишковий хімічний потенціал μ_s^{ex} визначається із термодинамічних міркувань:

$$\mu_s^{\text{ex}} - \mu_s^0 = w_s(R_s) + P_{\text{in}}v_s, \quad (2.13)$$

де P_{in} – “внутрішній” тиск, який є аналогом тиску в об’ємному випадку та, враховуючи виключений об’єм за рахунок присутності матриці, виражається через “зовнішній” тиск як $P_{\text{in}} = P/p_0(R_s)$ [72, 73].

Подальший розгляд потребує означення поняття пористості матриці, в якому знаходиться плин. Ми виділяємо два типи пористості, які є важливими для опису термодинамічних властивостей плину в матриці. Перша пористість – геометрична, знаходиться із імовірності успішного введення масштабної частинки розміру $R_s = 0$ в границі безмежного розведення плину (порожня матриця) [72, 73]:

$$\phi_0 = p_0(R_s = 0). \quad (2.14)$$

Пористість матриці ϕ_0 описує геометрію просторового обмеження, що формують пори матриці. Інший тип пористості, так звана, термодинамічна пористість ϕ , визначається надлишковим хімічним потенціалом плину в границі безмежного розведення μ_1^0 [72, 73]:

$$\phi = \exp(-\beta\mu_1^0). \quad (2.15)$$

На відміну від геометричної пористості, ϕ залежить не лише від геометрії пористого середовища, але й від природи самого плину, в даному випадку – від розміру частинок плину. В подальшому ми оперуємо цими типами пористостями як ключовими характеристиками неупорядкованої матриці.

Далі, аналогічно, як і в об’ємному випадку (2.3), функцію $w_s(R_s)$ представляємо у вигляді розкладу в ряд. Коефіцієнти цього розкладу знаходяться із умови неперервності μ_s^{ex} в точці $R_s = 0$ [72]. В результаті, отримуємо для $n = 1$

$$\beta w_0 = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0), \quad (2.16)$$

для $n = 2$ маємо другий доданок

$$\beta w_1 = \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{n}{R_1} - \frac{p'_0}{\phi_0} \right] \quad (2.17)$$

і для $n = 3$ – третій доданок

$$\beta w_2 = \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[\frac{n(n-1)}{R_1^2} - 2 \frac{n}{R_1} \frac{p'_0}{\phi_0} + 2 \left(\frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 - \frac{p''_0}{\phi_0} \right]$$

$$+ \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2 \left[\frac{n}{R_1} - \frac{p'_0}{\phi_0} \right]^2, \quad (2.18)$$

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

Здійснюючи підстановку $R_s = R_1$ у вираз (2.13) отримуємо наступне співвідношення між тиском P і надлишковим хімічним потенціалом плин у матриці [72, 73]:

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + A \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + B \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{\beta P}{\rho_1} \frac{\eta_1}{\phi}, \quad (2.19)$$

де обидві константи A і B для одновимірного випадку є рівними нулю ($A = B = 0$), для двовимірного – лише B рівна нулю

$$A = n - \frac{p'_0}{\phi_0} R_1, \quad B = 0, \quad (2.20)$$

а для тривимірного A і B отримуємо будуть такими:

$$\begin{aligned} A &= n - \frac{p'_0}{\phi_0} R_1 + \frac{1}{2} \left[n(n-1) - 2n \frac{p'_0}{\phi_0} R_1 + 2 \left(\frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 R_1^2 - \frac{p''_0}{\phi_0} R_1^2 \right], \\ B &= \frac{1}{2} \left(n - \frac{p'_0}{\phi_0} R_1 \right)^2. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Використавши рівняння Гіббса-Дюгема (2.7), із (2.19) ми маємо загальний вираз для стисливості плин у матриці [72, 73]:

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right) &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi} + (A + 1) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ &+ (A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \\ &+ 2B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Інтегруючи (2.22) по густині, для одновимірної системи плин у матриці, отримуємо вирази для хімічного потенціалу та тиску [72, 78]:

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi) + \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0}, \quad (2.23)$$

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{\phi_0}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0}. \quad (2.24)$$

Аналогічно, для двовимірного випадку [72]:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (A + 1) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ A \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho_1} &= -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (A + 1) \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ A \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \end{aligned} \quad (2.26)$$

де A задається виразом (2.21).

Для тривимірної системи плин у матриці вирази для хімічного потенціалу і тиску є дещо складнішими [73, 78]:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (A + 1) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ (A + 2B) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right) \\ &+ 2B \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{\phi}{(\phi - \phi_0)} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \right. \\ &\left. + \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho_1} &= -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (A + 1) \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{(\phi - \phi_0)} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ (A + 2B) \frac{\phi}{(\phi - \phi_0)} \left[\frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{(\phi - \phi_0)} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right] \\ &+ 2B \frac{\phi}{(\phi - \phi_0)} \left[\frac{1}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{(2\phi - \phi_0)}{(\phi - \phi_0)} \frac{1}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \right. \\ &\left. + \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \end{aligned} \quad (2.28)$$

де A і B розраховуються із (2.21).

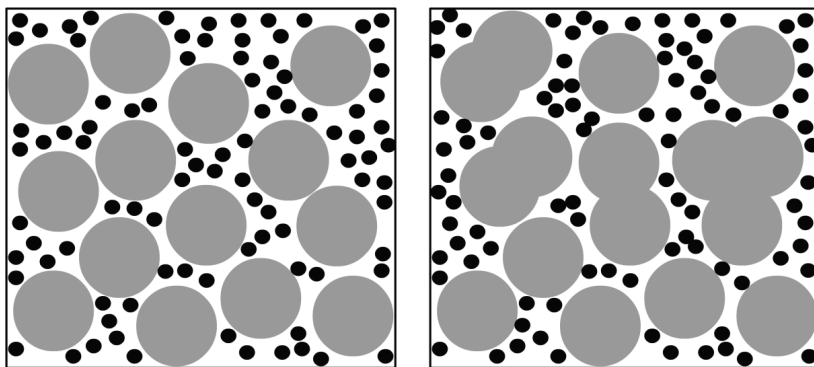


Рис. 2.1. Схематичне представлення двох моделей пористого середовища: матриця ТК (ліворуч) та матриця ТКП (праворуч).

Таким чином, нами були отримані вирази для опису термодинамічних властивостей ТК плинну в неупорядкованій матриці пористого середовища. Ці вирази умовно позначені нами як наближення SPT2. Дане наближення є базовим і є добрим лише при малих густинах. Нижче ми будемо розглядати низку наближень, які базуються на SPT2, але забезпечують краще кількісне узгодження із даними комп'ютерного моделювання Монте-Карло [255] при середніх і вище густинах [73]. Але спочатку перейдемо безпосередньо до розгляду моделей пористого середовища, які нас цікавлять.

Нами взято дві класичні моделі, в рамках яких матриця формується твердими кульками неупорядковано розташованими у просторі [8]. Різниця між цими моделями є наступною (Рис. 2.1):

1. конфігурація матриці формується рівноважною системою твердих кульок (матриця ТК);
2. конфігурація матриці формується випадково розкиданими в просторі (невзаємодіючими між собою) твердими кульками, які здатні перетинатися між собою (матриця ТКП).

Слід зауважити, що в англійській літературі замість ТК використовується позначення “HS” (hard sphere), а для ТКП використовується позначення “OHS” (overlapping hard sphere). У зв'язку з цим, тут і надалі, в деяких позначеннях (в формулах чи на графіках) будуть вживатися також відповідні англійські ско-

рочення HS і OHS.

Відомо [71, 72], що для матриці ТК, у випадку малих розмірів масштабної частинки ($R_s \leq 0$)

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

де $\eta_0 = \rho_0 v_0$, $\rho_0 = \frac{N_0}{V}$, N_0 – кількість матричних частинок в об'ємі V , R_0 – радіус матричних частинок, v_0 – об'єм однієї матричної частинки. Здійснюючи відповідні підстановки у приведені вище вирази, знаходимо [71, 72]

$$\phi_0 = p_0(R_s = 0) = 1 - \eta_0, \quad -\frac{p'_0}{\phi_0} R_1 = \frac{n\eta_0}{1 - \eta_0} \tau, \quad (2.29)$$

де $\tau = R_1/R_0$ – відношення радіуса частинки плин у до радіуса матричної частинки. Надлишковий хімічний потенціал плин у в границі безмежного розведення, $\mu_1^0 = \mu_s^0(R_s = R_1)$, пов'язаний із термодинамічною пористістю, може бути знайдений із звичайної теорії ТМЧ для об'ємного випадку, який представлений нами раніше. Таким чином, для одновимірного випадку матриці ТК отримуємо [72]

$$\beta\mu_1^0 = -\ln(1 - \eta_0) + \beta\frac{\eta_0}{\rho_0} P_0 \tau, \quad \frac{\beta P_0}{\rho_0} = \frac{1}{1 - \eta_0}, \quad (2.30)$$

а для матриці ТК у двовимірному просторі маємо

$$\beta\mu_1^0 = -\ln(1 - \eta_0) + \frac{2\eta_0}{1 - \eta_0} \tau + \beta\frac{\eta_0 P_0}{\rho_0} \tau^2, \quad \frac{\beta P_0}{\rho_0} = \frac{1}{(1 - \eta_0)^2}. \quad (2.31)$$

Для тривимірного випадку ці вирази будуть мати вигляд [73]

$$\beta\mu_1^0 = -\ln(1 - \eta_0) + \frac{3\eta_0}{(1 - \eta_0)} \tau + \frac{3\eta_0(2 + \eta_0)}{2(1 - \eta_0)^2} \tau^2 + \frac{\beta\eta_0 P_0}{\rho_0} \tau^3, \quad (2.32)$$

$$\frac{\beta P_0}{\rho_0} = \frac{(1 + \eta_0 + \eta_0^2)}{(1 - \eta_0)^3}. \quad (2.33)$$

Аналогічно для матриці ТКП рахуємо вираз для $p_0(R_s)$ при $R_s \leq 0$

$$p_0(R_s) = \exp(-\eta_0(1 + R_s/R_0)^n) \quad (2.34)$$

та отримуємо наступні співвідношення:

$$\phi_0 = p_0(R_s = 0) = e^{-\eta_0}, \quad -\frac{p'_0}{\phi_0} R_1 = n\eta_0 \tau, \quad \beta\mu_1^0 = \eta_0(1 + \tau)^n. \quad (2.35)$$

Тепер розрахуємо константи A і B для кожної із моделей. У двовимірному випадку із (2.20) для матриці ТК маємо [72]

$$A = 2 \left(1 + \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \tau \right), \quad (2.36)$$

а для матриці ТКП згідно (2.21)

$$A = 2(1 + \tau\eta_0). \quad (2.37)$$

Нагадаємо, що для двовимірного випадку константа B рівна нулю, а в одновимірній моделі обидві константи A і B мають нульове значення. На противагу до низьковимірних систем, в тривимірній моделі обидві ці константи приймають відмінні від нуля значення і виражаються наступним чином [73]:

$$A = 6 + \frac{3\eta_0\tau(\tau + 4)}{1 - \eta_0} + \frac{9\eta_0^2\tau^2}{(1 - \eta_0)^2}, \quad (2.38)$$

$$B = \frac{9}{2} \left(1 + \frac{\tau\eta_0}{1 - \eta_0} \right)^2, \quad (2.39)$$

для матриці ТК і

$$A = 6 + 3\eta_0\tau(\tau + 4) + \frac{9}{2}\eta_0^2\tau^2, \quad (2.40)$$

$$B = \frac{9}{2} (1 + \eta_0\tau)^2, \quad (2.41)$$

для матриці ТКП. Таким чином, отримано всі необхідні вирази для розрахунку хімічного потенціалу та тиску плин у неупорядкованих матрицях типу ТК і ТКП для одно-, дво- і три- вимірних систем. Маючи ці вирази, ми можемо також порахувати другий віріальний коефіцієнт для тиску і хімічного потенціалу [75]:

$$B_2 = v_1 \left(\frac{2 + A}{\phi_0} \right) \quad (\text{SPT2a}); \quad B_2 = v_1 \left(\frac{1}{\phi} + \frac{A + 1}{\phi_0} \right) \quad (\text{SPT2b}). \quad (2.42)$$

Як вже згадувалося, в рамках підходу SPT2 існує декілька наближень, які покращують його при вищих густинах [73]. Зроблені наближення полягають у почерговій модифікації доданків у виразі для стисливості (2.22) шляхом заміни ϕ на ϕ_0 . Проведений нами кількісний аналіз, отриманих залежностей надлишкового

хімічного потенціалу плинину від густини (див. Рис. 2.2) показав, що найкраще узгоджуються із комп'ютерним моделювання наближення, які отримали назву SPT2a і SPT2b [73]. При чому наближення SPT2a полягає у заміні ϕ на ϕ_0 у всіх доданках (2.22), а в SPT2b заміна стосується всіх доданків крім першого:

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right) &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + (A + 1) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \quad (\text{SPT2a}) \\ &+ (2B + A) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} + 2B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^4}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right) &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi} + (A + 1) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} \quad (\text{SPT2b}) \\ &+ (2B + A) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} + 2B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^4}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Проінтегрувавши поправлені вирази по густині, отримуємо хімічні потенціали для одновимірної моделі плинину в матриці в наближеннях SPT2a і SPT2b відповідно:

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}, \quad (\text{SPT2a}) \quad (2.45)$$

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}. \quad (\text{SPT2b}) \quad (2.46)$$

Для двовимірного випадку також отримуємо наступне:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ \frac{1}{2} A \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2}, \quad (\text{SPT2a}) \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) &= -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ \frac{1}{2} A \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2}. \quad (\text{SPT2b}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

І, нарешті, в тривимірному випадку маємо вирази

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)}$$

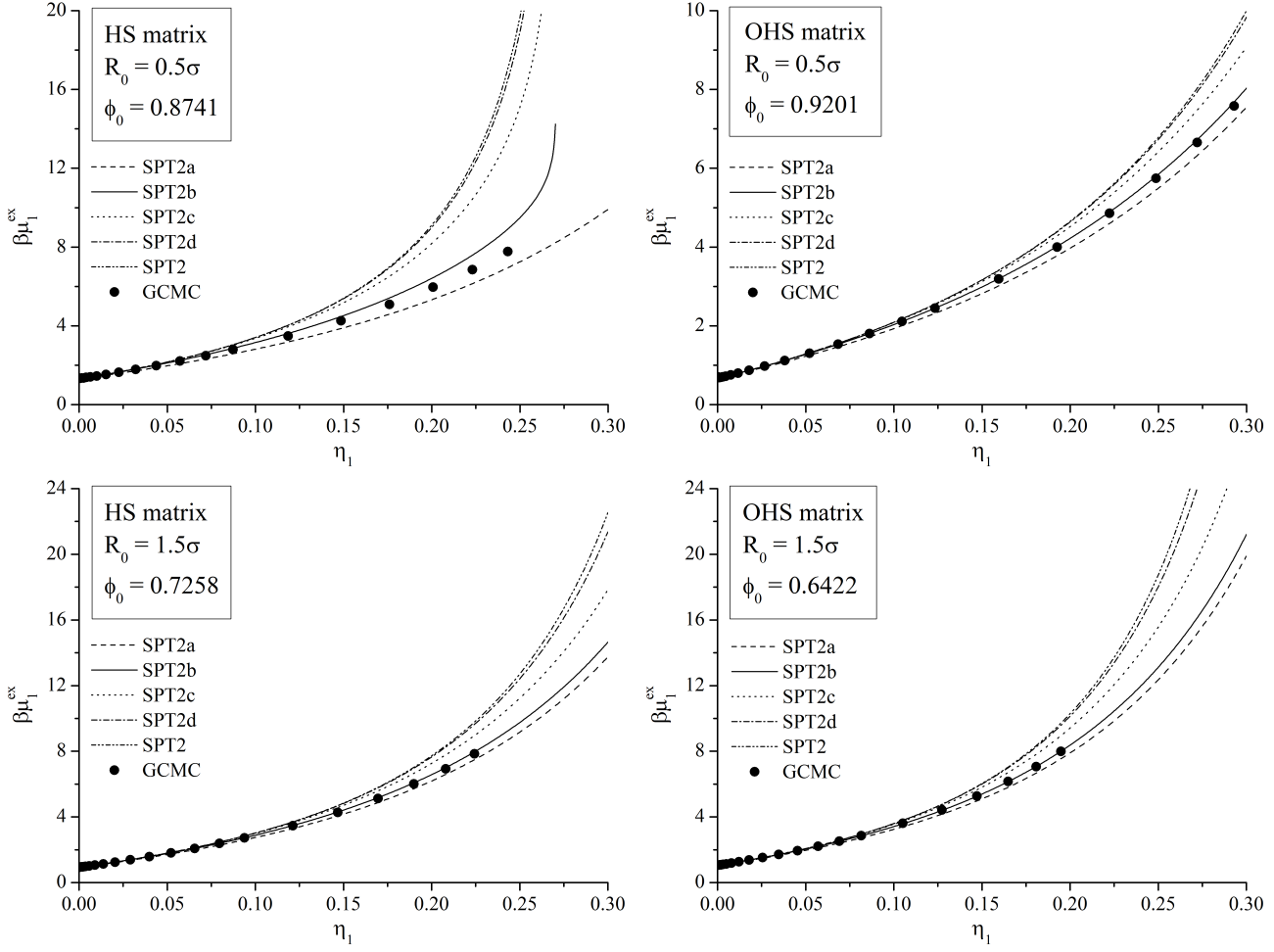


Рис. 2.2. Надлишковий хімічний потенціал для ТК плину в матриці ТК (HS) і ТКП (OHS) при різних пористостях та різних розмірах матричних частинок. Лініями позначено розрахунки аналітичних формул SPT2 в різних наближеннях. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання Монте-Карло у великому канонічному ансамблі (GCMC).

$$+ \frac{(A + 2B)}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \quad (\text{SPT2a}) \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = & -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ & + \frac{(A + 2B)}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \quad (\text{SPT2b}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Аналогічно можна отримати вирази для тиску.

Варто звернути увагу на те, що у всіх випадках SPT2a відрізняється від SPT2b лише у першому доданку із логарифмом, що приводить до різної поведінки хімічного потенціалу при високих густинах, коли η_1 наближається до області $\phi \leq$

$$\eta_1 \leq \phi_0.$$

Зауважено, що відносна похибка відхилення наших теоретичних розрахунків у порівнянні із значеннями, які дає комп'ютерне моделювання, становила порядку 2% для більшості параметрів матриці, що розглядалися. Проте, ця похибка могла стрімко зростати при умовах, коли матричні частинки бралися співмірними із розміром частинок плинну.

Слід зазначити, що, незважаючи на відносно хороше узгодження SPT2a із даними комп'ютерного моделювання при середніх і вище густинах плинну, воно все таки володіє суттєвим недоліком при низьких густинах. Це можна показати обчисливши другий віріальний коефіцієнт B_2 в наближеннях SPT2a і SPT2b та порівнявши його із комп'ютерним моделювання (Табл. 2.1), де стає очевидно, що SPT2a сильно програє SPT2b у цьому відношенні. З іншого боку, SPT2b також Табл. 2.1. Значення другого віріального коефіцієнта отримані з ТМЧ і з комп'ютерного моделювання.

Матриця	SPT2a	SPT2b	Моделювання
ТК	6.19829	7.53419	7.4248
ТКП	5.28139	5.73154	5.76562

має недолік пов'язаний із розбіжністю в точці $\eta_1 = \phi$, що приводить до переоцінки хімічного потенціалу плинну в цій області і не дозволяє досягнути густин плинну, що відповідають значенням упаковки $\eta_1 > \phi$. Таким чином, можна зробити висновок, що наближення SPT2b є достатньо добрим, при малих і середніх густинах, і може бути застосовним до широкого кола задач. Проте, якщо є необхідність у вищих густинах, і розміри матричних частинок близькі до розмірів частинок плинну, виникає необхідність у подальшому покращенні теорії ТМЧ в рамках підходу SPT2.

2.4. Покращення наближення SPT2b

Встановлено, що запропонований підхід SPT2 в рамках теорії ТМЧ в наближенні SPT2b дає доволі добре описує термодинамічні властивості ТК плинну

в ТК і ТКП матриці. Більше того, не зважаючи на те, що теорія є чисто аналітичною, результати цього наближення не поступаються іншим теоріям, які є чисельними (рівняння Орнштейна-Церніке, метод функціоналу густини). Проте, у всіх теоріях, включаючи і SPT2, є спільна проблема, пов'язана із описом плинну при високих густинах, особливо при упаковках плинну близьких до щільної. Тому, було поставлено за мету покращити наближення SPT2b в області високих густин. Для цього, спочатку розглянемо одновимірну модель, введемо поправку для SPT2b і узагальнимо її на довільну вимірність.

Використовуючи формалізм, викладений вище, для випадку одновимірної моделі плинну в невпорядкованій матриці, нами розраховано хімічний потенціал плинну при різних розмірах матричних частинок. На Рис. 2.3 представлено порівняння SPT2a і SPT2b (лінії) із даними комп'ютерного моделювання (точки). Позначення “HR” і “OHR” – це одновимірні аналоги моделей матриці ТК і ТКП (HR – hard rod, OHR – overlapping hard rod). Можна зауважити, що розбіжність в $\eta_1 = \phi$, яку має SPT2b, спричинює помітну переоцінку хімічного потенціалу при високих густинах. Протилежна ситуація спостерігається в наближенні SPT2a, де присутня недооцінка. Аналізуючи кількісні результати на Рис. 2.3 та аналітичні вирази, виникла ідея покращення SPT2, яка полягає в інтерполяції між двома виразами для хімічного потенціалу, отриманими в наближеннях SPT2a і SPT2b. Як вже зазначалося, перше наближення має недолік при малих густинах, а друге – при високих. Наша задача – об'єднати переваги кожного із наближень і одночасно позбутися їхніх недоліків.

Наближення SPT2b може бути виведене заміною логарифму в другому доданку виразу (2.23) лінійним членом розкладу цього логарифму:

$$-\frac{\phi}{\phi_0 - \phi} \ln \left[1 - \left(\frac{\eta_1}{\phi} - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right) / (1 - \eta_1/\phi_0) \right] \approx \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}. \quad (2.51)$$

Таким чином, хімічний потенціал для одновимірного плинну в матриці отримується у вигляді

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b} = -\ln(1 - \eta_1/\phi) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}, \quad (2.52)$$

що повністю співпадає із виразом (2.46).

Легко бачити, що наближення SPT2b містить розбіжність в точці $\eta_1 = \phi$. Щоб уникнути цієї розбіжності, робимо наступну заміну для логарифму в (2.52) або першого логарифму в (2.23):

$$-\ln(1 - \eta_1/\phi) \approx -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta/\phi)}. \quad (2.53)$$

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

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} = -\ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta/\phi)}, \quad (2.54)$$

$$\beta \frac{P^{SPT2b1}}{\rho_1} = \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} \frac{\phi_0}{\phi} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1 \right) \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0). \quad (2.55)$$

Із розкладу (2.54) за густиною

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} &= \eta_1 \left(\frac{1}{\phi} + \frac{1}{\phi_0} \right) \\ &+ \eta_1^2 \left(\frac{1}{2\phi_0^2} + \frac{1}{\phi\phi_0} \right) + \eta_1^3 \left(\frac{1}{\phi\phi_0^2} + \frac{1}{3\phi_0^3} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.56)$$

добре видно, що другий віріальний коефіцієнт в SPT2b1 є таким самим, як і в SPT2b.

Слід зазначити, що спроби отримати аналітичний вираз для одновимірної моделі плинну в невпорядкованій матриці були зроблені раніше в роботі Рейха і Шмідта [256], використовуючи метод функціоналу густини. Якщо переписати формулу для хімічного потенціалу, отриману Рейхом і Шмідтом (RS), у термінах ϕ і ϕ_0 можна отримати наступне:

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{RS} = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \ln \frac{\phi_0}{\phi}. \quad (2.57)$$

Звідси видно, що різниця між (2.54) і (2.57) є лише в останньому доданку цих виразів. А якщо взяти границю $\phi \rightarrow \phi_0$, тоді

$$\ln \frac{\phi_0}{\phi} = \ln(1 + \frac{\phi_0}{\phi} - 1) \approx \frac{\phi_0}{\phi} - 1 \quad (2.58)$$

і, як наслідок, вираз (2.57) зводиться до (2.54). Проте вираз Рейха і Шмідта не відтворює другий віріальний коефіцієнт, який отримується в SPT2 (2.42). Також,

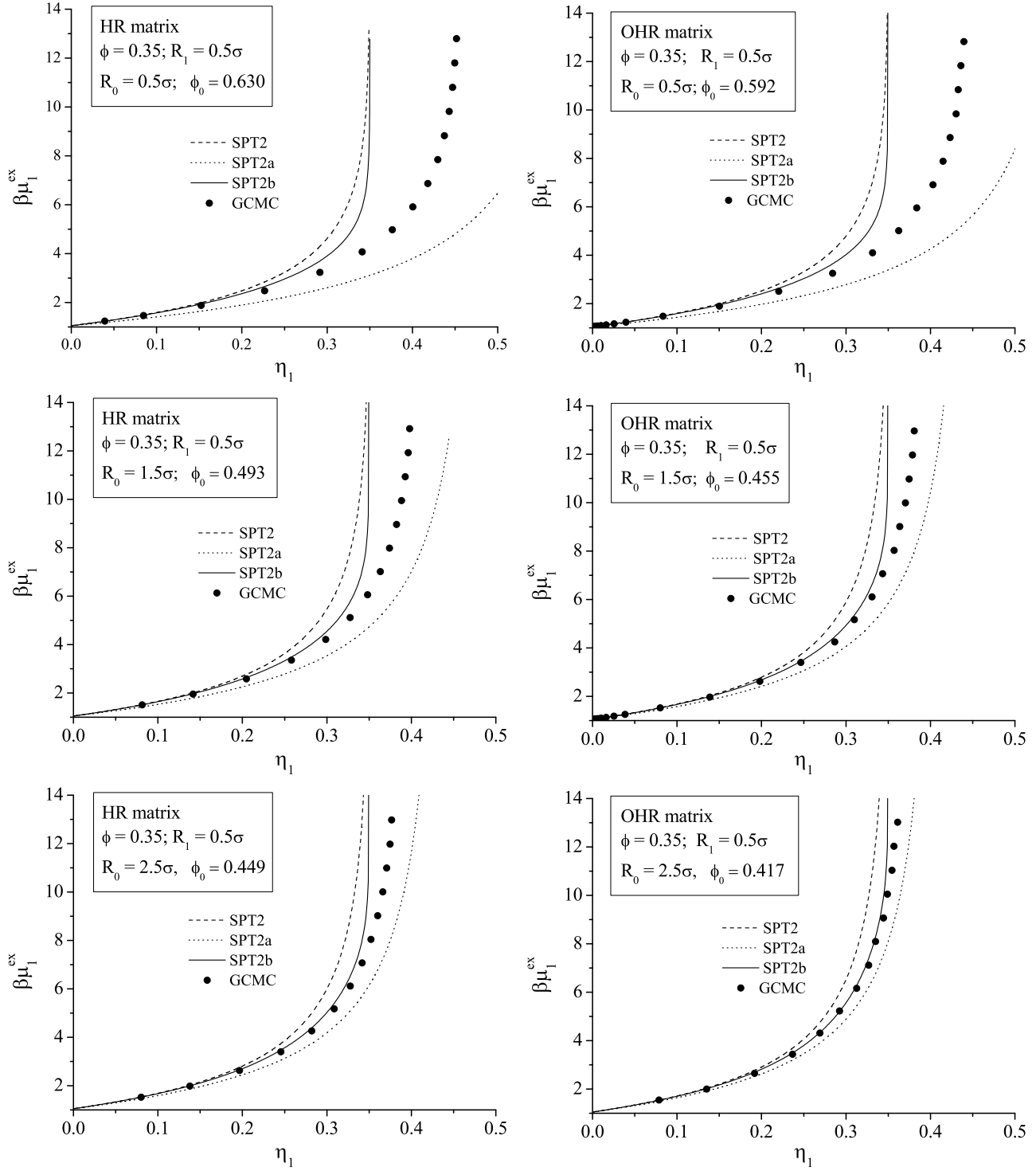


Рис. 2.3. Надлишковий хімічний потенціал для одновимірного плинну в матриці двох типів (HR і OHR) при різних пористостях та різних розмірах матричних частинок. Лініями позначено розрахунки аналітичних формул (наближення SPT2, SPT2a, SPT2b). Точками позначено результати комп'ютерного моделювання Монте-Карло (GCMC).

слід зауважити, що (2.54) і (2.55) не містять розбіжності в $\eta_1 = \phi$, чого ми і добивалися. Тепер ця розбіжність виникає в точці $\eta_1 = \phi_0$, що співпадає із наближенням SPT2a.

Узагальнюючи представлену вище корекцію на тривимірний випадок, отримуємо відповідні вирази для хімічного потенціалу та тиску ТК плин у ТК (ТКП) матриці в наближенні SPT2b1:

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ & + \frac{1}{2}(A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)^{SPT2b1} = & -\frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \frac{\phi_0}{\phi} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1 \right) \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right) \\ & + \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Розв'язуючи проблему розбіжності, необхідно мати на увазі, що ця розбіжність має чіткий фізичний зміст. І точка, в якій вона виникає, є важливою, оскільки вона пов'язана із досягненням максимальної можливої упаковки плин у системі плин-матриця η_1^{max} (щільна упаковка). У випадку об'ємного одновимірного плин у матриці максимальна упаковка дорівнює $\eta_1^{max} = 1$. Проте, для плин у матриці вона є меншою ніж одиниця за рахунок виключеного об'єму, який займає сама матриця. Більше того, відомо, що на відміну від одновимірної двокомпонентної суміші, де максимальна упаковка могла б бути порохована як $\eta_1^{max} = 1 - \eta_0$, у випадку плин у матриці вона завжди буде $\eta_1^{max} < 1 - \eta_0 = \phi_0$ [256]. Це пов'язано із тим, що матриця є “замороженою”, тому не перебуває у рівновазі із плин. На жаль, теорія ТМЧ не дозволяє передбачити, якою ж насправді є максимальна упаковка плин у матриці. Можна лише тільки окреслити область значень, які вона здатна набувати:

$$\eta_1^{max} = \phi^*, \quad \phi < \phi^* < \phi_0. \quad (2.61)$$

де під величиною ϕ^* ми вводим новий тип пористості, яка співпадає із η_1^{max} і має зміст максимального об'єму плин, який може в себе фізично вмістити матриця. І цей об'єм завжди буде меншим ніж геометричний об'єм пор, так як в невпорядкованій матриці завжди існує певний відсоток пор, які за розміром є меншими ніж розмір частинок плин, і тому є недоступними для нього. З іншого боку, в роботі

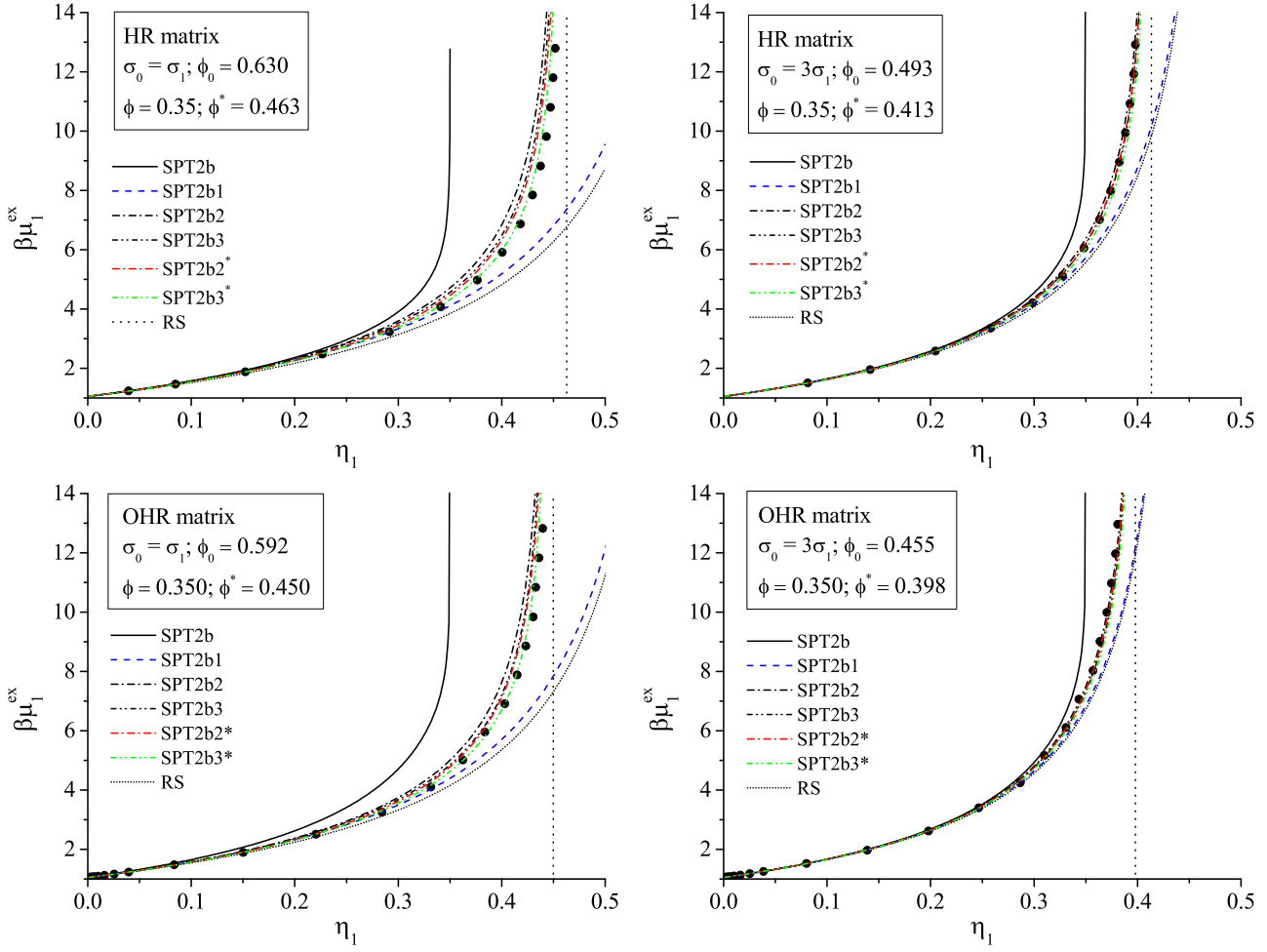


Рис. 2.4. Надлишковий хімічний потенціал для одновимірного плинну в матриці двох типів (HR і OHR) при різних пористостях та різних розмірах матричних частинок. Лініями позначено розрахунки аналітичних формул в різних наближеннях. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Вертикальна штрихована лінія відповідає максимальному значенню пакування частинок плинну в матриці, ϕ^* .

Рейха і Шмідта пропонується наближений вираз, який дозволяє зробити оцінку значення ϕ^* . В термінах ϕ_0 і ϕ цей вираз можна переписати у наступному вигляді:

$$\phi^* = \frac{\phi\phi_0}{\phi_0 - \phi} \ln \phi_0/\phi. \quad (2.62)$$

Щоб врахувати новий тип пористості ϕ^* у виразі для хімічного потенціалу плинну, перепишемо перший доданок в (2.52):

$$\begin{aligned} -\ln(1 - \eta_1/\phi) &= -\ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}) - \ln\left(1 - \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)}\right) \\ &\approx -\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Ця процедура приводить до нового наближення, яке будемо називати SPT2b2 (друга корекція SPT2b). Таким чином, вираз для хімічного потенціалу та тиску плин у цьому наближенні буде

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b2} = -\ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)} \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P^{SPT2b2}}{\rho_1} &= -\frac{\phi^*}{\eta_1} \ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}) + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}) + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ &+ \frac{\phi^* - \phi}{\phi} \left[\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*} \right]. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Розклад в ряд (2.64) за густиною плин показує, що другий віріальний коефіцієнт в наближенні SPT2b2 співпадає із SPT2b і SPT2b1:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b2} &= \eta \left(\frac{1}{\phi} + \frac{1}{\phi_0} \right) + \eta^2 \left[\frac{1}{2\phi^{*2}} + \frac{1}{\phi_0^2} + \frac{\phi^* - \phi}{\phi^{*2}\phi} \right] \\ &+ \eta^3 \left(\frac{1}{3\phi^{*3}} + \frac{1}{\phi_0^3} + \frac{\phi^* - \phi}{\phi^{*3}\phi} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.66)$$

Третя поправка до SPT2b може бути отримана із розкладу логарифму в (2.64) і буде називатися SPT2b3. Процедура її виведення аналогічна до тої, що приведена в (2.63) для отримання SPT2b2. Хімічний потенціал і тиск в наближенні SPT2b3 мають наступний вигляд:

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b3} = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)}, \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta P^{SPT2b3}}{\rho_1} &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\phi^* - \phi}{\phi} \left[\ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*} \right] \\ &+ \frac{\phi_0 - \phi^*}{\phi^*} \left[\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right]. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Якщо розкласти (2.67) в ряд за густиною, то отримаємо

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b3} &= \eta \left(\frac{1}{\phi} + \frac{1}{\phi_0} \right) + \eta^2 \left[\frac{1}{2\phi_0^2} + \frac{1}{\phi^*\phi_0} + \frac{\phi^* - \phi}{\phi^{*2}\phi} \right] \\ &+ \eta^3 \left[\frac{1}{3\phi_0^3} + \frac{1}{\phi_0^2\phi^*} + \frac{\phi^* - \phi}{\phi^{*3}\phi} \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.69)$$

І тут також видно, що другий віріальний коефіцієнт є аналогічний до тих, що були отримані в інших наближеннях.

Запишемо тепер вирази для хімічного потенціалу та тиску в наближеннях SPT2b2 і SPT2b3 для тривимірного випадку ТК плин у ТК(ТКП) матриці:

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b2} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}(1 + A) \\ & + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)} + \frac{1}{2}(A + 2B)\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.70)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b2} = & -\frac{\phi^*}{\eta_1}\ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}\right) + \frac{\phi_0}{\eta_1}\ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + \frac{\phi^* - \phi}{\phi}\left[\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*}\right] \\ & + \frac{A}{2}\frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \beta (\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b3} = & -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi(1 - \eta_1/\phi^*)} \\ & + A\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{1}{2}(A + 2B)\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{SPT2b3} = & \frac{\phi^* - \phi}{\phi}\left[\ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi^*}\right) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*}\right] + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \\ & + \frac{\phi_0 - \phi^*}{\phi^*}\left[\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}\right] \\ & + \frac{A}{2}\frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B\frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Отримані вирази для хімічного потенціалу в SPT2b1, SPT2b2 і SPT2b3 повинні покращувати результати для термодинамічних властивостей одновимірного ТК плин у невпорядкованій матриці. При чому, очікується, що SPT2b2 і SPT2b3 мають бути кращими ніж SPT2b1, бо прямо враховують точку максимальної упаковки плин при наявності матриці ϕ^* .

У даному дослідженні ми також пропонуємо два інших шляхи модифікації виразу для хімічного потенціалу, який полягає у розкладі логарифму відповідного логарифмічного доданку навколо $(\phi - \phi^*)$. Результируючі вирази повинні бути покращеною альтернативою наближень SPT2b2 і SPT2b3. Беручи до уваги, що

$$-\ln(1 - \eta_1/\phi) \approx -\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1}{(1 - \eta_1/\phi^*)} \frac{(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^*}, \quad (2.74)$$

замість SPT2b2 ми отримуємо хімічний потенціал і тиск для ТК плин у неупорядкованій матриці в наближенні, яке в подальшому буде називатися SPT2b2*:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b2*} &= -\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta_1/\phi^*)} \\ &+ (1 + A) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{1}{2}(A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)^{SPT2b2*} &= -\frac{\phi^*}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{(\phi^* - \phi)}{\phi^*} \left[\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi^*} \right] \\ &+ \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Аналогічно ми отримуємо хімічний потенціал та тиск в наближенні SPT2b3*, яке розглядається в якості покращеного варіанту наближення SPT2b3:

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b3*} &= -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi^*}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta_1/\phi^*)} \\ &+ A \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{1}{2}(A + 2B) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)^{SPT2b3*} &= \frac{(\phi^* - \phi)}{\phi^*} \left[\ln(1 - \eta_1/\phi^*) + \frac{\eta_1/\phi^*}{(1 - \eta_1/\phi^*)} \right] \\ &+ \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{(\phi_0 - \phi^*)}{\phi^*} \left[\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \right] \\ &+ \frac{1}{2}A \frac{(\eta_1/\phi_0)}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Числові розрахунки, проведені на основі нових наближень SPT2b2* і SPT2b3*, та порівняння їх із даними комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло, вказують на суттєво кращий опис термодинамічних властивостей плин

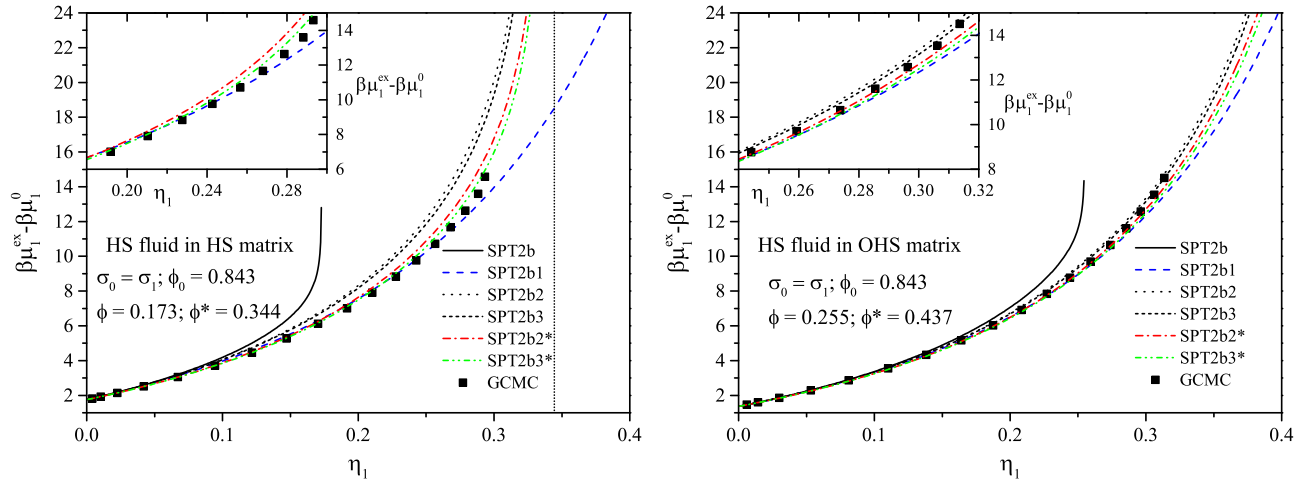


Рис. 2.5. Надлишковий хімічний потенціал для тривимірного плинну в матриці двох типів (ТК і ТКП). Лініями позначено розрахунки аналітичних формул. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання Монте-Карло (GCMC).

ТК в матриці ніж це можна було отримати за допомогою наближень SPT2b2 і SPT2b3. Про це свідчать результати, отримані для одновимірного випадку на Рис. 2.4.

Тепер, скориставшись виразами для тривимірного випадку, проведемо порівняння результатів для ТК плинну в матрицях ТК і ТКП із відповідними даними комп'ютерного моделювання. Із залежностей хімічного потенціалу від густини, представлених на Рис. 2.5, можна зробити висновок, що, як і одновимірній системі, наближення SPT2b2* і SPT2b3* дають найкращі результати в широкій області густин для обидвох моделей матриці, включно із високими значеннями упаковок близьких до максимальних. Хоча, можна зауважити незначну перевагу у точності SPT2b3* перед SPT2b2*. Слід також, відмітити, що простіше наближення SPT2b1 також непогано справляється із високими густинами, і вже знаходить застосування при описі системи відліку різноманітних плиннів в неупорядкованій матриці.

2.5. Теорія для твердокулькового плинну в матриці неферичних частинок

Неупорядковані пористі матриці характеризуються різноманітністю не лише розмірів, але й форм частинок, з яких вони складаються. Розглянемо можливість опису систем частинок матриці видовженої форми. При цьому, використаємо

теорію, яка є достатньо загальною, щоб здійснювати опис молекул довільної опуклої форми. Як і раніше, представлений формалізм, базується на розвитку ТМЧ, який ми адаптували для вивчення плинів в невідпорядкованих пористих середовищах (матриці). Оскільки, ця теорія обмежена лише твердою міжчастинковою взаємодією (твердий кор), то для опису для нової моделі ми також використовуємо тверде відштовхування, а матричні частинки, цього разу, будемо називати твердими опуклими тілами (TOT), по аналогії із англійськими терміном “hard convex body” (HCB).

Нижче, використовуючи підхід, запропонований у роботі Бублика [251], приводимо узагальнення теорії для опису термодинамічних властивостей системи ТК частинок, що знаходяться в невідпорядкованому пористому середовищі матриці, яка сформована із TOT частинок, або ж твердих опуклих частинок, що перетинаються (ТОТП або ОНCB – “overlapping hard convex body”). Дана теорія апробовувалась на прикладі систем сфероциліндричних частинок, якими добре описується широкий клас плинів із анізотропною міжмолекулярною взаємодією, в тому числі рідкокристалічні системи.

TOT частинки характеризуються трьома функціоналами, серед них – об’єм частинки V_0 , площа її поверхні S_0 та середня кривизна цієї поверхні R_0 із множником $1/4\pi$. Згідно теорії ТМЧ, запишемо відповідні вирази для $p_0(R_s)$ у випадку масштабної частинки малого розміру. Для системи ТК плин у TOT матриці маємо

$$p_0(R_s) = 1 - \eta_0 \left[1 + \frac{S_0}{V_0} R_s + \frac{R_0}{V_0} 4\pi R_s^2 + \frac{1}{V_0} \frac{4}{3} \pi R_s^3 \right], \quad (2.79)$$

а в ТОТП матриці виходить таке

$$p_0(R_s) = \exp \left[-\eta_0 \left[1 + \frac{S_0}{V_0} R_s + \frac{R_0}{V_0} 4\pi R_s^2 + \frac{1}{V_0} \frac{4}{3} \pi R_s^3 \right] \right], \quad (2.80)$$

де $\eta_0 = \rho_0 V_0$ упаковка матричних частинок.

Геометрична пористість для TOT матриці має вигляд

$$\phi_0 = p_0(R_s = 0) = 1 - \eta_0, \quad (2.81)$$

а для ТОТП матриці отримуємо вираз

$$\phi_0 = p_0 (R_s = 0) = e^{-\eta_0}. \quad (2.82)$$

Використовуючи теорію ТМЧ для об'ємного ТОТ плин у [251], можна вивести вираз для термодинамічної пористості ϕ для ТОТ матриці:

$$\begin{aligned} \phi = e^{-\beta\mu_1^0} = (1 - \eta_0) \exp \left[- \left(\frac{3\eta_0\alpha_0\tau}{1 - \eta_0} + \frac{3\eta_0\alpha_0\tau^2}{1 - \eta_0} \frac{4\pi R_0^2}{S_0} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{9}{2} \frac{\eta_0^2\alpha_0^2\tau^2}{(1 - \eta_0)^2} + \frac{\beta P_0\eta_0\tau^3}{\rho_0} \frac{4\pi R_0^3}{3 V_0} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.83)$$

де

$$\frac{\beta P_0}{\rho_0} = \frac{1}{1 - \eta_0} + \frac{3\alpha_0\eta_0}{(1 - \eta_0)^2} + \frac{3\alpha_0^2\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^3}, \quad (2.84)$$

$$\alpha_0 = \frac{R_0 S_0}{3 V_0}, \quad \tau = R_1 / R_0 \quad (2.85)$$

А у випадку ТОТП матриці отримуємо

$$\phi = \exp \left[-\eta_0 \left(1 + 3\tau\alpha_0 + 3\tau^2\alpha_0 \frac{4\pi R_0^2}{S_0} + \tau^3 \frac{4\pi R_0^3}{3 V_0} \right) \right]. \quad (2.86)$$

Коефіцієнти A і B можна розрахувати, скориставшись виразами (2.21). В результаті, для ТК плин у ТОТ матриці маємо:

$$A = 6 + \frac{3\eta_0\alpha_0\tau}{1 - \eta_0} \left(4 + \frac{4\pi R_0^2}{S_0} \tau \right) + \frac{9\eta_0^2\alpha_0^2\tau^2}{(1 - \eta_0)^2}, \quad (2.87)$$

$$B = \frac{9}{2} \left(1 + \frac{\tau\eta_0\alpha_0}{1 - \eta_0} \right)^2. \quad (2.88)$$

В свою чергу, для ТК плин у ТОТП матриці виходить наступне:

$$A = 6 + 3\eta_0\tau\alpha_0 \left(4 + \frac{4\pi R_0^2}{S_0} \tau \right) + \frac{9}{2}\eta_0^2\alpha_0^2\tau^2, \quad (2.89)$$

$$B = \frac{9}{2} (1 + \tau\eta_0\alpha_0)^2. \quad (2.90)$$

Використовуючи вирази (2.81)-(2.89), розраховано хімічний потенціал ТК плин у ТОТ або ТОТП матриці у наближеннях SPT2 (2.27), SPT2b (2.50), SPT2b1 (2.59), SPT2b2 (2.70), SPT2b3 (2.72). В якості частинок матриці були

вибрані сфероциліндри довжиною l_0 та діаметром σ_0 . Відповідні ефективні параметри, що характеризують частинки матриці є такими:

$$R_0 = \frac{1}{4}l_0 + \frac{1}{2}\sigma_0, \quad S_0 = \pi\sigma_0(l_0 + \sigma_0), \quad V_0 = \frac{1}{4}\pi\sigma_0^2 \left(l_0 + \frac{2}{3}\sigma_0 \right). \quad (2.91)$$

2.6. Комп'ютерне моделювання плин у матриці несферичних частинок

Необхідно перевірити точність запропонованих наближень для термодинамічних властивостей ТК плин у неупорядкованій матриці за допомогою комп'ютерного моделювання. Для прикладу, було проведено комп'ютерне моделювання ТК плин у матриці ТОТП. В якості матриці ТОТП було взято матрицю твердих видовжених сфероциліндрів довжиною l_0 і радіусом r_0 . Відповідні функціонали для V_0 , S_0 і R_0 були розраховані із використанням формул (2.91).

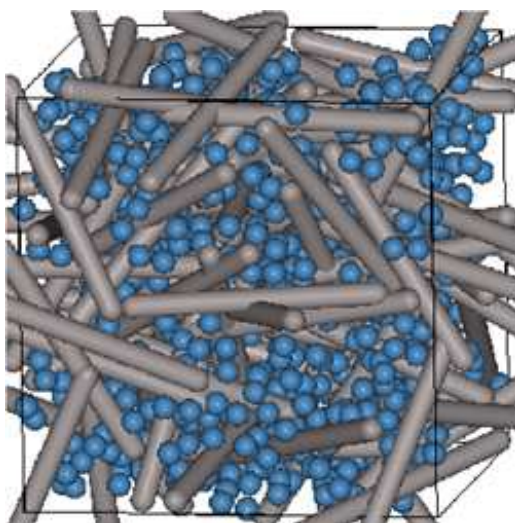


Рис. 2.6. Миттєвий знімок системи ТК частинок в матриці твердих сфероциліндрів.

Результати комп'ютерного моделювання отримані, використовуючи метод Монте-Карло у великому канонічному ансамблі (ВКМК) [255]. З цією метою досліджено декілька систем, що описують ТК плин у матриці твердих сфероциліндрів, які випадково розташовані в просторі і перетинаються. Координати центрів частинок та їх орієнтація вибиралась абсолютно випадково, і вони залишались незмінними протягом процесу моделювання. Простір між сфероциліндричними

Табл. 2.2. Параметри і характеристики матриці для систем А, В, С і D.

System	L_0	D_0	η_0	ϕ_0	ϕ	α_0
A	2.0	3.0	0.282	0.754	0.556	1.111
B	3.0	2.0	0.271	0.762	0.493	1.346
C	5.0	2.0	0.099	0.9052	0.781	1.658
D	10.0	1.0	0.167	0.846	0.491	4.125

частинками формує пористе середовище, в якому рухаються частинки ТК плинну. До уваги взяті різні співвідношення l_0 до r_0 ($l_0/r_0 = 4/3, 3, 5$ і 20), щоб дослідити ефект несферичності матричних частинок α_0 на термодинамічні властивості плинну та провести порівняння із теорію ТМЧ. Таким чином, розглянуто 4 системи (Системи А, В, С і D), в яких отримано рівноважні значення густини плинну при різних значеннях хімічного потенціалу. Параметри цих матриць, включаючи несферичність α_0 і обидві пористості ϕ_0 і ϕ представлені в Табл. 2.2. Розміри частинок плинну задаються радіусом R_1 , у той час, коли за одиниці виміру довжини взято діаметр частинок плинну $\sigma_1 = 2R_1$. Приклад системи зображено на Рис. 2.6 (Система D).

Комп'ютерне моделювання відбувалося в кубічній комірці із періодичними граничними умовами. Розміри комірки L визначалися густиною матричних частинок ρ_0 як $L = (N_0/\rho_0)^{1/3}$. Внаслідок скінченних розмірів комірки моделювання спостережувані величини для плинну залежать від конфігурації матриць. Тому, отримані результати необхідно усереднювати по різних реалізаціях конфігурації матриці. Для кожної із систем, взято 8 незалежних конфігурацій матриці. Так, як кількість матричних частинок в комірці моделювання є досить великою ($N_0 = 4000$) і єдиною величиною, яка нас цікавить, є рівноважна густина плинну, 8 конфігурацій матриці виявилось достатньо, щоб отримати результати із задовільною точністю (відносна похибка менша ніж 0.5%). Щоб прискорити процес моделювання, застосовано алгоритм зв'язаних комірок (linked-cell algorithm) [232].

2.7. Дослідження властивостей плин у пористих середовищах сформованих частинками несферичної форми

Використовуючи аналітичні вирази, які представлені вище, нами розраховано хімічний потенціал плин у матрицях ТОТ і ТОТІІ в залежності від густини у різних наближеннях SPT2. В рамках запропонованих наближень використовуються три типи пористості, а саме геометрична пористість ϕ_0 , термодинамічна пористість ϕ і пористість ϕ^* , яка визначається максимально доступною кількістю плин у порах досліджуваної матриці. Пористість ϕ^* , що використовується в наближеннях SPT2b2 і SPT2b3, розраховується з виразу (2.62). Геометрична пористість ϕ_0 розраховується із упаковки матричних частинок і для ТОТ матриці η_0 знаходиться з (2.81), а для матриці ТОТІІ з (2.82). Термодинамічну пористість ϕ для матриць НСВ і ОНСВ можна отримати з (2.83) і (2.86) відповідно. Термодинамічна пористість ϕ , крім залежності від η_0 , залежить також від параметру несферичності матричних частинок $\alpha_0 = \frac{R_0 S_0}{3V_0}$ і відношень R_1/R_0 , S_1/S_0 та V_1/V_0 , де R_1 – радіус ТК частинки плин, S_1 – площа і об’єм R_1 . Кожне із цих відношень може бути представлене через параметри несферичності частинок плин і матриці, наприклад для V_1/V_0 маємо

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{R_1 S_1 \alpha_0}{R_0 S_0 \alpha_1}. \quad (2.92)$$

Таким чином, для заданої несферичності частинок плин α_1 і фіксованих відношень R_1/R_0 та S_1/S_0 термодинамічна пористість ϕ зменшується, коли α_0 збільшується (Рис. 2.7).

З метою перевірки точності різних наближень SPT2 ми провели порівняння із даними комп’ютерного моделювання Монте-Карло для ТК плин в ТОТІІ матриці. Як приклад, розглянуто ТК плин в матриці твердих сфероциліндрів, що перетинаються. Деталі комп’ютерного моделювання викладені в [75, 76, 254]. Досліджено чотири набори параметрів для досліджуваної системи (див. Табл. 2.2). Порівняння проводиться для залежностей хімічного потенціалу плин від його густини (упаковки) η_1 . На Рис. 2.8 представлено таке порівняння, де результати

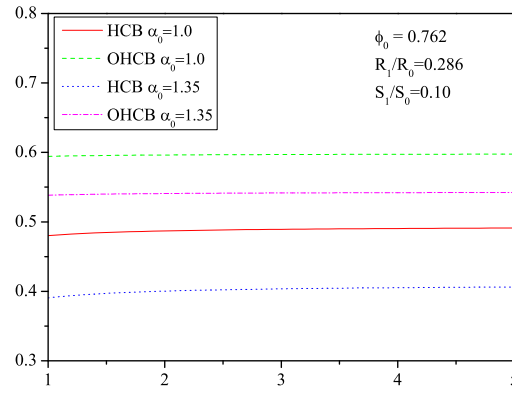


Рис. 2.7. Вплив несферичності частинок матриці на пористість.

ТМЧ отримані в різних наближеннях. Спостережено, що при низьких густинах всі наближення добре узгоджуються з ВКМК. Проте, для середніх густин звичайне наближення SPT2 переоцінює значення хімічного потенціалу порівняно із даними ВКМК. З іншої сторони, наближення SPT2b суттєво покращує результати в області середніх густин. Для більшості із розглянутих випадків результати в наближенні SPT2b, а також в наближеннях SPT2b1, SPT2b2 і SPT2b3 співпадають із комп'ютерним моделюванням в межах статистичної похибки, яка є меншою ніж 0.5%. Хоча, у випадку великої різниці між пористостями ϕ і ϕ_0 , а також при високих густинах наближення SPT2b1, SPT2b2 і SPT2b3 дають результати кращі ніж наближення SPT2b (Рис. 2.8, Система D). Роль наближень SPT2b1, SPT2b2 і SPT2b3 стає більш важливим у випадку ТОТ матриці. Це помічено на графіках на Рис. 2.9, де представлено хімічний потенціал ТК плину в ТОТ матриці. Видно, що наближення SPT2b приводить до розбіжності в точці $\eta_1 = \phi$ і дає неточні результати в цій області густин. Разом з тим, наближення SPT2b1 має розрив в $\eta_1 = \phi_0$, а наближення SPT2b2 і SPT2b мають розрив в точці $\eta_1 = \phi^*$ покращуючи результати в області високих густин.

Досліджено ефект параметрів несферичності α_0 на хімічний потенціал плину в неупорядкованому пористому середовищі. На Рис. 2.9 представлено залежності хімічного потенціалу плину від густини при різних параметрах несферичності α_0 . Всі криві розраховані в наближенні SPT2b. Спостережено, що хімічний потенціал зростає із збільшенням α_0 . Це пояснюється зменшенням термодинамічної

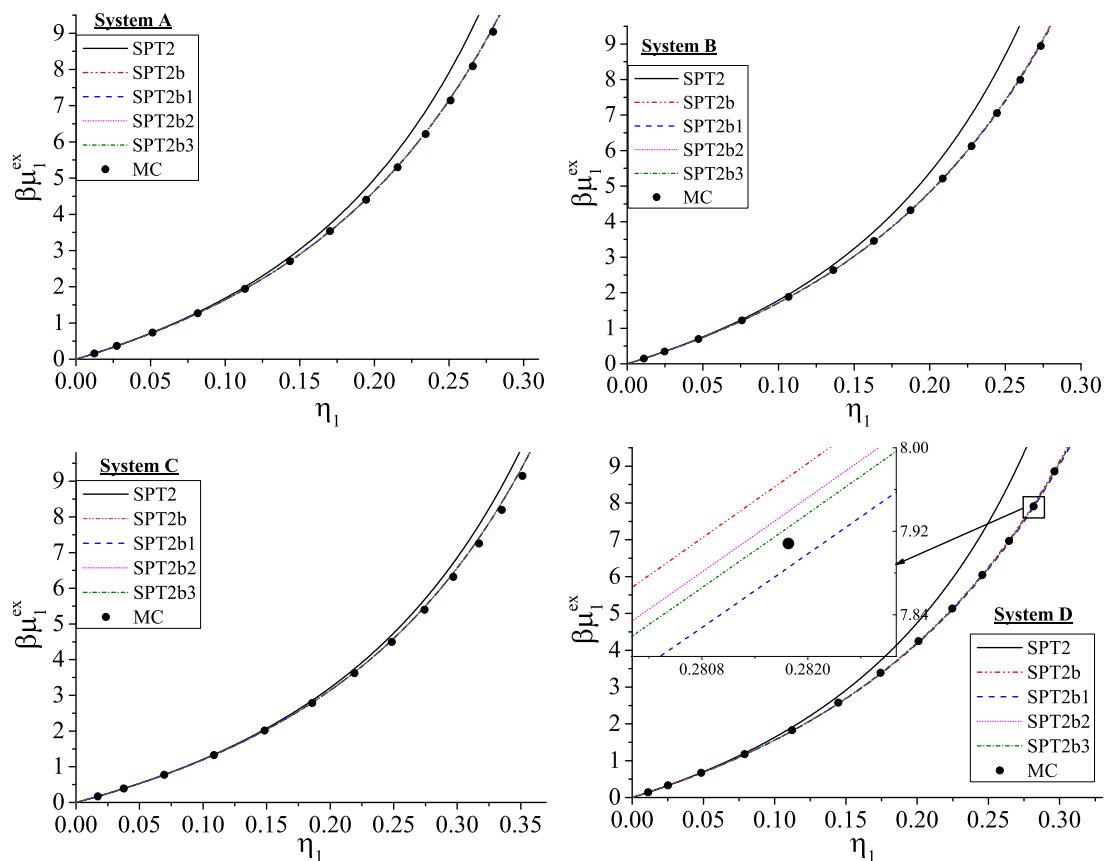


Рис. 2.8. Залежність хімічного потенціалу від густини для ТК плинину в ТОТП матриці. Порівняння з комп'ютерним моделюванням (МС).

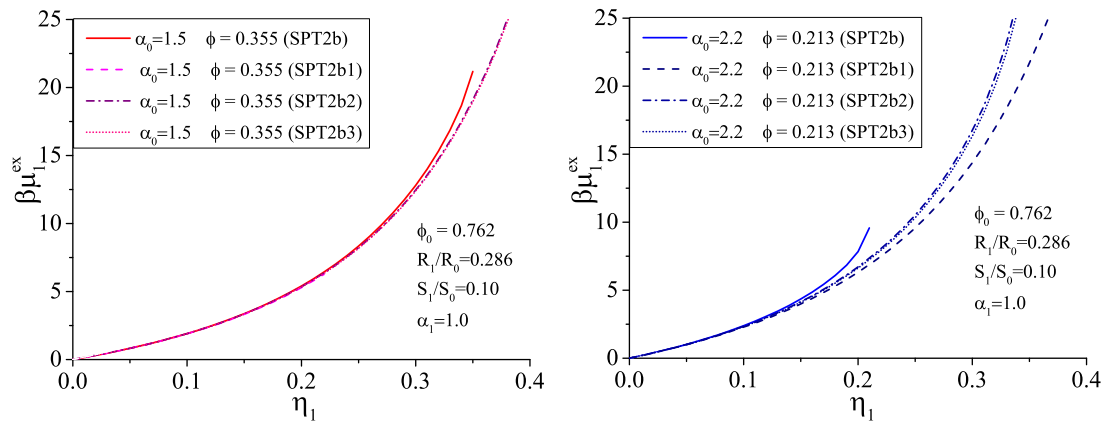


Рис. 2.9. Залежність хімічного потенціалу від густини.

пористості ϕ , яке спричинюється збільшенням α_0 (Рис. 2.10). Також на Рис. 2.10 видно, що ефект несферичності є сильнішим у випадку матриці ТОТ ніж у випадку матриці ТОТП.

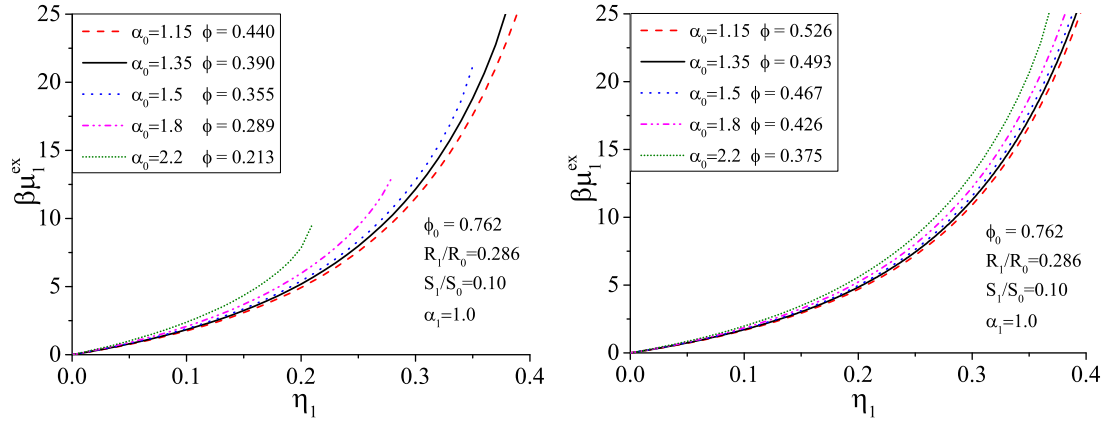


Рис. 2.10. Залежність хімічного потенціалу від густини. Несферичність частинок матриці при фіксованих геометричних пористостях матриці.

2.8. Морфологічний аналіз впливу пористого середовища на властивості плинів

Основна ідея задачі, представленої в цьому параграфі, полягає у встановленні співставлення термодинамічних властивостей плинів, що знаходиться в одному типі неупорядкованої пористої матриці, із термодинамічними властивостями плинів в інших типах неупорядкованих матриць. Це означає, що ми шукаємо можливість прогнозування рівняння стану плину в довільній матриці, знаючи рівняння стану цього плину в одному певному типі матриці. Раніше нами було розглянуто моделі неупорядкованого пористого середовища ТК і ТКП. Для цих моделей запропоновано загальний підхід SPT2, що дозволяє отримати аналітичні результати для термодинамічних властивостей плину в порах. Тим не менше, кожна із цих моделей вимагає додаткового розрахунку, пов'язаного із виведенням виразу для пористості матриці ϕ_0 , а також виразів для констант A і B , які залежать від ймовірності успішного вставляння масштабної частинки $p_0(R_s)$. На щастя, для розглянутих моделей відповідні вирази для $p_0(R_s)$ було знайдено. Нам також вдалося вивести $p_0(R_s)$ для тривимірної губкоподібної матриці [75], яка є інверсною до ТКП матриці (див. Рис. 2.11):

$$p_0(R_s) = 1 - \exp \left[-\eta_0 \left(1 - \frac{R_s}{R_0} \right)^3 \right]. \quad (2.93)$$

Проте, очевидно, що в загальному випадку, доведеться мати справу із модельними пористими середовищами, для яких виведення вище згаданих величин є складним, або їх неможливо отримати взагалі. У цьому випадку перетворення термодинамічних властивостей повинно стати у пригоді.

У всіх згаданих вище моделях враховується тільки ТК взаємодія між частинками плин у та стінками пористих середовищ. У цьому контексті саме геометрія пористого середовища є предметом нашого інтересу так, як лише вона впливає на плин, і нашим завданням є – зв'язати деякі геометричні (морфологічні) особливості пористого середовища з термодинамічними величинами плин. Морфологічний підхід був запропонований в роботах [257, 258], в яких було показано, що набір із чотирьох морфологічних характеристик (так званих функціоналів Мінковського) є достатнім для ефективного опису неупорядкованої геометрії пористого середовища та передбачення термодинамічних властивостей плин, що знаходиться в ній. Цей набір характеристик включає в себе пористість ϕ , питому площу поверхні стінок пор S , середню кривизну H та гаусівську кривизну X . За допомогою цього морфометричного підходу в [257] показано, що великий термодинамічний потенціал може бути представлений у вигляді лінійної комбінації тиску P , коефіцієнту поверхневого натягу σ та коефіцієнтів жорсткості згину κ і $\bar{\kappa}$:

$$\frac{\Omega}{V} = -P\phi + \sigma s + \kappa h + \bar{\kappa} x, \quad (2.94)$$

де $s = S/V$, $h = H/V$, $x = X/V$, V – загальний об'єм системи і ρ – густина плин. Дотримуючись цієї ідеї, можна зробити висновок, що термодинаміка ТК плин залежить тільки від ϕ , s , h і x . Згідно цього, ми припускаємо, що плин може володіти однаковими термодинамічними властивостями в різних пористих середовищах, незалежно від їх морфології, при умові, якщо ці пористі середовища мають однакові морфометричні характеристики. Для перевірки цього припущення ми розглядаємо плин в двох абсолютно різних пористих матрицях, які представляються моделями матриці ТКП губкоподібної матриці, які вже згадувалися в попередніх розділах.

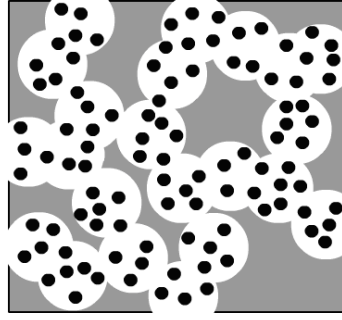


Рис. 2.11. Схематичне представлення моделі губкоподібної матриці.

Щоб отримати два пористих середовища із еквівалентними морфометричними характеристиками в рамках моделей матриці ТКП та губкоподібної матриці необхідно підібрати параметри, якими ці матриці описуються, а саме – густина матричних частинок ρ_0 та розмір матричних частинок R_0 . Проте, слід зауважити, що два параметри є замало, щоб підібрати всі чотири морфометричні характеристики. Тому, ми зосереджуємось на найбільш вагомим характеристиках, які дають значну частину вкладу в термодинаміку ТК плинну, що знаходиться в порах. Мо- ва йде про пористість ϕ і питому площу стінок пор s . Відповідні вирази для цих величин, в рамках моделі матриці ТКП і губкоподібної матриці, задаються наступними формулами [259]:

$$\phi^{OHS} = \exp \left(-\frac{4}{3} \pi \rho_0 (R_{01}^{OHS})^3 \right), \quad (2.95)$$

$$\phi^{sp} = 1 - \exp \left(-\frac{4}{3} \pi \rho_0 (R_{01}^{sp})^3 \right), \quad (2.96)$$

де $R_{01}^{OHS} = R_0 + R_1$ і $R_{01}^{sp} = R_0 - R_1$. Слід зазначити, що, у той час, коли в матриці ТКП розмір задається радіусом частинок матриці R_0 , то в моделі губкоподібної матриці фігурує радіус порожнини R_0 (див. Рис. 2.11). Але для загальності термінології в обох випадках ми використовуємо термін “частинка”. Радіуси R_{01}^{OHS} і R_{01}^{sp} вводяться для зручності і вони описують центр-центр взаємодію між частинками плинну та частинками матриці.

Питома поверхня стінок пор є пропорційною до $1/R_{01}$ і може бути розрахована як $s = \partial \phi / \partial R_{01}$. Тому, відповідні вирази для питомої поверхні пор ТКП

матриці і губкоподібної матриці можуть бути представлені в наступному вигляді:

$$s^{OHS} = -\frac{3}{R_{01}^{OHS}} \phi^{OHS} \ln \phi^{OHS}, \quad (2.97)$$

$$s^{sp} = -\frac{3}{R_{01}^{sp}} (1 - \phi^{sp}) \ln (1 - \phi^{sp}). \quad (2.98)$$

Щодо середньої кривизни та гаусівської кривизни, то відомо, що вони володіють наступною пропорцією по відношенню до R_{01} :

$$h \sim 1/R_{01}^2, \quad x \sim 1/R_{01}^3, \quad (2.99)$$

І, як вже було сказано вище, в рамках розглянутих моделей, немає можливості враховувати ці дві характеристики у зв'язку із нестачею параметрів, і тому ми їх опускаємо. З іншого боку, можна очікувати, що в нашому випадку кривизни дають відносно невеликий внесок у термодинамічні властивості плин у порівнянні з вкладом пористості і питомої площі поверхні пор. Таким чином, процедура співставлення термодинамічних властивостей плин у двох різних матрицях (матриці ТКП і губкоподібній матриці) полягає у прирівнюванні їхніх пористостей і питомої площі пор:

$$\phi^{OHS} = \phi^{sp} = \phi, \quad s^{OHS} = s^{sp}. \quad (2.100)$$

Із виразів (2.95)-(2.98) та (2.100) відповідне співвідношення між розмірами частинок матриці OHS та губкоподібної матриці може бути отримане у вигляді:

$$\frac{R_{01}^{OHS}}{R_{01}^{sp}} = \frac{\phi \ln \phi}{(1 - \phi) \ln(1 - \phi)}. \quad (2.101)$$

Кількісну відповідність між розмірами матриці частинок, отриманих з (2.101), представлено в Табл. 2.3, де можна зауважити, що ми розглядаємо декілька значень розмірів матричних частинок при заданих значеннях пористості $\phi = 0.35$ і 0.50 . Маючи ϕ і R_{01} , розраховано густину матриці ρ_0 із виразів (2.95) і (2.96). Використовуючи ці параметри, виконано комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло у великому канонічному ансамблі, з якого отримано залежності хімічного потенціалу від густини плин у обох матрицях при різних розмірах матричних частинок.

Табл. 2.3. Співвідношення між розмірами матричних частинок у різних моделях пористого середовища.

ϕ	$R_0\sigma$ (sponge)	$R_0\sigma$ (ТКП)
0.35	2.500	2.124
0.35	3.500	3.437
0.50	2.500	1.500
0.50	3.500	2.500
0.50	5.000	4.000

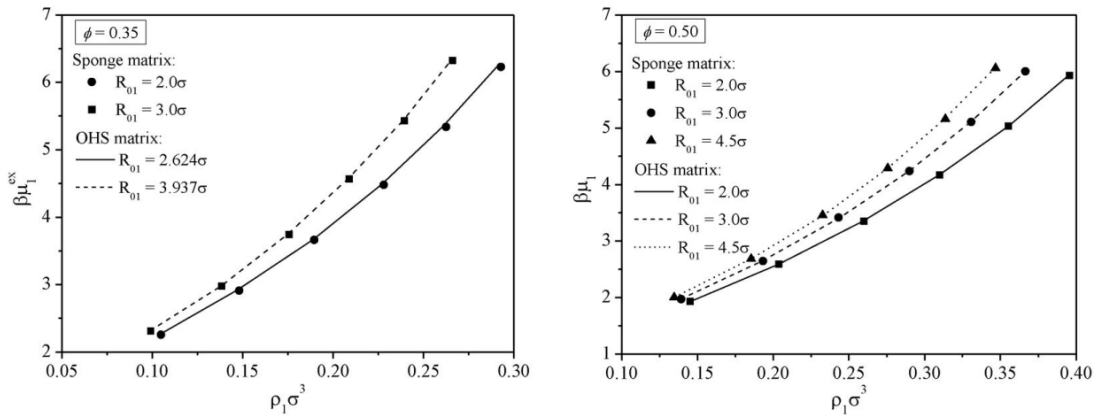


Рис. 2.12. Співставлення хімічно потенціалу твердокулькового плин у двох матрицях із різною морфологією: губкоподібна матриця (sponge) і матриця ТКП (OHS).

Для порівняння результатів за основу було взято дані комп'ютерного моделювання ТК плин у губкоподібній матриці (див. точки на Рис. 2.12). Потім, користуючись параметрами з Табл. 2.3, виконано комп'ютерне моделювання для випадку матриці ТКП (див. лінії на Рис. 2.12). Порівняння здійснювалось при різних значеннях густини плин. Спостережено, дуже добре співпадіння між значеннями хімічного потенціалу плин у матрицях обох типів, але з однаковими морфологічними характеристиками ϕ і s . Це підтверджує те, що запропонований підхід є вірним. Невелике відхилення між значеннями хімічного потенціалу можна пояснити тим, що ми знехтували морфологічними характеристиками, які описують питомі значення середньої кривизни та гаусівської кривизни стінок пористого середовища, які, як виявилось, і справді суттєво не впливають на плин при вибраних параметрах.

2.9. Прості плинн в матриці

Взаємодія між атомами реального плинн складається із відштовхувальної та притягальної частин потенціалу. При цьому, відштовхувальна частина може вносити найбільший вклад в термодинаміку плинн, особливо, коли це стосується плиннів, що знаходяться в пористому середовищі. Тому, дуже важливо зробити правильний опис короткосяжної відштовхувальної взаємодії між атомами. Адже, відомо, що ближній порядок в плинах визначається в основному відштовхувальною частиною міжатомної взаємодії. Структура ближнього порядку пов'язана із упаковкою твердих кульок, які моделюються за допомогою ТК плинн. Результати, отримані в нашому дослідженні за допомогою теорії масштабної частинки для ТК плинн у неупорядкованій пористій матриці, можуть бути використані в якості системи відліку в рамках теорії збурень. Таким чином, ми пропонуємо розвинення теорії масштабної частинки в наближенні Ван дер Ваальса для опису простого плинн із притягальною взаємодією в неупорядкованому пористому середовищі. Для цього розглянемо модельного плинн, частинки якої взаємодіють між собою через потенціал Каца

$$K(r) = \gamma^3 \Phi(\gamma r), \quad \Phi(\gamma r) < 0, \quad (2.102)$$

де r відстань між частинками. Аналогічно об'ємному випадку [260, 261], границя $\gamma \rightarrow 0$ приводить до виразу для тиску в плинні наступного вигляду

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)_{HS} - 12\beta a \eta_1. \quad (2.103)$$

Константа a є позитивною і залежить від парного потенціалу взаємодії $K(r)$ як

$$a = -\frac{1}{\sigma^3} \int_0^\infty r^2 dr K(r), \quad (2.104)$$

де $\sigma = \sigma_1 = 2R_1$ діаметр частинок плинн. Величина $\left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)_{HS}$ є внеском системи відліку, якою слугують тверді кульки, і в SPT2b наближенні вона рівна

$$\left(\frac{\beta P}{\rho_1} \right)_{HS} = -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi} \right) + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right)$$

$$+ \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2}. \quad (2.105)$$

Наведемо приклад поєднання підходу SPT2 із наближенням ван дер Ваальса на випадок притягального плинну, що знаходиться в ТК матриці. У нормованих одиницях формулу (2.103) можна переписати у вигляді

$$P^* = P_{HS}^* - 2\pi(\rho^*)^2, \quad (2.106)$$

де $P^* = P\sigma^3/a$ і $\rho^* = \rho_1\sigma^3$. Серія ізотерм порахована за допомогою формул (2.105) і (2.106) для притягального плинну в матриці ТКП різної пористості і розмірів частинок матриці. Застосовано побудову Максвела, щоб знайти точки для кривих співіснування газ-рідина для розглянутих систем. На Рис. 2.13 можна побачити відповідні фазові діаграми в координатах $\rho^* - T^*$, де температура $T^* = k_B T/a$ представлена в нормованих одиницях. На Рис. 2.13(а) добре видно, що критичні температури і критичні густини адсорбованого плинну спадають, якщо пористість матриці зменшується. Це основний ефект, який виникає за рахунок виключеного об'єму. Інший ефект, представлений на Рис. 2.13(б), проявляється при фіксованій пористості ϕ_0 , але при різному розмірі частинок матриці, який міняється в діапазоні $\sigma_0 = 2\sigma - 4\sigma$. Тут можна зауважити, що збільшення розміру частинок матриці призводить до збільшення критичної температури адсорбованого плинну. Критична густина також збільшується у цьому випадку. Це явище можна пояснити тим, що площа поверхні стінок пор зменшується, коли розмір частинок матриці збільшується, таким чином, вплив обмеженого об'єму на плин стає слабшим, і плин веде себе подібно до об'ємного, але при більш високій (ефективній) густині. В обох випадках фазові діаграми стають вужчими, коли критична температура знижується, а це означає, що область співіснування газ-рідина плинну стає меншою.

Отримані результати якісно узгоджується із даними комп'ютерного моделювання для реальних плиннів в порах, а також із аналогічними висновки, які були зроблені раніше в інших роботах при розрахунку фазових діаграм за допомогою методу інтегральних рівнянь.

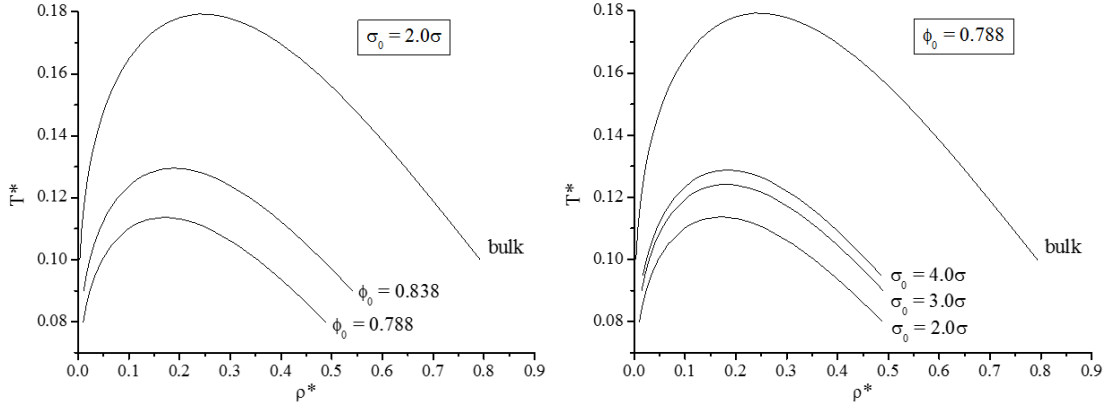


Рис. 2.13. Криві співіснування газ-рідини для притягального плинну в неупорядкованому пористому середовищі при різних пористостях матриці та розмірів матричних частинок.

З метою кількісного покращення результатів для опису термодинаміки простого плинну та фазової діаграми газ-рідини для нього, було також використано вище наближення. А саме, теорія масштабної частинки була поєднана із наближенням Баркера-Гендерсона [262], в рамках якого вільна енергія плинну представляється у вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\beta(F - F_0)^{BH}}{V} = & \frac{1}{2}\rho_1^2\beta \int d\bar{r} g_{11}^{HS}(r) u_{11}(r) \\ & - \frac{1}{4}\rho_1^2\beta \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \int d\bar{r} u_{11}^2(r) \left[\frac{\partial(\rho_1 g_{11}^{HS}(r))}{\partial \rho_1} \right]_{HS} \end{aligned} \quad (2.107)$$

Хімічний потенціал в свою чергу буде складатися із наступних доданків.

$$\beta\mu_1 = \beta\mu_1^{HS} + \beta\mu_1^{HTA} + \beta\mu_1^{BH}. \quad (2.108)$$

НТА означає високотемпературний вклад, який розраховується наступним чином:

$$\beta\mu_1^{HTA} = 2\pi\beta\rho_1 \left[2I(\rho_1) + \rho_1 \frac{\partial}{\partial \rho_1} I(\rho_1) \right]. \quad (2.109)$$

Наступний доданок, який відповідає вкладу, що враховується в рамках наближення Баркера-Гендерсона, має вигляд:

$$\begin{aligned} \beta\mu_1^{BH} = & -\pi\beta\rho_1 \left[2J(\rho_1) \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} + \rho_1 J(\rho_1) \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \right. \\ & \left. + 4\rho_1 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \frac{\partial}{\partial \rho_1} J(\rho_1) + \rho_1^2 \frac{\partial J(\rho_1)}{\partial \rho_1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} + \rho_1^2 \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial P} \right)_T^{HS} \frac{\partial^2 J(\rho_1)}{\partial \rho_1^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.110)$$

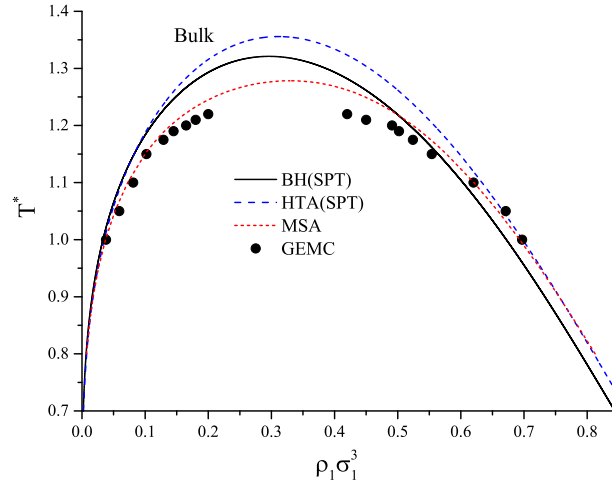


Рис. 2.14. Фазова діаграма для плинну Леннарда-Джонса в об'ємі в різних наближеннях. Точками позначено комп'ютерне моделювання [69].

де функції $I(\rho_1)$ і $J(\rho_1)$ – це інтеграли виду

$$I(\rho_1) = \int_0^{\infty} g_{11}^{HS}(r) u_{11}(r) r^2 dr, \quad J(\rho_1) = \int_0^{\infty} g_{11}^{HS}(r) u_{11}^2(r) r^2 dr. \quad (2.111)$$

На Рис. 2.14 показано фазові діаграми для плинну Леннарда-Джонса в об'ємі отримані в різних наближення та порівняні із комп'ютерним моделюванням.

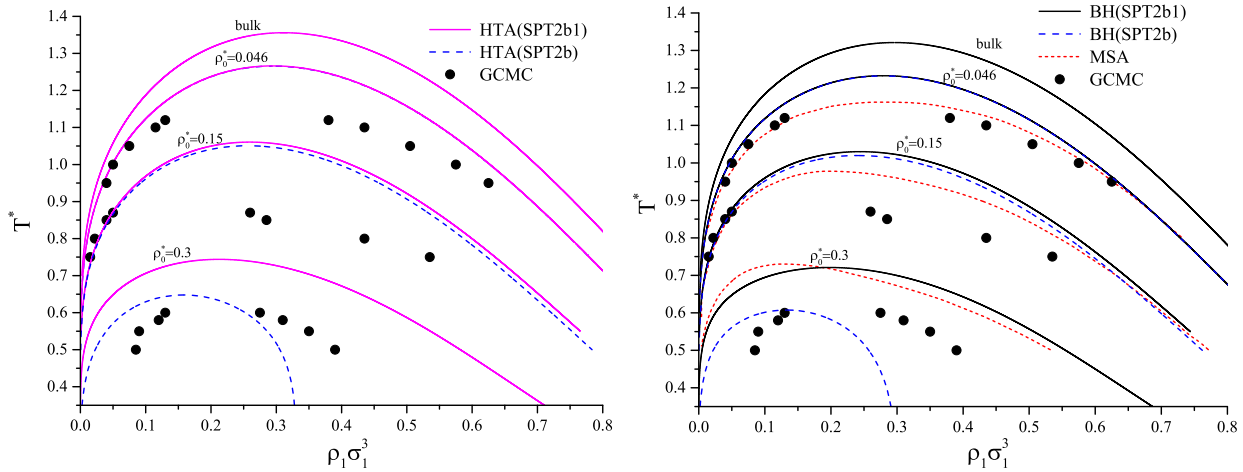


Рис. 2.15. Фазові діаграми газ-рідина плинну Леннадра-Джонса в ТК матриці різної пористості, отримані в різних наближеннях. Точками позначено комп'ютерне моделювання [263].

Як і слід було очікувати, наближення Баркера-Гендерсона (ВН) покращує фазову діаграму у порівнянні із високотемпературним наближенням (НТА), проте помітно поступається в точності середньо-сферичному наближенню (MSA).

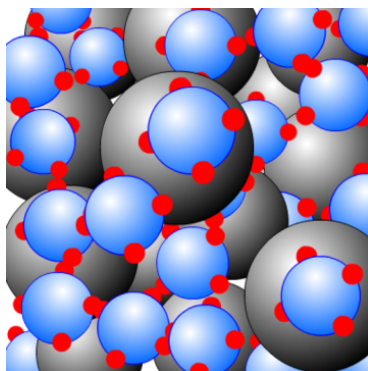


Рис. 2.16. Модель системи сіткоутворюючих колоїдів у неупорядкованій пористій матриці.

Подібну картину можна побачити на Рис. 2.15, де представлені фазові діаграми газ-рідина плинун Леннарда-Джонса в матриці із різною пористістю. У даному випадку, можна зауважити, що навіть середньо-сферичне наближення (MSA) не дає доброго опису для фазової поведінки плинун в матриці при заданих параметрах. Проте, якщо пористість достатньо висока, кількісне порівняння із комп'ютерним моделювання є цілком задовільне (Рис. 2.15).

2.10. Сіткоутворюючі плинни

Досліджено ще один клас об'єктів м'якої речовини, так звані, плямисті колоїди (patchy colloids). У цьому випадку, колоїдна частинка характеризується чотирма точками прилипання (Рис. 2.16). Це означає, що кожна плямиста частинка здатна утворити до чотирьох досить стійких зв'язків із іншими такими самими частинками. Зв'язок забезпечується парним потенціалом взаємодії між точками прилипання, який має форму квадратної ями. Такого роду колоїди можуть формувати кластери і, при досягненні перколяційного порогу, кластер таких колоїдів стає нескінченним. Ну і, звичайно, що притягальна взаємодія між колоїдами спричинює фазовий перехід газ-рідина, який природно відбувається при густинах менших тих, при яких досягається перколяційний поріг. Такого роду системи вже раніше досліджувались, зокрема в [264]. Проте, дослідження цих колоїдів в неупорядкованій матриці в даній роботі проводиться вперше. З цією метою, теорія масштабної частинки поєднується із термодинамічної теорією збурень Вертгайма

для асоціативних плинів і розширеною теорією Флорі-Стокмайєра для опису перколяції. Даний підхід передбачає не лише використання виразів для хімічного потенціалу і тиску системи відліку, але й необхідно володіти також контактним значенням радіальної функції розподілу плину в матриці, який також визначається із теорії масштабної частинки. З метою перевірки точності опису контактного значення радіальної функції розподілу ТК плину в матриці було проведено комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло. Підхід, запропонований на базі теорії масштабної частинки та термодинамічної теорії збурень Вертгайма, дозволив нам отримати вирази для тиску і хімічного потенціалу моделі плямистих колоїдів неупорядкованих в матриці, завдяки чому розраховано фазові діаграми газ-рідина для таких систем.

2.10.1. Модель

Модель сіткоутворюючого плину представлена плинном ТК частинками з діаметром σ_1 і з m_s еквівалентних сайтів, які притягуються за допомогою потенціалу квадратної ями і які розміщені на поверхні кожної ТК частинки. Відповідний парний потенціал $U(12)$ має вигляд

$$U(12) = U_{hs}(r) + \sum_{KL} U_{KL}(12), \quad (2.112)$$

де 1 і 2 позначають координати та орієнтації двох частинок, і $U_{KL}(12)$ є потенціал взаємодії “сайт-сайт” квадратної ями, який діє між сайтами K і L , тобто:

$$U_{KL}(12) \equiv U_{KL}(z) = \begin{cases} \epsilon_{ass} < 0, & z < \omega \\ 0, & z \geq \omega \end{cases}. \quad (2.113)$$

Тут z відстань між сайтами, ϵ_{ass} позначає глибину ями і ω позначає ширину ями, яка рівна $\omega = 0.119\sigma_1$.

Ми припускаємо, що дана модель плину поміщена в пористе середовище, яке представлене ТК або ТКП матрицею. Матриця характеризується ТК частинками діаметром σ_0 і двома типами пористості [73, 75, 254], тобто геометричною пористістю ϕ_0 та пористістю пробної частинки ϕ . Для ТК матриці $\phi_0 = 1 - \eta_0$ і для ТКП

матриці $\phi_0 = \exp(-\eta_0)$, де $\eta_0 = \pi\rho_0\sigma_0^3/6$. Другий тип пористості визначається надлишковим значенням хімічного потенціалу $\mu_1^{(ex)}$ частинок плин у граничному випадку безмежного розведення, тобто $\phi = \exp(-\beta\mu_1^{(ex)})$, де $\beta = 1/k_B T$. Плин характеризується температурою T і густиною ρ_1 .

Термодинамічні властивості системи будуть розраховуватися за допомогою нещодавно запропонованої удосконаленої термодинамічної теорії збурень для асоційованих плинів (ТТЗ) [106]. Для вільної енергії Гельмгольца A маємо:

$$\frac{\beta A}{N} = \frac{\beta A_{hs}}{N} + \frac{\beta A_{ass}}{N}, \quad (2.114)$$

Для A_{ass} отримуємо:

$$\frac{\beta A_{ass}}{N} = m_s \left(\ln X - \frac{X}{2} + \frac{1}{2} \right), \quad (2.115)$$

де X фракція незв'язаних частинок, яка слідує з розв'язку наступних алгебраїчних рівнянь.

$$m_s \rho \Delta(\eta_1^{(e)}(X)) X^2 + X - 1 = 0, \quad (2.116)$$

де

$$\Delta(\eta_1^{(e)}(X)) = 4\pi K_{ass} g_{11}^{(hs)}(\sigma_1^+, \eta_1^{(e)}(X)), \quad (2.117)$$

$$K_{ass} = \int_{\sigma_1}^{\sigma_1 + \omega} r^2 \bar{f}_{ass}(r) dr. \quad (2.118)$$

Відповідно до удосконаленої версії ТТЗ контактне значення може бути обчислене при ефективному значенні упаковки плин $\eta_1^{(e)}(X)$, тобто

$$\eta_1^{(e)}(X) = \eta_1 [1 + \kappa (1 - X)]. \quad (2.119)$$

Тут $\eta_1 = \pi\rho_1\sigma_1^3/6$ і

$$\kappa = \frac{3}{4} m_s \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{6} \pi \right). \quad (2.120)$$

Структурні та термодинамічні властивості системи відліку, яка представлена ТК плин в матриці ТК або ТКП можуть бути розраховані за допомогою теорії ТМЧ у наближенні SPT2b1:

$$\frac{\beta A_{hs}}{N} = \beta \mu_{hs} - \frac{\beta P_{hs}}{\rho_1}, \quad (2.121)$$

де

$$\begin{aligned} \frac{\beta P_{hs}}{\rho_1} &= \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} \frac{\phi_0}{\phi} + \left(\frac{\phi_0}{\phi} - 1 \right) \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right) \\ &+ \frac{a}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2b}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \end{aligned} \quad (2.122)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_{hs} &= \ln(\Lambda_1^3 \rho_1) + \beta \mu_1^{(ex)} - \ln \left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0} \right) + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0 \phi (1 - \eta_1/\phi_0)} + (1 + a) \frac{\eta_0/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \\ &+ \frac{(a + 2b)}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2b}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}. \end{aligned} \quad (2.123)$$

і $\phi = \exp(-\beta \mu_1^{(ex)})$. Тут

$$a = 6 + \frac{3\eta_0\tau(\tau + 4)}{1 - \eta_0} + \frac{9\eta_0^2\tau^2}{(1 - \eta_0)^2}, \quad b = \frac{9}{2} \left(1 + \frac{\tau\eta_0}{1 - \eta_0} \right)^2, \quad (2.124)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_1^{(ex)} &= -\ln(1 - \eta_0) + \frac{9\eta_0^2}{2(1 - \eta_0)^2} - \eta_0 Z_0 + \left[3\eta_0 Z_0 - \frac{3\eta_0(1 + 2\eta_0)}{(1 - \eta_0)^2} \right] (1 + \tau) \\ &- \left[3\eta_0 Z_0 - \frac{3\eta_0(1 + 2\eta_0)}{3(1 - \eta_0)^2} \right] (1 + \tau)^2 + \eta_0 Z_0 (1 + \tau)^3, \end{aligned} \quad (2.125)$$

$Z_0 = (1 + \eta_0 + \eta_0^2)/(1 - \eta_0)^3$ для плин у ТК матриці і

$$a = 6 + 3\eta_0\tau(\tau + 4) + \frac{9}{2}\eta_0^2\tau^2, \quad b = \frac{9}{2}(1 + \eta_0\tau)^2, \quad \beta \mu_1^{(ex)} = \eta_0(1 + \tau)^3. \quad (2.126)$$

для плин в ТКП матриці. В (2.124)-(2.126) $\tau = \sigma_1/\sigma_0$.

Використовуючи концепцію теорії ТМЧ для системи ТК плин в ТК (або ТКП) матриці, виведемо вираз контактного значення радіальної функції розподілу плин-плин. Для цього розглянемо масштабну частинку діаметром σ_{1s} і запишемо імовірність її успішного потрапляння в систему:

$$g_{1s}^{(hs)}(\sigma_{1s}^+, \eta_1) = \frac{1}{p_0(\sigma_s) - \eta_1(1 + \sigma_s/\sigma_1)^3}, \quad (2.127)$$

де $\sigma_{1s} = (\sigma_1 + \sigma_s)/2$ і $p_0(\sigma_s)$ – імовірність знаходження порожнини створеної масштабною частинкою в матриці за відсутності плин [75]. Ми припускаємо

$$g_{1s}^{(hs)}(\sigma_{1s}^+, \eta_1) = G_{1s}^{(0)} + G_{1s}^{(1)} \frac{\sigma_s}{\sigma_s + \sigma_1}, \quad (2.128)$$

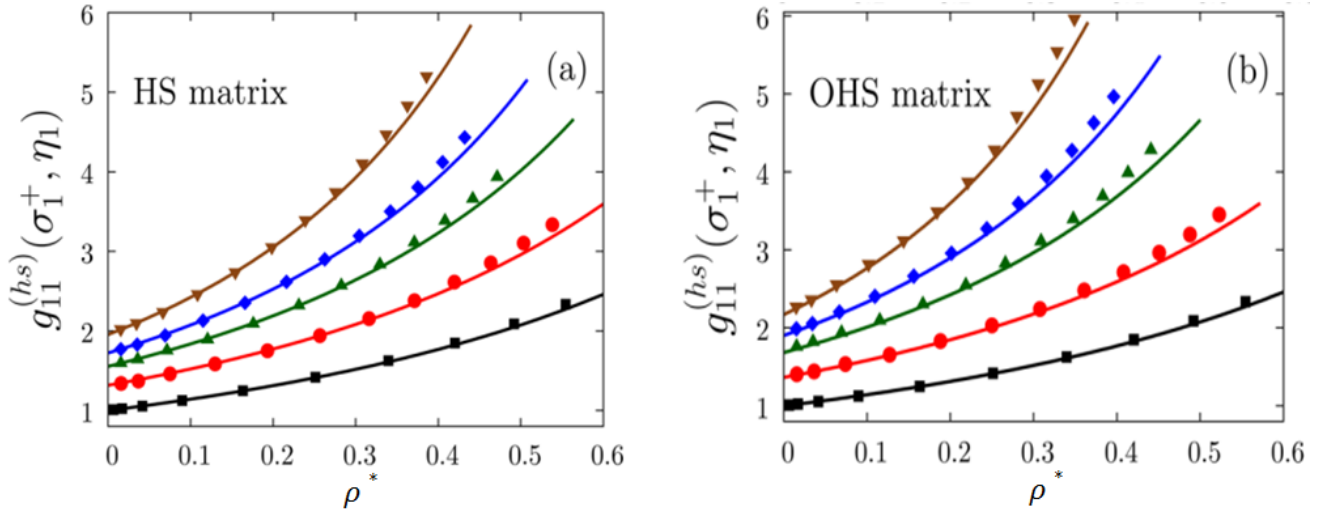


Рис. 2.17. $g_{11}^{(hs)}(\sigma_1^+, \eta_1)$ від ρ_1^* для ТК плин у ТК матриці (ліворуч) при $\phi_0 = 0.874$ і $\tau = 1$ (кружечками), $\phi_0 = 0.779$ і $\tau = 1/2$ (трикутники), $\phi_0 = 0.703$ і $\tau = 1/3$ (ромби), $\phi_0 = 0.610$ і $\tau = 1/5$ (перевернуті трикутники) при $\phi_0 = 0$ (квадрати) та для ТКП матриці (праворуч) при $\phi_0 = 0.877$ і $\tau = 1$ (кружечки), $\phi_0 = 0.733$ і $\tau = 1/2$ (трикутники), $\phi_0 = 0.642$ і $\tau = 1/3$ (ромби), $\phi_0 = 0.545$ і $\tau = 1/5$ (трикутники) при $\phi_0 = 1$ (квадрати). Тут $\tau = \sigma_1/\sigma_0$. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання МК.

де коефіцієнти розкладу $G_{1s}^{(0)}$ і $G_{1s}^{(1)}$ слідують з неперервності $g_{1s}^{(hs)}(\sigma_{1s}, \eta_1)$ і $\partial g_{1s}(\sigma_{1s}, \eta_1)/\partial \sigma_s$ при $\sigma_s = 0$. Для $\sigma_s = \sigma_1$ маємо:

$$g_{11}^{(hs)}(\sigma_1^+, \eta_1) = \frac{1}{\phi_0 - \eta_1} + \frac{3}{2} \frac{(\eta_1 + \eta_0 \tau q_0)}{(\phi_0 - \eta_1)^2}, \quad (2.129)$$

де для ТК плин у ТК матриці $q_0 = 1$ і в ТКП матриці $q_0 = \phi_0$. Зазначимо, що для ТК плин, за відсутності пористого середовища ($\phi_0 = 1$, $\eta_0 = 0$), отриманий вираз переходить у відомий вираз для контактного значення в наближенні Перкуса-Євіка [103].

2.10.2. Результати

Використовуючи вище описану теорію ми розрахували фазові діаграми газ-рідина та лінію перколяційного порогу чотирьохсайтової версії сіткоутворюючої моделі плин у ТК та ТКП матрицях. Лінію перколяційного порогу пораховано за допомогою недавно запропонованого розширення наближення Флорі-Стокмайера. Відповідно до цього розширення, положення перколяційної лінії в $\rho_1 - T$ координатах визначається наступним співвідношенням:

$$X = \frac{m_s - 2}{m_s - 1}. \quad (2.130)$$

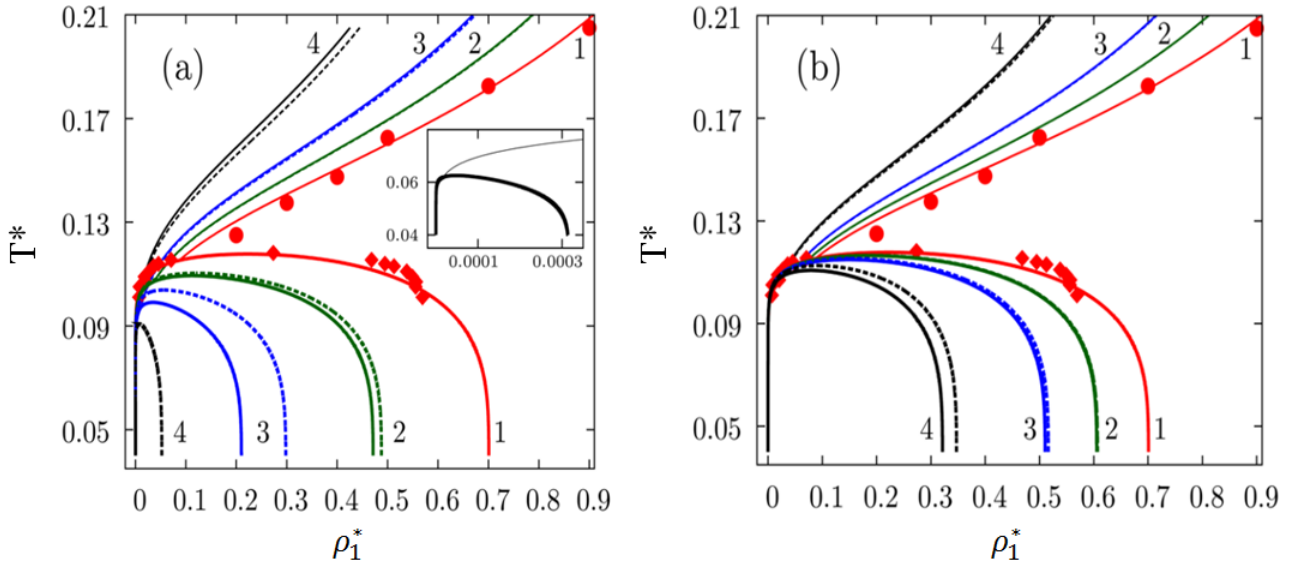


Рис. 2.18. Фазові діаграми газ-рідина та лінія перколяційного порогу плямистих колоїдів в невідпорядкованих матрицях ТК (суцільна лінія) і ТКП (штрихова лінія) із розмірами матричних частинок $\tau = 1$ (ліворуч) і $\tau = 1/5$ (праворуч), де $\tau = \sigma_1/\sigma_0$. $\phi_0 = 1$ (лінія 1), $\phi_0 = 0.9$ (лінія 2), $\phi_0 = 0.8$ (лінія 3), $\phi_0 = 0.6$ (лінія 4). Точками позначено результати комп'ютерного моделювання МК для $\phi_0 = 1$.

На Рис. 2.17 проведено порівняння теоретичних результатів для контактної значення функції розподілу ТК плин у матриці та результатів комп'ютерного моделювання Монте-Карло (МК), яке проводилося в рамках даного дослідження. Можна зауважити, що, загалом, узгодження теоретичних результатів та комп'ютерного моделювання є дуже добрим.

На Рис. 2.18 представлено результати для фазової діаграми газ-рідина та перколяційного переходу для чотирьохсайтової моделі при чотирьох значеннях ϕ_0 і двох значень τ , тобто $\phi_0 = 1, 0.9, 0.8, 0.6$ і $\tau = 1$. Спостережено, що із збільшенням упаковки матриці η_0 (або зменшенням пористості ϕ_0) область фазової рівноваги звужується, а критична точка рухається у напрямку нижчих густин та нижчих температур.

Представлені розрахунки ілюструють застосовність ТМЧ при розробці теорій для опису складних плинів, що знаходяться в невідпорядкованій матриці. Слід зауважити, що підхід, який ґрунтується на поєднанні теорій ТМЧ із ТТЗ, уже знаходить своє застосування також при описі фазової поведінки полімерних систем в невідпорядкованому пористому середовищі.

2.11. Висновки

Теорія масштабної частинки узагальнена на випадок опису термодинамічних властивостей твердокулькового плину в неупорядкованій матриці пористого середовища. Розглянуто декілька моделей неупорядкованого пористого середовища: матриця рівноважної системи твердих куль, матриця випадково розташованих твердих куль з перетинанням, губкоподібна матриці та матриця твердих сфероциліндричних частинок з перетинанням.

Шляхом порівняльного аналізу термодинамічних властивостей твердокулькового плину в неупорядкованих матрицях із якісно відмінною морфологічною структурою перевірено ідею так званого морфологічного підходу. На прикладі моделей матриці випадково розташованих твердих сфер з перетинанням і губкоподібної матриці показано, що твердокулковий плин в матрицях із однаковими пористостями та приведеними площами поверхні пор буде володіти однаковими залежностями хімічного потенціалу від густини.

На основі розробленої теорії отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу та тиску плину у згаданих системах, а також запропоновано вираз для опису контактного значення парної функції розподілу плин-плин.

В рамках теорії збурень продемонстровано застосовність теорії масштабної частинки для опису системи відліку при вивченні фазової поведінки газ-рідина простих та асоціативних сіткоутворюючих плинах. Показано, що для обидвох плинів просторове обмеження неупорядкованої матриці спричинює звуження області співіснування газ-рідина та пониження критичної температури і густини.

Кількісні результати теорії з високою точністю співпадають із даними комп'ютерного моделювання, яке також проводилось в рамках цієї роботи. Показано, що термодинамічні властивості твердокулькового плину, що знаходиться в неупорядкованій матриці визначається, в основному, пористістю матриці та приведеної площею поверхні пор. Виявлено, що при зменшенні приведеної площі поверхні пор ефект просторового обмеження послаблюється.

РОЗДІЛ 3

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ГАЗ-РІДИНА ІОННИХ РІДИН: ПРИМІТИВНІ МОДЕЛІ З АСИМЕТРІЄЮ В РОЗМІРАХ І ЗАРЯДАХ ТА ЯВНЕ ВРАХУВАННЯ РОЗЧИННИКА

3.1. Вступ

У цьому розділі вивчається вплив асиметрії в розмірах і зарядах на критичні параметри газ-рідина примітивних моделей (ПМ) іонного плинину в об'ємі. Ми використовуємо і розвиваємо статистичну теорію, що використовує метод колективних змінних (КЗ) (див. [133] і цитування там). В рамках цього підходу можна отримати точне функціональне представлення великої статистичної суми і на його основі сформулювати теорію збурень. В [134, 138, 265] був встановлений зв'язок між вище згаданим підходом та іншими відомими теоріями. Ми також використовуємо метод, запропонований нами в [134], ідея якого полягає у визначенні хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку і який дозволяє врахувати кореляційні ефекти вищого порядку ніж гаусовий. Застосування цього методу до випадку зарядоасиметричної ПМ з іонами однакового розміру дало змогу нам отримати залежності для $T_c^*(z)$ and $\rho_c^*(z)$, які якісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання [134]. Цей підхід також дав достатньо добрі кількісні оцінки для критичних параметрів обмеженої примітивної моделі (ОПМ) [141]. Тут ми вивчаємо загальний випадок ПМ із асиметрією в зарядах і розмірах.

Також досліджується фазову поведінку іонної моделі, в якій явно враховується присутність розчинника. Ми розвиваємо підхід, що використовує метод КЗ

на випадок трикомпонентної системи, в якій дві компоненти представляються, як суміш двох сортів іонів протилежного знаку, а третя компонента – нейтральними частинками. Для такої системи отримано вираз для вільної енергії, парціальних хімічних потенціалів і тиску в наближенні хаотичних фаз (НХФ). Ми обчислюємо та аналізуємо фазові діаграми моделі, в якій розчинник представлений нейтральними твердими сферами, використовуючи три відомі теоретичні підходи, а саме: НХФ з розбиттям Вікса-Чандлера-Андерсона для кулонівського потенціалу [266], середньосферичне наближення (ССН або MSA – mean-spherical approximation) [101] та асоціативне середньо-сферичне наближення (АССН) [107].

Результати цього розділу опубліковано в роботах [267–271].

3.2. Статистична теорія асиметричних примітивних моделей іонної рідини. Метод КЗ

3.2.1. Модель

Розглянемо однорідну двокомпонентну систему, до складу якої входять N_+ позитивно заряджених іонів (катионів) і N_- негативно заряджених іонів (аніонів). Іони представляються як заряджені тверді кульки (ТК), які мають діаметр σ_α і заряд q_α , де $\alpha = +, -$, при цьому $q_+ = q$ і $q_- = -zq$ (q – елементарний заряд). Іони знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Система в цілому є електронейтральною: $\sum_{\alpha=+,-} q_\alpha \rho_\alpha = 0$, $\rho_\alpha = N_\alpha/V$ – густина числа частинок сорту α . Така модель називається двокомпонентною примітивною моделлю (ПМ або *англ.* PM – primitive model). Випадок $z = 1$ і $\sigma_+ = \sigma_-$ відповідає обмеженій примітивній моделі (ОПМ або *англ.* RPM – restricted primitive model).

Припускається, що міжчастинковий потенціал попарної взаємодії ПМ можна представити у такому вигляді:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \phi_{\alpha\beta}^{HS}(r) + \phi_{\alpha\beta}^C(r), \quad (3.1)$$

де $\phi_{\alpha\beta}^{HS}(r)$ – це потенціал взаємодії між двома адитивними ТК з діаметрами σ_+ і σ_- , який може розглядатися в рамках формалізму системи відліку (СВ); $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$ –

потенціал кулонівської взаємодії: $\phi_{\alpha\beta}^C(r) = q_\alpha q_\beta \phi^C(r)$, де $\phi^C(r) = 1/(Dr)$ і D – це діелектрична стала. Для асиметричних ПМ можна ввести параметри, які характеризують асиметрію у розмірах і зарядах, а саме:

$$\lambda = \frac{\sigma_+}{\sigma_-}, \quad z = \frac{q_+}{|q_-|}.$$

Іонна система знаходиться в рівновазі у великому канонічному ансамблі. Тоді велика статистична сума (ВСС) моделі записується у вигляді:

$$\Xi[\nu_\alpha] = \sum_{N_+ \geq 0} \sum_{N_- \geq 0} \prod_{\alpha=+,-} \frac{\exp(\nu_\alpha N_\alpha)}{N_\alpha!} \int (d\Gamma) \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} U_{\alpha\beta}(r_{ij}) \right], \quad (3.2)$$

де введено такі позначення: ν_α – це безрозмірний хімічний потенціал $\nu_\alpha = \beta\mu_\alpha - 3 \ln \Lambda_\alpha$, μ_α – хімічний потенціал частинки сорту α , $\beta = 1/k_B T$ – обернена температура, $\Lambda_\alpha^{-1} = (2\pi m_\alpha \beta^{-1}/h^2)^{1/2}$ – теплова хвиля де Бройля; $(d\Gamma)$ – це елемент конфігураційного простору всіх частинок.

Слід зауважити, що регуляризація кулонівського потенціалу $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$ всередині твердого кору є до певної міри довільною. В літературі використовуються різні типи регуляризації кулонівського потенціалу [128, 272]. В рамках гаусового наближення найкращі оцінки для критичної температури були отримані з регуляризацією [273], що приводить до так званого оптимізованого наближення хаотичних фаз (ОНХФ), або ССН. Проте, це наближення не працює належним чином у вищих порядках теорії збурень [128]. Тут ми використовуємо для $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$ регуляризаційну схему Вікса-Чандлера-Андерсена (ВЧА) [266]:

$$\phi_{\alpha\beta}^C(r) = \begin{cases} q_\alpha q_\beta / \sigma_{\alpha\beta}, & r < \sigma_{\alpha\beta} \\ q_\alpha q_\beta / r, & r \geq \sigma_{\alpha\beta}. \end{cases} \quad (3.3)$$

3.2.2. Функціональний інтеграл. Гаусове наближення

Використовуючи теорію, розвинуту в [133] для випадку багатокomпонентної системи з короткосяжними і далекосяжними (кулонівськими) взаємодіями у великому канонічному ансамблі, ми можемо записати ВСС моделі (3.2) з потенціалом

взаємодії (3.1) у вигляді функціонального інтегралу [268]:

$$\begin{aligned} \Xi[\nu_\alpha] = & \Xi_{\text{MF}}[\bar{\nu}_\alpha] \int (d\rho) \int (d\omega) \exp \left\{ -\frac{\beta}{2V} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}_{\alpha\beta}^C(k) \rho_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{-\mathbf{k},\beta} \right. \\ & + i \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{\mathbf{k},\alpha} + \sum_{n \geq 2} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\bar{\nu}_\alpha; k_1, \dots, k_n) \\ & \left. \times \omega_{\mathbf{k}_1, \alpha_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n, \alpha_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right\}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

де $\Xi_{\text{MF}}[\bar{\nu}_\alpha]$ – це ВСС в наближенні СП і $\bar{\nu}_\alpha$ – ренормалізований хімічний потенціал

$$\bar{\nu}_\alpha = \nu_\alpha + \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}_{\alpha\alpha}^C(k).$$

$\rho_{\mathbf{k},\alpha} = \rho_{\mathbf{k},\alpha}^c - i\rho_{\mathbf{k},\alpha}^s$ – це КЗ, яка описує значення $\mathbf{k}$ -ої моди флуктуацій числа частинок сорту α , індекси c і s позначають реальну та уявну частини $\rho_{\mathbf{k},\alpha}$ і $\rho_{\mathbf{k},\alpha}^c$ ($\rho_{\mathbf{k},\alpha}^s$) набувають всіх дійсних значень від $-\infty$ до $+\infty$. Змінна $\omega_{\mathbf{k},\alpha}$ є спряженою до КЗ $\rho_{\mathbf{k},\alpha}$. $(d\rho)$ і $(d\omega)$ – це елементи об'ємів фазового простору КЗ

$$(d\rho) = \prod_{\alpha} d\rho_{0,\alpha} \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} d\rho_{\mathbf{k},\alpha}^c d\rho_{\mathbf{k},\alpha}^s, \quad (d\omega) = \prod_{\alpha} d\omega_{0,\alpha} \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} d\omega_{\mathbf{k},\alpha}^c d\omega_{\mathbf{k},\alpha}^s,$$

де добуток за $\mathbf{k}$ здійснюється у верхньому напівпросторі ($\rho_{-\mathbf{k},\alpha} = \rho_{\mathbf{k},\alpha}^*$, $\omega_{-\mathbf{k},\alpha} = \omega_{\mathbf{k},\alpha}^*$).

$\tilde{\phi}_{\alpha\beta}^C(k)$ – фур'є-образ кулонівського потенціалу $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$. У випадку регуляризації ВЧА (3.3), для $\beta\tilde{\phi}_{\alpha\beta}^C(k)$ отримуємо

$$\beta\tilde{\phi}_{++}^C(k) = \frac{4\pi z \sigma_{\pm}^3}{T^*(1+\delta)} \frac{\sin(x(1+\delta))}{x^3}, \quad (3.5)$$

$$\beta\tilde{\phi}_{--}^C(k) = \frac{4\pi \sigma_{\pm}^3}{T^* z (1-\delta)} \frac{\sin(x(1-\delta))}{x^3}, \quad (3.6)$$

$$\beta\tilde{\phi}_{+-}^C(k) = -\frac{4\pi \sigma_{\pm}^3 \sin(x)}{T^* x^3}, \quad (3.7)$$

де введені позначення:

$$T^* = \frac{k_B T \sigma_{\pm}}{q^2 z} \quad (3.8)$$

– безрозмірна температура, $x = k\sigma_{\pm}$, $\sigma_{\pm} = \frac{\sigma_+ + \sigma_-}{2}$,

$$\delta = \frac{\lambda - 1}{\lambda + 1}. \quad (3.9)$$

Кумулянт $\mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ співпадає з фур'є-образом n -частинкової утятої (truncated) кореляційної функції СВ [133]. $\mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ залежить від хвильових векторів $\mathbf{k}_i$ і парціальних хімічних потенціалів $\bar{\nu}_\alpha$.

Розглянемо гаусове наближення $\Xi[\nu_\alpha]$, покладаючи в (3.4) $\mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \equiv 0$ для $n \geq 3$. Тоді, після інтегрування за КЗ $\omega_{\mathbf{k},\alpha}$ отримуємо:

$$\Xi_G[\nu_\alpha] = \Xi_{MF}[\bar{\nu}_\alpha] \Xi' \int (d\rho) \exp \left\{ -\frac{1}{2N} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}(k) \rho_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{-\mathbf{k},\beta} \right\}, \quad (3.10)$$

де $\tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}(k)$ – це фур'є-образ прямої кореляційної функції в гаусовому наближенні

$$\tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}(k) = \beta \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}_{\alpha\beta}^C(k) + \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(k),$$

$\tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(k)$ – фур'є-образ прямої кореляційної функції двокомпонентної системи ТК, яка пов'язана з $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k)$ за допомогою співвідношення $\tilde{\mathcal{C}}_2^{\text{HS}}(k) \mathfrak{M}_2(k) = \underline{1}$, де $\tilde{\mathcal{C}}_2^{\text{HS}}(k)$ позначає матрицю з елементами $\tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(k)/\sqrt{N_\alpha N_\beta}$ і $\mathfrak{M}_2$ – матрицю з елементами $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k)$; $\underline{1}$ – одинична матриця. Слід зауважити, що $\tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}(k)$ пов'язана зі звичайною прямою кореляційною функцією $\tilde{c}_{\alpha\beta}(k)$ співвідношенням [103]

$$\tilde{\mathcal{C}}_{\alpha\beta}(k) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\langle \rho_\alpha \rangle} - \tilde{c}_{\alpha\beta}(k),$$

де $\rho_\alpha = \langle N_\alpha \rangle / V$.

Діагоналізація квадратичної форми в (3.10) приводить до рівняння

$$\Xi_G[\nu_\alpha] = \Xi_{\text{HS}}[\bar{\nu}_\alpha] \Xi' \int (d\xi) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\varepsilon}_\alpha(k) \xi_{\mathbf{k},\alpha} \xi_{-\mathbf{k},\alpha} \right\}. \quad (3.11)$$

Власні значення $\tilde{\varepsilon}_1(k)$ і $\tilde{\varepsilon}_2(k)$ в довгохвильовій границі мають вигляд [268]:

$$\tilde{\varepsilon}_1(k=0) = \infty, \quad (3.12)$$

$$\tilde{\varepsilon}_2(k=0) = \frac{1+z}{1+z^2} \left(-\frac{4\pi\rho^*z\delta^2}{3T^*(1+z)} + \tilde{c}_{++}^{\text{HS}}(0) + 2\sqrt{z}\tilde{c}_{+-}^{\text{HS}}(0) + z\tilde{c}_{--}^{\text{HS}}(0) \right), \quad (3.13)$$

де T^* і δ задаються рівняннями (3.8)-(3.9) і

$$\rho^* = \rho\sigma_\pm^3 \quad (3.14)$$

позначає безрозмірну густину загального числа частинок. З (3.12) отримується рівняння

$$\tilde{G}_{QQ}(k=0) = 0, \quad (3.15)$$

де $\tilde{G}_{QQ}(k=0)$ – це фур’є образ урізаної кореляційної функції заряд-заряд. Рівняння (3.15) вказує на те, що перше правило Стілінжера-Ловетта виконується.

Власні вектори $\xi_{\mathbf{k},1}$ і $\xi_{\mathbf{k},2}$ в довгохвильовій границі мають вигляд [268]:

$$\xi_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}} \rho_{0,Q}, \quad (3.16)$$

$$\xi_{0,2} = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}} \left(\frac{1+z^2}{1+z} \rho_{0,N} + \frac{1-z}{1+z} \rho_{0,Q} \right), \quad (3.17)$$

де КЗ $\rho_{0,N} = \rho_{0,+} + \rho_{0,-}$ і $\rho_{0,Q} = z\rho_{0,+} - \rho_{0,-}$ описують довгохвильові флуктуації, відповідно, густини загального числа частинок і зарядової густини. Як видно з р-ня (3.16), КЗ $\xi_{0,1}$ описує флуктуації зарядової густини. В загальному випадку $z \neq 1$, $\xi_{0,2}$ є лінійною комбінацією КЗ $\rho_{0,N}$ і $\rho_{0,Q}$ із z -залежними коефіцієнтами (р-ня (3.17)). При $z = 1$, КЗ $\xi_{0,2}$ описує виключно флуктуації густини загального числа частинок. Тому, ми припускаємо, що КЗ $\xi_{0,2}$ є пов’язана з параметром порядку, який виникає нижче критичної точки газ-рідина.

При $\delta = 0$, $\tilde{\varepsilon}_2(k=0)$ зводиться до вигляду

$$\tilde{\varepsilon}_2(\delta=0; k=0) = \frac{(1+z)^2}{1+z^2} \frac{1}{S_2(0)},$$

де $S_2(0)$ – це двочастинковий структурний фактор однокомпонентної системи ТК при $k=0$. В наближенні Перкуса-Євіка (ПЄ) [103]

$$S_2(0) = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}, \quad (3.18)$$

де $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$. Слід зазначити, що $\tilde{\varepsilon}_2(\delta=0; k=0)$ набуває тільки додатніх значень. Це означає, що у випадку іонів однакового розміру фазового відокремлення в дві однорідні фази не можна отримати, якщо обмежитися тільки гаусовим наближенням

Рівняння $\tilde{\varepsilon}_2(\delta \neq 0; k = 0) = 0$ дає спінодальну криву газ-рідина в гаусовому наближенні

$$T_s^* = \frac{4\pi\rho^*\delta^2}{3(1+z)} \left(\tilde{c}_{++}^{\text{HS}}(0)/z + 2\tilde{c}_{+-}^{\text{HS}}(0)/\sqrt{z} + \tilde{c}_{--}^{\text{HS}}(0) \right)^{-1}. \quad (3.19)$$

Рівняння (3.19) є аналогічним до рівняння, отриманого в [132], але для іншої регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору. Відповідно, поведінка параметрів КТ (точки максимуму спінодалі (3.19)) зі зміною δ узгоджується з результатами, отриманими в [132]. Слід зауважити, що тільки деякі із цих залежностей узгоджуються з передбаченнями комп'ютерного моделювання. Для того, щоб коректно описати ефекти асиметрії в розмірах і зарядах іонів на критичні параметри, необхідно врахувати члени вищого порядку ніж гаусовий у функціональному гамільтоніані (3.4). Це завдання буде розглянуто нижче.

Після інтегрування в $\mathbf{r}$ -ні (3.11), отримуємо логарифм ВСС в гаусовому наближенні:

$$\ln \Xi_G[\nu_\alpha] = \ln \Xi_{\text{HS}}[\bar{\nu}_\alpha] - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \det [\mathbf{1} + \Phi_C \mathfrak{M}_2], \quad (3.20)$$

де Φ_C and $\mathfrak{M}_2$ – це матриці, елементами яких є, відповідно, фур'є-образи потенціалів $\beta\tilde{\phi}_{\alpha\beta}^C(k)$ і кумулянти $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(\bar{\nu}_\alpha; k)$.

3.2.3. Врахування вищих порядків теорії збурень. Хімічний потенціал спряжений до параметра порядку

Для того, щоб дослідити фазові діаграми газ-рідина асиметричних ПМ, ми використовуємо метод, запропонований в [134]. Використовуючи ідеї [134], ми виходимо з виразу для ВСС в гаусовому наближенні (3.20), пам'ятаючи, що $\ln \Xi_{\text{HS}}$ і $\mathfrak{M}_2$ є функціями повних хімічних потенціалів ν_α .

Спершу, ми переходимо в (3.20) від сортових хімічних потенціалів ν_+ і ν_- до їх лінійних комбінацій

$$\nu_1 = \frac{z\nu_+ - \nu_-}{\sqrt{1+z^2}}, \quad \nu_2 = \frac{\nu_+ + z\nu_-}{\sqrt{1+z^2}}. \quad (3.21)$$

Хімічні потенціали ν_1 і ν_2 є спряженими, відповідно, до КЗ $\xi_{0,1}$ і $\xi_{0,2}$ (р-ня (3.16)-(3.17)). Оскільки ми визначили, що КЗ $\xi_{0,2}$ є пов'язана з параметром порядку, то нам особливо цікавим є ν_2 .

Ми апроксимуємо кумулянти $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k)$ їхніми значеннями в довгохвильовій границі, покладаючи $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k) = \mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k=0) = \mathfrak{M}_{\alpha\beta}$. Тепер, пам'ятаючи, що $\ln \Xi_{\text{HS}}$ і $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n}$ є функціями повних хімічних потенціалів, ми представляємо ν_1 і ν_2 як

$$\nu_1 = \nu_1^0 + \lambda^0 \Delta\nu_1, \quad \nu_2 = \nu_2^0 + \lambda^0 \Delta\nu_2,$$

де ν_1^0 і ν_2^0 – це середньопольові частини ν_1 і ν_2 , а $\Delta\nu_1$ і $\Delta\nu_2$ є розв'язками рівнянь

$$\frac{\partial \ln \Xi_G(\nu_1, \nu_2)}{\partial \Delta\nu_1} = 0, \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial \ln \Xi_G(\nu_1, \nu_2)}{\partial \Delta\nu_2} = \lambda^0 (\langle N_+ \rangle_{\text{HS}} + z \langle N_- \rangle_{\text{HS}}). \quad (3.23)$$

Розв'язок рівнянь (3.22)-(3.23) для “суттєвого” (спряженого до параметра порядку) хімічного потенціалу $\Delta\nu_2$ шукається шляхом поступових наближень, використовуючи схему, запропоновану в [134]. У першому нетривіальному наближенні, яке відповідає $\Delta\nu_1 = 0$, $\Delta\nu_2$ матиме вигляд:

$$\Delta\nu_2 = \frac{\sqrt{1+z^2}}{2V [\mathfrak{M}_{++} + 2z\mathfrak{M}_{+-} + z^2\mathfrak{M}_{--}]} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\det [\mathbb{1} + \Phi_C \mathfrak{M}_2]} \left(\beta \tilde{\phi}_{++}(k) \mathcal{S}_1 + \beta \tilde{\phi}_{--}(k) \mathcal{S}_2 + 2\beta \tilde{\phi}_{+-}(k) \mathcal{S}_3 \right), \quad (3.24)$$

де

$$\mathcal{S}_1 = \mathfrak{M}_{+++} + z\mathfrak{M}_{++-}, \quad \mathcal{S}_2 = \mathfrak{M}_{+--} + z\mathfrak{M}_{---}, \quad \mathcal{S}_3 = \mathfrak{M}_{+-+} + z\mathfrak{M}_{+--}. \quad (3.25)$$

Важливо зазначити, що формули (3.24)-(3.25), крім двочастинкових кумулянтів $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2}$, містять тричастинкові кумулянти $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}$, або, еквівалентно, тричастинкові кореляційні функції СВ.

В результаті, повний хімічний потенціал ν_2 представляється у вигляді:

$$\nu_2 = \nu_2^{HS} + \nu_2^S + \Delta\nu_2, \quad (3.26)$$

де

$$\nu_2^{HS} = \frac{\nu_+^{HS} + z\nu_-^{HS}}{\sqrt{1+z^2}}, \quad (3.27)$$

ν_+^{HS} (ν_-^{HS}) позначає хімічний потенціал ТК сорту α . У наближенні ПЄ, для ν_2^{HS} отримуємо:

$$\begin{aligned} \nu_2^{HS} = & \frac{1+z}{\sqrt{1+z^2}} \left[\ln \eta + \ln(1-\eta) + \frac{z}{1+z} \ln(z) - \ln(z+\lambda^3) + \frac{\eta(1+\eta+\eta^2)}{(1-\eta)^3} \right. \\ & - \frac{3\eta}{2(1+z)(1-\eta)^3(z+\lambda^3)^2} [2z\eta(1-\lambda)^2((1+\lambda)(z+\lambda^3) + \eta\lambda(z+\lambda^2)) \\ & \left. - 4(z+\lambda)(z+\lambda^2)(z+\lambda^3)(1-\eta)^2 - 3\eta(z+\lambda^2)^3(1-\eta)] \right]. \end{aligned} \quad (3.28)$$

ν_2^S – це комбінація власноенергетичних частин хімічних потенціалів ν_+ і ν_-

$$\nu_2^S = -\frac{1}{2V\sqrt{1+z^2}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\beta\tilde{\phi}_{++}^C(k) + z\beta\tilde{\phi}_{--}^C(k) \right) = \frac{(1+\lambda)(z+\lambda)}{4T^*\lambda\sqrt{1+z^2}}. \quad (3.29)$$

Тепер слід зробити декілька коментарів.

- В нашому випадку СВ є двокомпонентна система ТК. В цьому випадку, ми можемо отримати аналітичні вирази для кумулянтів другого порядку $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2}$ у наближенні ПЄ, використовуючи розв'язок Лебовіца [274, 275]. Відповідні формули для $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2}(k=0)$ даються в Додатку.
- Для того, щоб отримати кумулянти третього порядку ми використовуємо рекурентне співвідношення

$$\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n} = \mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n}(0, \dots) = \frac{\partial \mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_{n-1}}(0, \dots)}{\partial \nu_{\alpha_n}^0}, \quad (3.30)$$

де $\nu_{\alpha_i}^0$ – хімічний потенціал в наближенні СП, який завдяки умові електро-нейтральності співпадає з потенціалом ТК сорту α_i .

Формули (3.24)-(3.29) будуть використані для дослідження фазової рівноваги газ-рідина в асиметричних іонних плиннів.

3.3. Фазова поведінка газ-рідина асиметричних ПМ

3.3.1. Моновалентні ПМ із розмірною асиметрією іонів

Спершу ми розглядаємо моновалентну ПМ іонів різних розмірів, що відповідає $z = 1$ і $\lambda \neq 1$. В цьому випадку, завдяки симетрії відносно зміни знаку зарядів $+$ на $-$ і навпаки, достатньо розглянути тільки $\lambda < 1$ (чи $\lambda > 1$).

Ми покладаємо $z = 1$ в (3.24)-(3.29) і розглядаємо термодинамічні і структурні функції двокомпонентної суміші ТК в наближення ПЄ [274, 275]. Для кумулянтів $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2}$ і $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}$ ми використовуємо формули (A.1)-(A.16) з Додатку. Фур'є-образи потенціалів взаємодії даються в р-нях (3.5)-(3.7). Явні вирази для ν_2^{HS} and ν_2^S отримуються з використанням результатів [275], доповнених умовою електронейтральності.

Використовуючи рівняння (3.24)-(3.29) (при $z = 1$) і доповнюючи їх побудовою Максвела, ми обчислили криві співіснування і відповідні критичні параметри для різних значень параметра λ . Криві співіснування моновалентної ПМ з асиметрією в розмірах для $\lambda = 1.0, 0.75, 0.5, 0.25$ представлені на Рис. 3.1. З рисунка видно, що область співіснування звужується зі збільшення асиметрії в розмірах іонів. Ефект асиметрії на криві співіснування стає більш помітним у випадку малих значень λ , що узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання [117, 118].

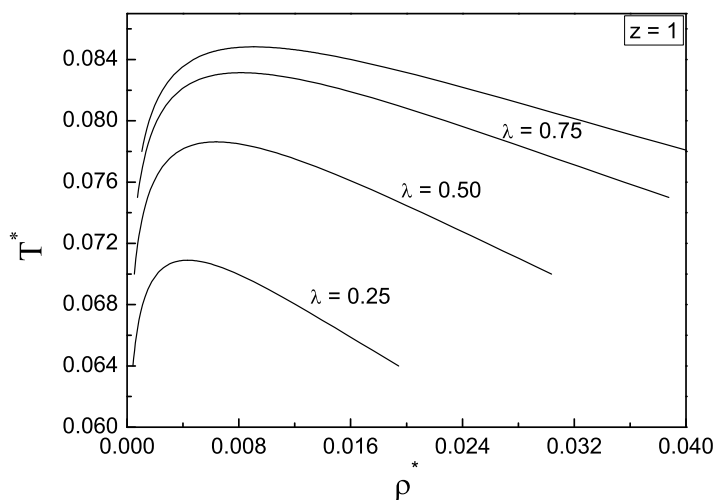


Рис. 3.1. Криві співіснування моновалентної ПМ при різних значеннях параметра λ .

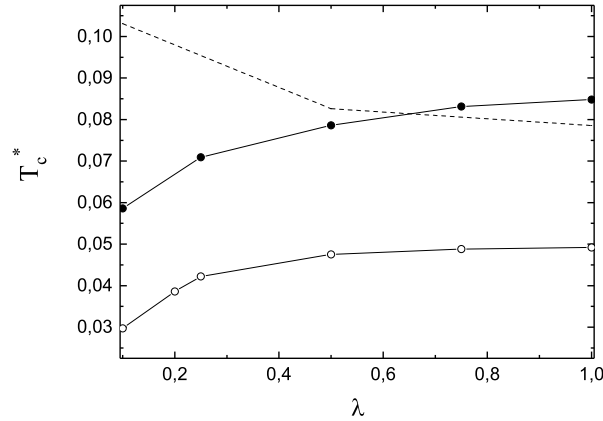


Рис. 3.2. Критична температура T_c^* моновалентного ПМ плинну як функція асиметрії в розмірах іонів. Білі кружечки відповідають результатам комп'ютерного моделювання [119]; білі квадрати – це результати ССН, отримані з рівняння для енергії [124]; чорними кружечками позначені результати, отримані з (3.24)-(3.29).

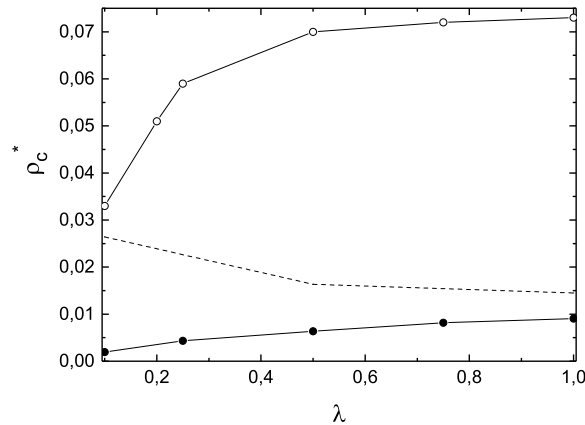


Рис. 3.3. Критична густина ρ_c^* моновалентного ПМ плинну як функція асиметрії в розмірах іонів. Позначення такі ж як на Рис. 3.2.

Критичні точки визначаються як точки, в яких максимуми і мінімуми петель Ван дер Ваальса збігаються. Відповідні значення критичних температур T_c^* і критичних густин ρ_c^* є представлені в Табл. 3.1. На Рис. 3.2 і 3.3 показано ефект асиметрії в розмірах іонів на критичні параметри моновалентної ПМ. Отримана нами крива залежності критичної температури T_c^* від λ в діапазоні від 0.1 до 1 позначена чорними кружечками на Рис. 3.2. Як видно з рисунка, наші результати якісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання, позначеними білими кружечками. Результати, отримані в ССН, показано білими квадратами.

Табл. 3.1. Критичні параметри $T_c^* = k_B T \sigma_{\pm} / q^2$ і $\rho_c^* = \rho_c \sigma_{\pm}^3$ моновалентної ПМ для різних значень параметра λ

λ	T_c^*	$10^2 \rho_c^*$
1.0	0.0848	0.907
0.75	0.0831	0.816
0.5	0.0786	0.637
0.25	0.0709	0.433
0.1	0.0586	0.195

Залежність критичної густини ρ_c^* від λ продемонстровано на Рис. 3.3. Подібно до результатів комп'ютерного моделювання, наші результати демонструють зменшення критичної густини зі збільшенням λ , але отримані в цьому наближенні числові значення є занадто малими.

Слід зауважити, що граничний випадок моделі ОПМ є особливим: коли $z = \lambda = 1$, вираз (3.24) зводиться до виразу, що відповідає наближенню НХФ [134].

3.3.2. ПМ із зарядовою асиметрією і однаковими розмірами іонів

Тепер розглянемо частковий випадок ПМ з іонами однакового розміру, але різної валентності, який відповідає $\lambda = 1$ і $z \neq 1$. При $\lambda = 1$ ($\delta = 0$) вираз

$$\beta \tilde{\phi}_{++}(k) \mathcal{S}_1 + \beta \tilde{\phi}_{--}(k) \mathcal{S}_2 + 2\beta \tilde{\phi}_{+-}(k) \mathcal{S}_3,$$

який входить в (3.24), зводиться до вигляду (див. Eqs. (3.5)-(3.7), (3.24)-(3.25) і ф-ли в Додатку В):

$$-\frac{\sin(x)}{T^* x^3} \left((1-z)^2 - (1+z^2) S_2(0) \right), \quad (3.31)$$

де безрозмірна температура T^* задається в (3.8) при умові $\sigma_{\pm} = \sigma$. $S_2(0)$ задається в (3.18).

В результаті, р-ня (3.24)-(3.29) мають вигляд:

$$\Delta \nu_2 = \frac{1+z}{\sqrt{1+z^2}} \frac{i_1}{\pi} \left(1 - \frac{(1-z^3)(1-z)}{z(1-z)^2 + (1+z^2)^2 S_2(0)} \right), \quad (3.32)$$

$$\nu_2^{HS} = \frac{(1+z)}{\sqrt{1+z^2}} \nu^{HS}, \quad \nu_2^S = -\frac{1+z}{\sqrt{1+z^2}} \frac{1}{2T^*}, \quad (3.33)$$

де для i_1 при умові (3.3) отримуємо

$$i_1 = \frac{1}{T^*} \int_0^\infty dx \frac{x^2 \sin(x)}{x^3 + \kappa^{*2} \sin(x)}, \quad (3.34)$$

$\kappa^* = \kappa_D \sigma$, κ_D – обернений радіус Дебая.

В наближенні ПЄ для ν^{HS} маємо

$$\nu^{HS} = \ln(\eta) + \ln(1-\eta) + \frac{z}{1+z} \ln(z) - \ln(1+z) + \frac{\eta(14-13\eta+5\eta^2)}{2(1-\eta)^3}. \quad (3.35)$$

Якщо врахувати тільки перший член в р-ні (3.32), отримуємо хімічний ν_2 в наближенні НХФ. Як видно з (3.34), в цьому випадку $\Delta\nu_2$ не включає явно множник зарядової асиметрії. Другий доданок є поправкою до наближення НХФ, яка виникає в результаті врахування кореляційних ефектів вищого порядку ніж гаусовий, зокрема, третього порядку. Слід зауважити, що р-ня (3.32) отримано в іншому наближенні ніж рівняння для цієї ж моделі, отримане нами раніше в [134] (наше позначення $\Delta\nu_2$ відповідає $\Delta\nu_N$ в [134]). Зокрема, відповідні формули в [134] (Eq. (31) в [134]) включають кумулянти третього і четвертого порядку.

Покладаючи $z = 1$ в (3.32)-(3.34), ми отримуємо хімічний потенціал моделі ОПМ в наближенні НХФ

$$\nu_2 = \sqrt{2} \left(\nu^{HS} - \frac{1}{2T^*} + \frac{i_1}{\pi} \right), \quad (3.36)$$

що відображає факт особливої симетрії цієї моделі. Для того, щоб вийти за межі наближення НХФ, необхідно врахувати кореляції вищого порядку, як це було зроблено в [141].

Використовуючи (3.32)-(3.34), ми обчислили криві співіснування і критичні параметри для $z = 2$ і $z = 3$ (див. Табл. 3.2).

На Рис. 3.4 і Рис. 3.5 показано залежності $T_c^*(z)$, і $\rho_c^*(z)$, отримані з (3.32)-(3.35). Крім того, тут представлено для порівняння результати комп'ютерного моделювання [116, 123], а також наші результати, отримані в [134] в рамках іншого

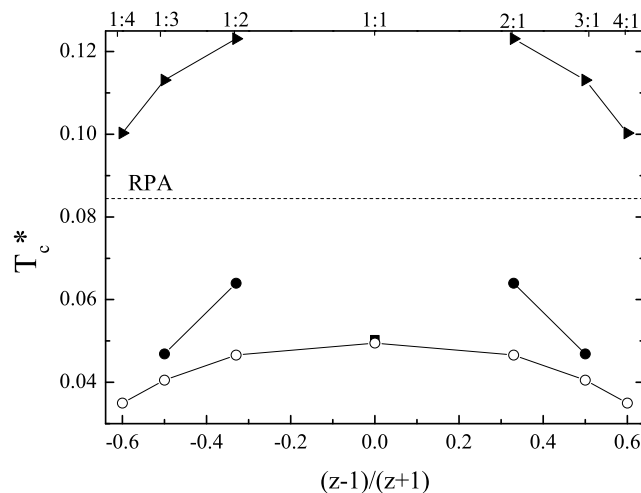


Рис. 3.4. Залежність критичної температури від зарядової асиметрії для ПМ іонів однакового розміру. Чорними символами позначені теоретичні результати: кружечки – результати, отримані на основі р-нь (3.32)-(3.34), трикутники – результати роботи [134], ■ – для моделі ОПМ [141]. Білі кружечки – це результати комп’ютерного моделювання: $z = 1$ [121], $z = 2 - 3$ [123], $z = 4$ [116]. Штриховою лінією позначено результати, отримані в наближенні НХФ.

Табл. 3.2. Критичні параметри ПМ з іонами однакового розміру і різної валентності

z	T_c^*	$10^2 \rho_c^*$
2	0.0640	0.720
3	0.0469	0.549

наближення. Слід зазначити, що для системи ТК ми використовуємо наближення Карнагана-Старлінга (КС) [134]. Критичні параметри моделі ОПМ, отримані в рамках нашої теорії, але у вищому наближенні, позначено чорним квадратом ($T_c^* = 0.0503$, $\rho_c^* = 0.042$) [141].

Подібно до результатів роботи [134], залежність T_c^* від z , отримана з р-нь (3.32)-(3.35), якісно узгоджується з результатами комп’ютерного моделювання. Важливо, що тепер числові результати для T_c є набагато ближчими до комп’ютерного моделювання, ніж наші попередні результати. З іншого боку, критична густини ρ_c^* , знайдена в наближенні (3.32)-(3.35), зменшується при збільшенні z від $z = 2$ до $z = 3$, що не узгоджується як з комп’ютерним моделюванням, так і з нашими попередніми результатами [134]. Для того щоб отримати коре-

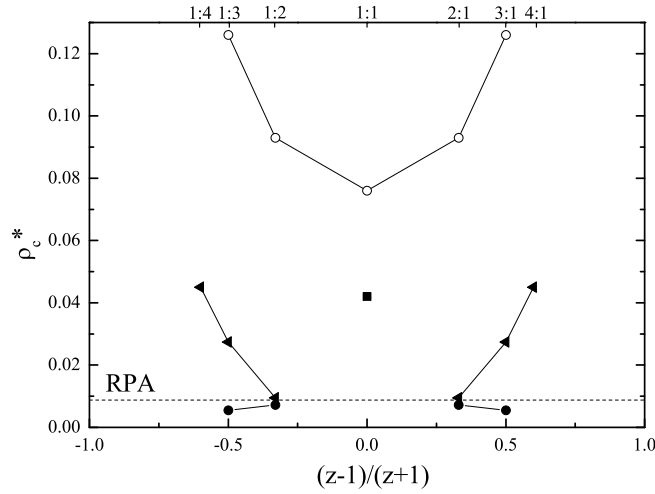


Рис. 3.5. Залежність критичної густини $\rho^* = \rho\sigma^3$ від зарядової асиметрії для ПМ іонів однакового розміру. Значення символів таке ж як на Рис. 3.4.

кту залежність критичної густини від параметра зарядової асиметрії, необхідно врахувати кореляційні ефекти вищого порядку ніж третій.

3.3.3. ПМ із асиметрією в розмірах і зарядах іонів

Тепер ми використовуємо р-ня (3.24)-(3.29) для вивчення ПМ із асиметрією в розмірах і зарядах іонів (випадок $z \neq 1$ і $\lambda \neq 1$). Тут ми зупинимся на моделях із $z = 2$ (так звані 2:1 моделі). Як раніше, для того щоб обчислити криві співіснування і відповідні критичні параметри, ми застосовуємо побудову Максвела.

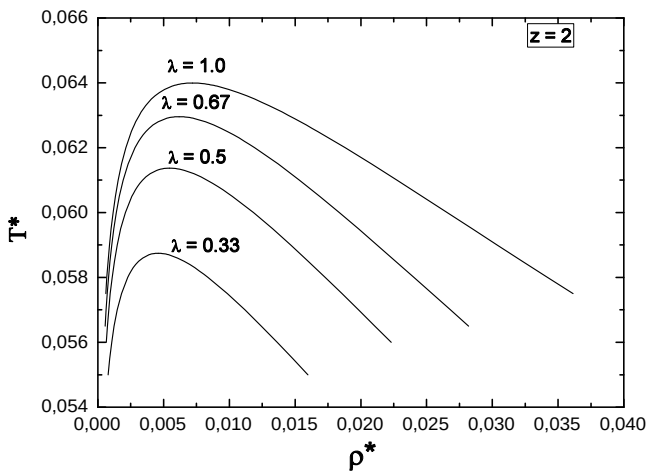


Рис. 3.6. Криві співіснування 2:1 ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \leq 1$).

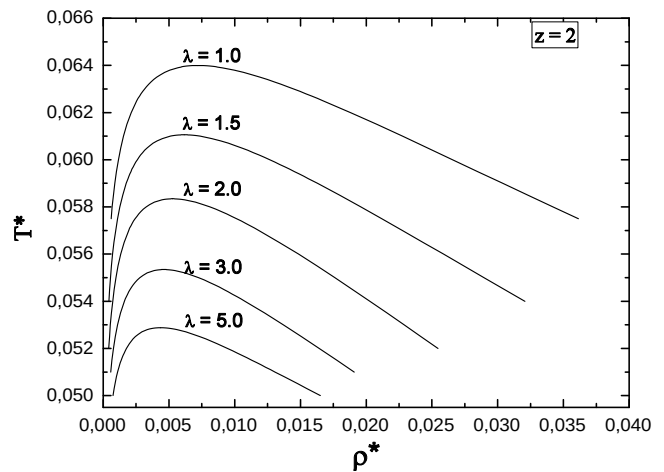


Рис. 3.7. Криві співіснування 2:1 ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \geq 1$).

Табл. 3.3. Критичні параметри 2:1 ПМ для різних значень параметра δ
 $(\delta = (\lambda - 1)/(\lambda + 1))$

δ	T_c^*	$10^2 \rho_c^*$
-0.67	0.054	0.319
-0.5	0.0587	0.458
-0.33	0.0614	0.545
-0.2	0.0630	0.619
0	0.0640	0.720
0.2	0.0611	0.616
0.33	0.0583	0.528
0.5	0.0553	0.461
0.67	0.0529	0.436

Криві співіснування газ-рідина для 2:1 моделей з асиметрією в розмірах іонів представлено на Рис. 3.6 для $\lambda < 1$ і на Рис. 3.7 для $\lambda > 1$. Як і у випадку моновалентної моделі, криві співіснування звужуються зі збільшенням асиметрії в розмірах іонів. Відповідні критичні параметри зменшуються, коли асиметрія в розмірах зростає, що якісно співпадає з результатами комп'ютерного моделювання [120]. Отримані значення для критичної температури T_c^* і критичної густини ρ_c^* даються в Табл. 3.3. Слід зауважити, що результати комп'ютерного моделювання стосовно впливу асиметрії в розмірах іонів на область фазового співіснування газ-рідина були отримані тільки для моновалентної ПМ.

Отримані нами залежності критичних параметрів від параметра розмірної асиметрії δ (див. ф-лу (3.9)) представлено на Рис. 3.8 і Рис. 3.9 (чорні кружечки) і доповнено результатами комп'ютерного моделювання [120] (білі кружечки). Загалом, залежності T_c^* і ρ_c^* зі зміною δ якісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання: критична температура і критична густина 2:1 системи мають немонотонну поведінку. Подібно до результатів, отриманих з комп'ютерного моделювання, наші результати (особливо критична температура) демонструють помітну чутливість до δ . Проте, критична температура T_c^* і критична густина ρ_c^* , обчислені на основі р-нянь (3.24)-(3.29) мають максимуми при $\delta = 0$ ($\lambda = 1$), в той час, коли відповідні максимуми, отримані з комп'ютерного

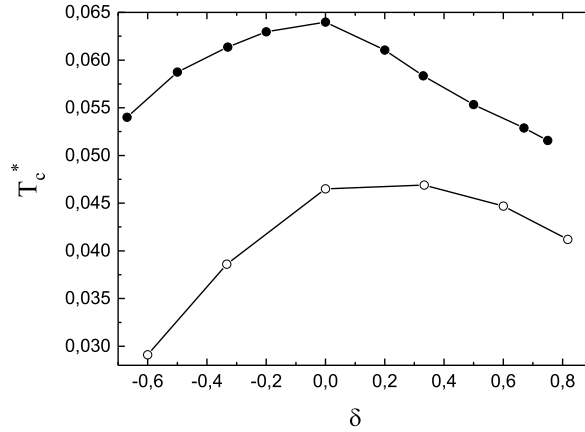


Рис. 3.8. Критична температура 2:1 ПМ як функція параметра розмірної асиметрії іонів δ . Чорними кружечками позначені результати теорії (р-ня (3.24)-(3.29)); білі кружечки – це результати комп'ютерного моделювання [120].

моделювання, є зміщеними у напрямку ненульових значень δ ($\delta > 0$). Слід зазначити, що загальна форма кривої $\rho_c^*(\delta)$ є подібною до форми кривої отриманої з комп'ютерного моделювання для системи гантелеподібних іонів (dumbbell system). Як у випадку моновалентної ПМ, отримані нами значення для критичної густини є сильно заниженими в порівнянні з результатами комп'ютерного моделювання [120].

3.4. Фазові діаграми газ-рідина асиметричних ПМ: представлення в змінних відповідних станів

3.4.1. Основні співвідношення

Базуючись на фазових діаграмах, отриманих з р-нь (3.24)-(3.29), ми вивчаємо залежність ширини фазових діаграм і нахилу діаметра кривих співіснування від асиметрії в розмірах і валентностях іонів та аналізуємо форму кривих співіснування в термінах критичного показника β . З цією метою, ми використовуємо змінні відповідних станів [276, 277], які не залежить від $\sigma_{\pm}$

$$\tau^* = \frac{T^* - T_c^*}{T_c^*}, \quad \Delta\rho^* = \frac{\rho^* - \rho_c^*}{\rho_c^*}. \quad (3.37)$$

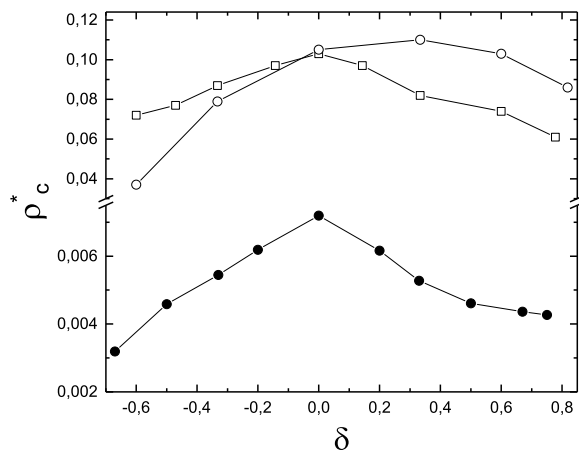


Рис. 3.9. Критична густина 2:1 ПМ як функція параметра розмірної асиметрії іонів δ . Чорними кружечками позначені результати теорії (р-ня (3.24)-(3.29)); білі кружечки – це результати комп’ютерного моделювання [120]: сферичні іони (кружечки) і гантелеподібні іони (квадрати).

Тут c позначає значення в критичній точці. Для того, щоб визначити асимптотичну форму кривої співіснування, ми застосовуємо скейлінгове співвідношення [278]

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{2\rho_c} \simeq B|\tau^*|^\beta. \quad (3.38)$$

В (3.38), $\tau^* = |T - T_c|/T_c \rightarrow 0_-$, ρ_g і ρ_l – це густини в співіснуючих фазах нижче T_c . Універсальне значення критичного показника $\beta \simeq 0.326$, визначене з теорії ренормалізаційної групи, передбачає кубічну форму кривої співіснування, в той час як класичне середньопольове значення $\beta = 0.5$ вказує на параболічну форму кривої співіснування. Ми застосовуємо закон прямолінійного діаметра кривої співіснування

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + A|\tau^*| \quad (3.39)$$

і перевіряємо його чинність для наближення, запропонованого в р-нях (3.24)-(3.29) [268]. Р-ня (3.38) і (3.39) дозволяють апроксимувати дані співіснування і отримати оцінки для β , B і A .

3.4.2. Результати і обговорення

Складно судити про зміну параметрів, що описують область співіснування тільки на основі діаграм, представлених у координатах T^* і ρ^* [277, 279]. Тепер ми використовуємо змінні τ^* і $\Delta\rho^*$, означені в (3.37). Ми розглядаємо $z:1$ ПМ з валентностями 1:1, 2:1 і 3:1 при $\lambda \geq 1$ і $\lambda \leq 1$.

Табл. 3.4. Критична температура T_c^* , критична густина ρ_c^* , нахил діаметра кривої співіснування A , амплітуда B кривої співіснування і критичний показник β для моновалентної ПМ при різних значеннях параметра λ .

λ	T_c^*	$10^2 \rho_c^*$	A	B	β
1.0	0.0848	0.907	14.85	6.314	0.503
0.75	0.0831	0.816	13.66	6.129	0.503
0.5	0.0786	0.637	12.55	5.903	0.502
0.25	0.0709	0.433	12.52	5.894	0.503

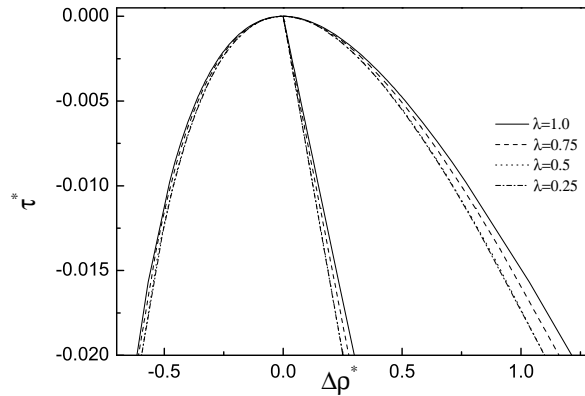


Рис. 3.10. Криві співіснування газ-рідина і їх діаметри для моновалентної ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \leq 1$): представлення в змінних відповідних станів.

Ми аналізуємо криві співіснування газ-рідина ПМ при різних значеннях параметра λ і при фіксованому значенні параметра зарядової асиметрії z . Фазові діаграми і діаметри кривих співіснування для $z = 1$, $z = 2$ і $z = 3$ в координатах τ^* і $\Delta\rho^*$, показано, відповідно, на Рис. 3.10, Рис. 3.11-3.12 і Рис. 3.13-3.14.

З рисунків видно, що використання змінних відповідних станів для представлення фазових діаграм привело до зменшення відносної зміни ширини кривих співіснування зі збільшенням асиметрії в розмірах іонів. При цьому, фазові

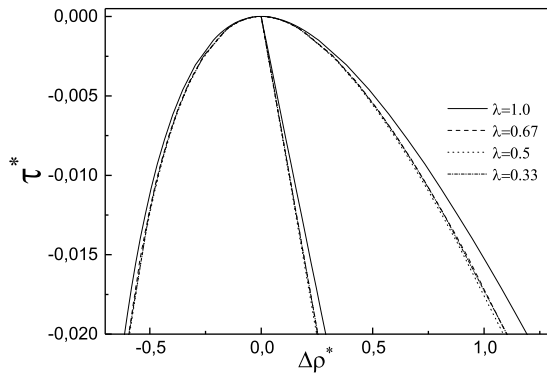


Рис. 3.11. Криві співіснування 2:1 ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \leq 1$): представлення в змінних відповідних станів.

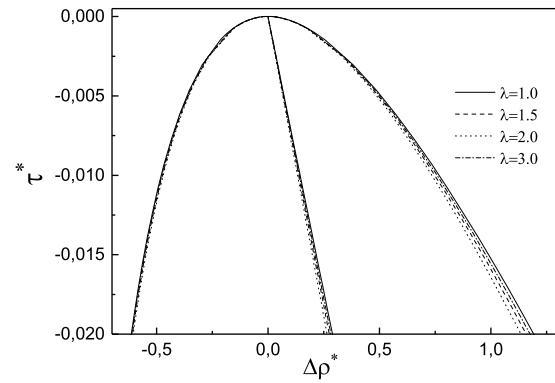


Рис. 3.12. Криві співіснування 2:1 ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \geq 1$): представлення в змінних відповідних станів.

діаграми ПМ з однаковими розмірами іонів ($\lambda = 1$) мають найбільш асиметричну форму порівняно з випадком ПМ з різними розмірами іонів. Це узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання для моновалентної ПМ [118]. У моновалентному випадку ширина області співіснування і нахил її діаметра зменшується зі збільшенням різниці в розмірах іонів при $|\tau^*| \leq 0.02$, хоча різниця між кривими співіснування при $\lambda = 0.5$ і $\lambda = 0.25$ є незначною. При $z = 2$ і $z = 3$, ширина області співіснування і нахил діаметра кривої співіснування мають немонотонну поведінку зі зміною λ . Обидві характеристики спочатку зменшуються, якщо асиметрія в розмірах збільшується, а потім при більших значеннях розмірної асиметрії починають збільшуватися. Вплив асиметрії в розмірах стає помітнішим зі збільшенням τ^* .

Ми обчислили асимптотичний нахил діаметра кривої співіснування A , використовуючи р-ня (3.39). Значення $|\tau^*|$ належать інтервалу $10^{-4} < |\tau^*| < 0.01$. Результати для $z = 1$, $z = 2$ і $z = 3$ і для різних значень параметра асиметрії розмірів іонів λ представлено, відповідно, в Табл. 3.4, Табл. 3.5 і Табл. 3.6. У вищезгаданому інтервалі діаметри кривих співіснування задовільняють закону прямолінійного діаметра (3.39) зі зникаюче малою похибкою. Як видно, A змінюється в області від 12.38 до 14.85 в залежності від значень λ і z . Слід зауважити, що

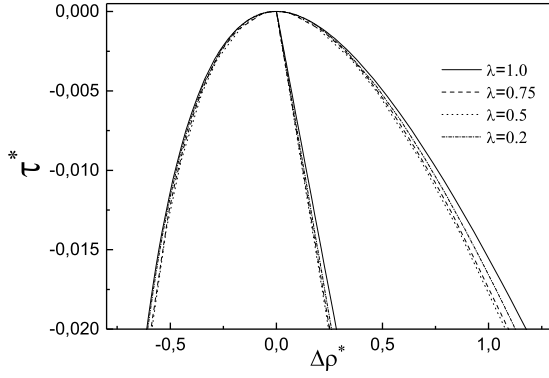


Рис. 3.13. Криві співіснування 3:1 ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \leq 1$): представлення в змінних відповідних станів.

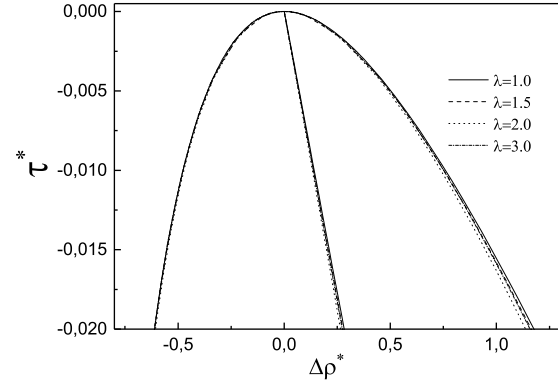


Рис. 3.14. Криві співіснування 3:1 ПМ при різних значеннях λ ($\lambda \geq 1$): представлення в змінних відповідних станів.

значення A для ПМ є значно більшим, ніж для моделі простого плинну, що є відображенням далекосяжного характеру електростатичної взаємодії. Максимальне значення $A \simeq 14.85$ відповідає моделі ОПМ і є трохи меншим, ніж результат $A \simeq 16.30$, отриманий в рамках теорії Фішера-Левіна (див. [277]).

Табл. 3.5. Критична температура T_c^* , критична густина ρ_c^* , нахил діаметра кривої співіснування A , амплітуда B кривої співіснування і критичний показник β для 2:1 ПМ при різних значеннях параметра λ .

λ	T_c^*	$10^2 \rho_c^*$	A	B	β
0.33	0.0587	0.458	12.67	5.871	0.501
0.5	0.0614	0.545	12.38	5.851	0.502
0.67	0.0630	0.619	12.67	5.781	0.498
1	0.0640	0.720	14.42	6.26	0.502
1.5	0.0611	0.616	13.72	6.031	0.499
2	0.0583	0.528	13.25	5.964	0.499
3	0.0553	0.461	14.07	6.207	0.502

Ми аналізуємо форму кривих співіснування, апроксимуючи отримані дані р-ням (3.38). Ми використовуємо лінійний двічі логарифмічний масштаб в інтервалі $10^{-4} < |\tau^*| < 0.01$. Результати, отримані для критичної амплітуди B в залежності від параметрів асиметрії λ і z , підсумовано в Табл. 3.4, Табл. 3.5 і Табл. 3.6. В таблиці також включено значення критичного показника β . Слід за-

Табл. 3.6. Критична температура T_c^* , критична густина ρ_c^* , нахил діаметра кривої співіснування A , амплітуда B кривої співіснування і критичний показник β для 3:1 ПМ при різних значеннях параметра λ .

λ	T_c^*	$10^2 \rho_c^*$	A	B	β
0.2	0.0441	0.380	13.02	5.631	0.489
0.5	0.0466	0.467	12.42	5.869	0.503
0.75	0.0471	0.511	12.56	5.997	0.504
1	0.0470	0.549	14.08	6.176	0.502
1.5	0.0443	0.465	13.85	6.149	0.501
2	0.0420	0.392	13.31	6.006	0.5
3	0.0395	0.335	13.72	6.009	0.497

Табл. 3.7. Амплітуда кривої співіснування B для двох випадків 2:1 асиметричної ПМ, отримані в рамках різних теорій [126] (значення аббревіатур дається в тексті).

Theory	$\lambda = 1.0$	$\lambda = 0.5$
SPB	8.4	8.4
MPB	6.6	8.05
MSA	7.1	6.45

уважити, що максимальна відносна похибка при обчисленні β складає 0.5% і є трохи більшою у випадку B . Всі розглянуті криві співіснування мають близьку до параболічної форму з критичними показниками, що є близькими до середньопольове значення $\beta = 0.5$. Як було показано в [280], значення амплітуди кривої співіснування моделі ОПМ, отримане з використання декількох теорій середньопольового типу, залежать від використаної теорії і лежать між 3 і 8. Для цієї моделі наша теорія дає $B \simeq 6.314$. На Рис. 3.15 представлено амплітуду кривої співіснування B моновалентної ПМ в залежності від параметра асиметрії в розмірах λ . Як можна побачити, амплітуда B майже не залежить від λ , що якісно узгоджується з даними комп'ютерного моделювання [277] (див. Табл. 1 в [277]). Наскільки нам відомо, існує тільки декілька теоретичних оцінок для амплітуди кривої співіснування асиметричної ПМ [126]. Результати для B , отримані для 2:1 ПМ в рамках симетричної теорії Пуассона-Больцмана (symmetric в симетричній теорії Больцмана (symmetric Poisson-Boltzmann (SPB) theory), модифікованої те-

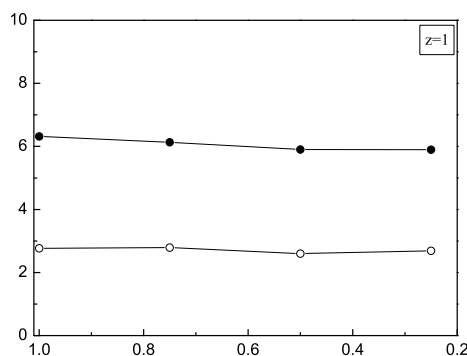


Рис. 3.15. Амплітуда кривої співіснування B моновалентної ПМ як функція параметра асиметрії в розмірах іонів. Чорні кружечки – це результати теорії КЗ і білі кружечки – результати комп’ютерного моделювання [277].

орії Пуассона-Больцмана (modified Poisson-Boltzmann (MPB) theory), а також з використанням ССН представлено в Табл. 3.7. Тренд критичної амплітуди B , отриманої в ССН узгоджується з результатами, представленими в Табл. 3.5. Теорія MPB передбачає протилежний тренд – значення B , знайдене з теорії SPB залишається незмінним у цьому випадку.

3.5. Фазова поведінка іонних моделей з нейтральним розчинником

Ми досліджуємо фазову поведінку моделі іонного розчину, яка явно враховує присутність розчинника. Нами розглядається модель, в якій іони представляються протилежно зарядженими твердими кульками (ТК), а молекули розчинника моделюються нейтральними твердими кульками (ТК). Полярна природа розчинника враховується неявно за допомогою неперервного середовища з діелектричною сталою. Ми називаємо цю бінарну суміш примітивної моделі (ПМ) іонного плинну і нейтральних ТК як суміш ПМ-ТК (чи суміш ОПМ-ТК у випадку іонів однакового розміру і валентності). Слід зазначити, що в суміші ПМ-ТК (ПМ-ТК) може відбуватися фазове розшарування на фази з низькою та високою концентрацією іонів.

Для дослідження фазової поведінки моделі ПМ-ТК ми розвиваємо два те-

оретичні підходи, а саме: теорію, що використовує метод КЗ [133, 281] та асоціативне середньо-сферичне наближення (АССН), яке використовує ідею асоціації іонів [107, 108, 131]. У випадку суміші ОПМ-ТК, якщо знехтувати асоціацією між іонами, теорія АССН приводиться до теорії ССН. З іншого боку, вільну енергію в наближенні ССН можна отримати в рамках теорії КЗ з наближення НХФ, використовуючи оптимальне розбиття для кулонівського потенціалу всередині твердого кору [273].

3.5.1. Теоретичний формалізм: метод КЗ

Розглядається суміш ПМ іонної рідини і нейтральних молекул розчинника. Це означає, що ПМ, яка складається з N_+ катіонів з діаметром σ_+ і зарядом q_+ і з N_- аніонів з діаметром σ_- і зарядом q_- ($q_+N_+ + q_-N_- = 0$), є зануреною в розчинник, що складається з N_s незаряджених (нейтральних) молекул з діаметром σ_s . Потенціал попарної взаємодії в такій системі може бути представлений у вигляді:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \phi_{\alpha\beta}^{\text{RS}}(r) + \phi_{\alpha\beta}(r), \quad (3.40)$$

де індекси $\alpha, \beta = s, +, -$ позначають відповідні сорти в суміші. $\phi_{\alpha\beta}^{\text{RS}}(r)$ – це потенціал взаємодії в СВ. У випадку іонів $\phi_{\alpha\beta}(r)$ – це потенціали кулонівської взаємодії $\phi_{\alpha\beta}(r) = q_\alpha q_\beta \phi^C(r)$, $\phi^C(r) = 1/(Dr)$, де D позначає діелектричну сталу розчинника. На цьому етапі розгляду, ми не деталізуємо вигляд потенціалів взаємодії, що діють між нейтральними частинками поза твердим кором.

Застосовуючи метод КЗ, ми приходимо до функціоналу ВСС суміші, який можна представити у вигляді, подібному до (3.4):

$$\begin{aligned} \Xi = \Xi_{\text{MF}} \int (d\rho) \int (d\omega) \exp & \left[-\frac{\beta}{2V} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}_{\alpha\beta}(k) \rho_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{-\mathbf{k},\beta} \right. \\ & + i \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{\mathbf{k},\alpha} + \sum_{n \geq 2} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(k_1, \dots, k_n) \\ & \left. \times \omega_{\mathbf{k}_1, \alpha_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n, \alpha_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

де для середньо-польового внеску отримуємо

$$\ln \Xi_{MF} = \ln \Xi_{RS} + \frac{\beta}{2} \left[\tilde{\phi}_{ss} \bar{\rho}_s^2 + 2\tilde{\phi}_{s+} \bar{\rho}_s \bar{\rho}_+ + 2\tilde{\phi}_{s-} \bar{\rho}_s \bar{\rho}_- \right].$$

Ξ_{RS} – це ВСС трикомпонентної системи ТК, $\bar{\rho}_\alpha = \langle N_\alpha/V \rangle_{RS}$, $\langle \dots \rangle_{RS}$ позначає середнє за СВ. $\tilde{\phi}_{\alpha\beta}(k)$ – це фур'є-образи потенціалів взаємодії $\phi_{\alpha\beta}(r)$. $\rho_{\mathbf{k},\alpha}$ і $\omega_{\mathbf{k},\alpha}$ є сортовими КЗ і їх зміст як і означення кумулянтів $\mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(k_1, \dots, k_n)$ є такими ж як в р-ні (3.4).

Обмежуючись в кумулянтному розкладі в (3.41) тільки другим порядком, після інтегрування за КЗ $\omega_{\mathbf{k},\alpha}$ і $\rho_{\mathbf{k},\alpha}$, приходимо до ВСС в гаусовому наближенні

$$\ln \Xi_G = \ln \Xi_{MF} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \det \left[\underline{1} + \hat{\Phi}_2 \hat{\mathfrak{M}}_2 \right],$$

де $\hat{\Phi}_2$ і $\hat{\mathfrak{M}}_2$ позначають симетричні матриці третього порядку, елементами яких є, відповідно, $\beta \tilde{\phi}_{\alpha\beta}(k)$ і $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k)$, $\underline{1}$ – це одинична матриця.

Застосовуючи перетворення Лежандра до $\ln \Xi_G$, отримуємо вільну енергію Гельмгольца у НХФ

$$\begin{aligned} \beta f_{RPA} = \beta F/V = \beta f^{RS} + \frac{\beta}{2} \left[\tilde{\phi}_{ss}(0) \rho_s^2 + 2\tilde{\phi}_{s+}(0) \rho_s \rho_+ + 2\tilde{\phi}_{s-}(0) \rho_s \rho_- \right] \\ - \frac{\beta}{2V} \sum_{\alpha=s,+,-} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}_{\alpha\alpha}(k) \rho_\alpha + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln \det [\underline{1} + \hat{\Phi}_2 \hat{\mathfrak{M}}_2], \end{aligned} \quad (3.42)$$

де f^{RS} – це вільна енергія трикомпонентної системи ТК, яка включає в себе внесок від ідеального газу. Двочастинковий кумулянт $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k)$ має вигляд:

$$\mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k) = \rho_\alpha \delta_{\alpha\beta} + \rho_\alpha \rho_\beta \tilde{h}_{\alpha\beta}^{RS}(k),$$

де ρ_α – густина частинок сорту α і $\tilde{h}_{\alpha\beta}^{RS}(k)$ позначає фур'є-образ двочастинкової кореляційної функції ТК.

У випадку, коли в якості іонної компоненти розчину вибирається ОПМ і припускається, що $\phi_{s+}(r) = \phi_{s-}(r) = \phi_{si}(r)$, отримуємо такі вирази для парціальних хімічних потенціалів і тиску в НХФ [271]:

$$\beta \mu_i^{RPA} = \beta \mu_i^{RS} + \beta \tilde{\phi}_{si}(0) \rho_s - \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} q^2 \tilde{\phi}^C(k) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k), \quad (3.43)$$

$$\beta\mu_s^{RPA} = \beta\mu_s^{RS} + \beta\tilde{\phi}_{ss}(0)\rho_s + \beta\tilde{\phi}_{si}(0)\rho_i - \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}_{ss}(k), \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \beta P_{RPA} = & \beta P^{RS} + \frac{\beta}{2} \left[\tilde{\phi}_{ss}(0)\rho_s^2 + 2\tilde{\phi}_{si}(0)\rho_s\rho_i \right] + \frac{\rho_i}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k) \\ & - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln[1 + \rho_i\beta\tilde{\phi}^C(k)] - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln[1 + 4\beta\tilde{\phi}_{si}(k)\mathfrak{M}_{si} \\ & + \beta\tilde{\phi}_{ss}(k)\mathfrak{M}_{ss} + \beta^2\tilde{\phi}_{si}^2(k)(4\mathfrak{M}_{si}^2 - \mathfrak{M}_{ss}\mathfrak{M}_{ii})], \end{aligned} \quad (3.45)$$

де

$$\tilde{g}(k) = \frac{\beta q^2 \tilde{\phi}^C(k)}{1 + \beta q^2 \tilde{\phi}^C(k) \rho_i}$$

– фур'є-образ екранованого кулонівського потенціалу.

Якщо взаємодією між молекулами розчинника і між розчинником та іонами можна знехтувати поза твердим кором, наша система зводиться до суміші ОПМ-ТК. В цьому випадку з (3.42) отримується

$$\beta f_{RPA} = \beta f^{RS} - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \beta q^2 \tilde{\phi}^C(k) \rho_i + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln[1 + \rho_i \beta q^2 \tilde{\phi}^C(k)]. \quad (3.46)$$

Для $\sigma_i = \sigma_s = \sigma$, що відповідає однокомпонентній СВ, з р-ня (3.46) знаходимо такі вирази для парціальних хімічних потенціалів і тиску в НХФ:

$$\begin{aligned} \nu_i^{RPA} = & \ln \rho_i - \ln 2 + \frac{\eta(8 - 9\eta + 3\eta^2)}{(1 - \eta)^3} \\ & - \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} q^2 \tilde{\phi}^C(k) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k), \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\nu_s^{RPA} = \ln \rho_s - \ln 2 + \frac{\eta(8 - 9\eta + 3\eta^2)}{(1 - \eta)^3}, \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \beta P^{RPA} = & \frac{\rho(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} + \frac{\rho_i}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k) \\ & - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln[1 + \rho_i \beta \tilde{\phi}^C(k)], \end{aligned} \quad (3.49)$$

де $\rho = \rho_i + \rho_s$ – це густина загального числа частинок іонного розчину і $\eta = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6}$. В (3.47)-(3.49) для системи ТК використано наближення КС [282].

Далі ми будемо розглядати суміш ОПМ-ТК. Спершу розглянемо питання регуляризації потенціалу $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$ у фізично недоступній області. Слід зауважити, що в НХФ, найкращі чисельні оцінки для критичної температури моделі ОПМ отримуються у випадку так званого оптимізованого розбиття потенціалу взаємодії [283], яке веде до оптимізованого НХФ (optimized RPA – ORPA). Оптимізоване НХФ (ОНХФ) є еквівалентним до ССН, якщо для опису СВ використовується наближення ПЄ. В цьому випадку [273],

$$\phi^C(r) = \begin{cases} \frac{B}{\varepsilon\sigma_i} \left(2 - \frac{Br}{\sigma_i}\right), & r < \sigma_i \\ \frac{1}{\varepsilon r}, & r \geq \sigma_i \end{cases}, \quad (3.50)$$

де

$$B = \frac{x^2 + x - x(1 + 2x)^{1/2}}{x^2}, \quad x = \kappa_D \sigma_i, \quad (3.51)$$

і $\kappa_D^2 = 4\pi q^2 \rho_i / (\varepsilon k_B T)$ – квадрат оберненої довжини Дебая. Фур’є-образ потенціалу (3.50) має вигляд:

$$\tilde{\phi}^C(y) = \frac{4\pi\sigma_i^2}{\varepsilon y^4} [2B(1 - B)y \sin y + (1 - B^2)y^2 \cos y - 2B^2(\cos y - 1)], \quad (3.52)$$

де $y = k\sigma_i$. Використовуючи р-ня (3.52), знаходимо з (3.46) добре відомий результат для електростатичної частини вільної енергії в ОНХФ [128, 273, 283]

$$\beta f_{ORPA} - \beta f^{RS} = -\frac{1}{12\pi\sigma_i^3} [6x + 3x^2 + 2 - 2(1 + 2x)^{3/2}].$$

Ще один вибір для кулонівського потенціалу всередині твердого кору є відомий як регуляризація ВЧА (див. (3.7)). В цьому випадку фур’є-образ $\tilde{\phi}^C(y)$ має простий вигляд:

$$\tilde{\phi}^C(y) = 4\pi\sigma_i^2 \frac{\sin y}{\varepsilon y^3}. \quad (3.53)$$

Слід зауважити, що регуляризація (3.53) забезпечує швидку збіжність ряду теорії збурень для вільної енергії [284].

3.5.2. Теоретичний формалізм: асоціативне середньо-сферичне наближення

Асоціативне ССН (АССН) [107, 285] ґрунтується на сучасній теорії асоціативних рідин. АССН дозволяє отримати краще узгодження з результатами комп'ютерного моделювання для критичних параметрів газ-рідина чистої моделі ОПМ, ніж ССН [112].

Вільна енергія суміші ОПМ-ТК ($\sigma_+ = \sigma_- = \sigma_i$) у наближенні АССН може бути представлена як сума трьох доданків [285]:

$$\beta f_{\text{AMSA}} = \beta f^{\text{ID}} + \beta f^{\text{HS}} + \beta f^{\text{MAL}} + \beta f^{\text{EL}},$$

де f^{ID} і f^{HS} – це внески, відповідно, від підсистеми ідеального газу та від підсистеми ТК. Ці внески співпадають з відповідними доданками в р-ні (3.46). f^{MAL} – це внесок, отриманий в результаті застосування до іонної підсистеми закону діючих мас (mass action law – MAL):

$$\beta f^{\text{MAL}} = \rho_i \ln \alpha + \frac{\rho_i}{2} (1 - \alpha), \quad (3.54)$$

де α – ступінь дисоціації, який відповідно до MAL можна знайти з рівняння [112, 285]:

$$1 - \alpha = \rho_i \alpha^2 K, \quad (3.55)$$

$K = K^\gamma K^0$ – це константа асоціації, K^0 – рівноважна константа формування іонних пар (так звана термодинамічна константа асоціації) і K^γ визначається як

$$K^\gamma = g_{+-}^{hs}(\sigma_i) \exp \left[-b \frac{\Gamma^B \sigma_i (2 + \Gamma^B \sigma_i)}{(1 + \Gamma^B \sigma_i)^2} \right],$$

де b – безрозмірна довжина Б'єрума, Γ^B – параметр екранування, який визначається з рівняння [108, 131]

$$4 (\Gamma^B)^2 (1 + \Gamma^B \sigma_i)^3 = \kappa_D^2 (\alpha + \Gamma^B \sigma_i). \quad (3.56)$$

Слід зауважити, що без врахування асоціації ($\alpha = 1$), Γ^B зводиться до параметра екранування, означеному в ССН [286–289]

$$\Gamma \sigma_i = \frac{1}{2} [\sqrt{1 + 2\kappa_D \sigma_i} - 1] = \frac{x}{2} (1 - B),$$

де B і x представлені в (3.51).

$g_{+-}^{hs}(\sigma_i)$ – це контактне значення радіальної функції розподілу між ТК з діаметром σ_i . В наближенні КС для $g_{+-}^{hs}(\sigma_i)$ маємо [290]

$$g_{+-}^{hs}(\sigma_i) = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3}{2} \frac{\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3},$$

де $\eta = \eta_i + \eta_s$.

f^{EL} є внеском у вільну енергію від електростатичних взаємодій. У наближенні простої інтерполяційної схеми, запропонованої в [104], він записується у вигляді:

$$\beta f^{\text{EL}} = -\frac{\beta q^2}{\varepsilon} \rho_i \frac{\Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{(\Gamma)^3}{3\pi}. \quad (3.57)$$

З р-нь (4.98) і (3.55) отримуються такі вирази для P^{MAL} і ν_i^{MAL} :

$$\beta P^{\text{MAL}} = -\frac{\rho_i}{2}(1-\alpha) \left(1 + \rho_i \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_i} \right), \quad (3.58)$$

$$\nu_i^{\text{MAL}} = \ln \alpha - \frac{\rho_i}{2}(1-\alpha) \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_i}. \quad (3.59)$$

Для P^{EL} і ν_i^{EL} ми знаходимо з р-ня (4.99)

$$\beta P^{\text{EL}} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi}, \quad \nu_i^{\text{EL}} = -\frac{1}{T^*} \frac{\Gamma \sigma_i}{(1 + \Gamma \sigma_i)}, \quad (3.60)$$

де $T^* = k_B T \epsilon \sigma_i / q^2$.

Накінець, вирази для тиску і для парціальних хімічних потенціалів у АССН можуть бути записані наступним чином:

$$\beta P^{\text{AMSA}} = \beta P^{\text{ID}} + \beta P^{\text{HS}} + \beta P^{\text{MAL}} + \beta P^{\text{EL}}, \quad (3.61)$$

$$\nu_i^{\text{AMSA}} = \nu_i^{\text{ID}} + \nu_i^{\text{HS}} + \nu_i^{\text{MAL}} + \nu_i^{\text{EL}}, \quad (3.62)$$

$$\nu_s^{\text{AMSA}} = \nu_s^{\text{ID}} + \nu_s^{\text{HS}}. \quad (3.63)$$

Нехтуючи в (3.61)-(3.62) доданками, пов'язаними з асоціацією, можна отримати тиск і хімічні потенціали в ССН.

Слід зауважити, що результати, отримані в АССН, залежать від означення іонної пари і, отже, від константи асоціації K^0 . Як це було зроблено в [291], ми вибираємо K^0 у вигляді, запропонованому в [114]. Ми позначаємо цю константу як

K_{OS}^0 . Було показано в [112], що K_{OS}^0 приводить до найкращого узгодження критичних параметрів ОПМ з результатами комп'ютерного моделювання. При цьому, $K_{OS}^0 \approx 12K_{Eb}^0$ [292], де K_{Eb}^0 константа асоціації, запропонована Ебелінгом [109].

3.5.3. Фазові діаграми суміші ОПМ-ТК: результати і обговорення

Тут представлені результати для фазових діаграм суміші ОПМ-ТК, коли діаметри іонів та молекул розчинника є однаковими. Для обчислення кривих співіснування використовувалися рівняння на двофазну рівновагу:

$$\nu_i(\rho^\alpha, c^\alpha, T) = \nu_i(\rho^\beta, c^\beta, T), \quad (3.64)$$

$$\nu_s(\rho^\alpha, c^\alpha, T) = \nu_s(\rho^\beta, c^\beta, T), \quad (3.65)$$

$$P(\rho^\alpha, c^\alpha, T) = P(\rho^\beta, c^\beta, T), \quad (3.66)$$

де $\rho^{\alpha(\beta)}$ і $c^{\alpha(\beta)}$ позначають, відповідно, загальну густину числа частинок в розчині та концентрацію розчинника в фазі $\alpha(\beta)$. Фазові діаграми побудовано в результаті чисельного розв'язку системи р-нянь (3.64)-(3.66) по відношенню до густин ρ^α і ρ^β і однієї концентрації c^α при заданій концентрації c^β . В результаті отримано набір густин і концентрацій у фазах α і β для широкої області температур. Для розв'язку р-нянь (3.64)-(3.66) використовувалася ітеративна процедура Ньютона-Рафсона, точність обчислень 10^{-9} .

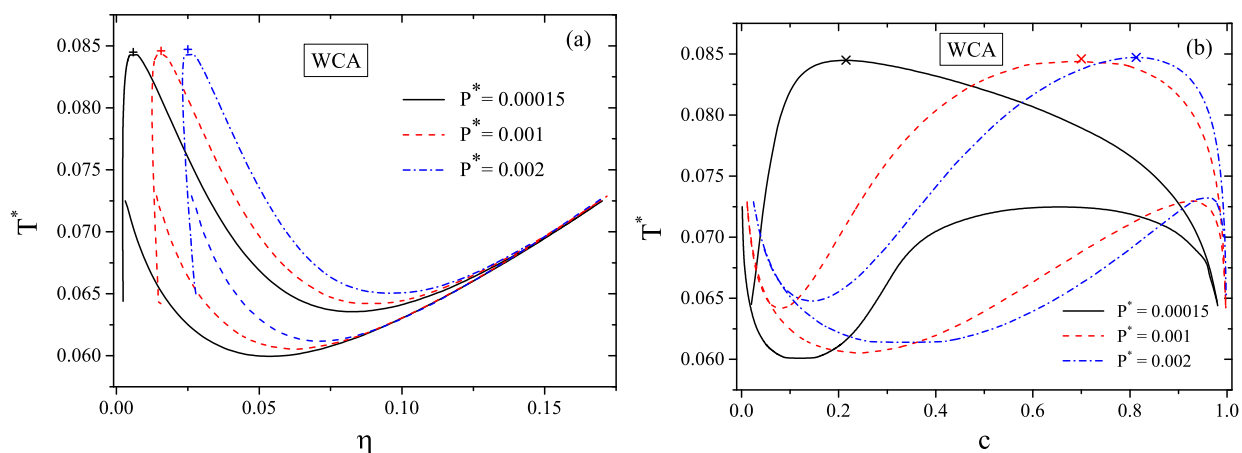


Рис. 3.16. Криві співіснування суміші ОПМ-ТК в площинах T^* - η (a) і T^* - c (b) при постійних значеннях тиску в наближенні ВЧА. T^* , η , і c даються в р-ні (3.68), а $P^* = P\varepsilon\sigma^4/q^2$.

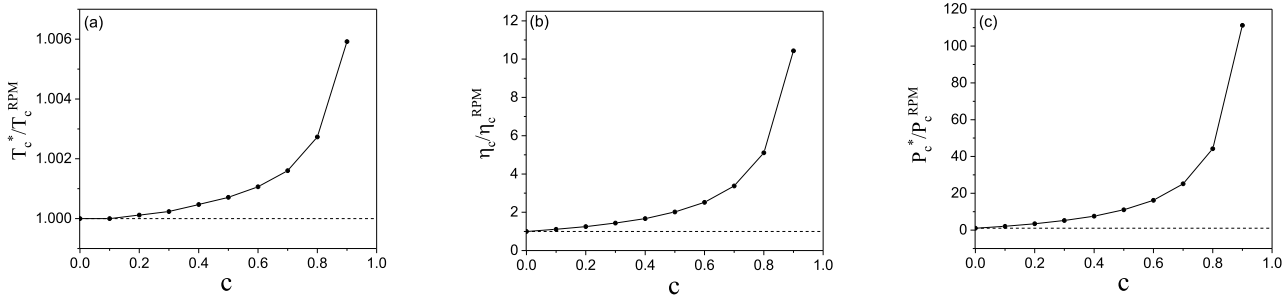


Рис. 3.17. Суміш ОПМ-ТК: критична температура T_c^*/T_c^{RPM} (а), критична упаковка η_c/η_c^{RPM} (б), і критичний тиск P_c^*/P_c^{RPM} (с) в залежності від концентрації розчинника c в НХФ. T_c^{RPM} , η_c^{RPM} , і P_c^{RPM} – критична температура, критична упаковка і критичний тиск чистої моделі. T^* , η і c означені в р-ні (3.68), $P^* = P\epsilon\sigma^4/q^2$.

Крім того, були обчислені критичні лінії, використовуючи класичні умови для визначення критичної точки суміші [293]

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 G}{\partial c^3}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 G}{\partial c^4}\right)_{P,T} > 0, \quad (3.67)$$

де $G = G(P, T, c)$ – це вільна енергія Гіббса і c – концентрація розчинника. Р-ня (3.67) є застосовні як до критичних точок газ-рідина, так і до критичних точок рідина-рідина незмішування. Ці рівняння можуть бути представлені в термінах похідних від вільної енергії Гельмгольца F по відношенню до об'єму V і концентрації c (див. [271]).

Спочатку, ми обчислили фазові діаграми в НХФ, використовуючи розбиття потенціалу ВЧА (3.53) [266, 284]. Подібно до того як це було зроблено в [128], ми називаємо це наближення ВЧА. Результати, отримані для кривих співіснування при постійних тисках, представлено на Рис. 3.16 в площині T^* - η і T^* - c , де

$$T^* = k_B T \epsilon \sigma / q^2 \quad \eta = \eta_i + \eta_s = \pi \rho \sigma^3 / 6, \quad c = \rho_s / \rho. \quad (3.68)$$

Вибрані тиски є вищими, ніж критичний тиск моделі ОПМ, отриманий в наближенні ВЧА ($P_c^* = P_c \epsilon \sigma^4 / q^2 = 7.85 \times 10^{-5}$). Як видно з Рис. 3.16 (а), діаграми в площині (T^*, η) мають форму, подібну до форми фазової діаграми, отриманої для моделі ОПМ в тому ж наближенні (див. [271]), а саме, вони демонструють верхню і нижню критичні точки. Використовуючи рівняння (3.67), в [271] нами показано,

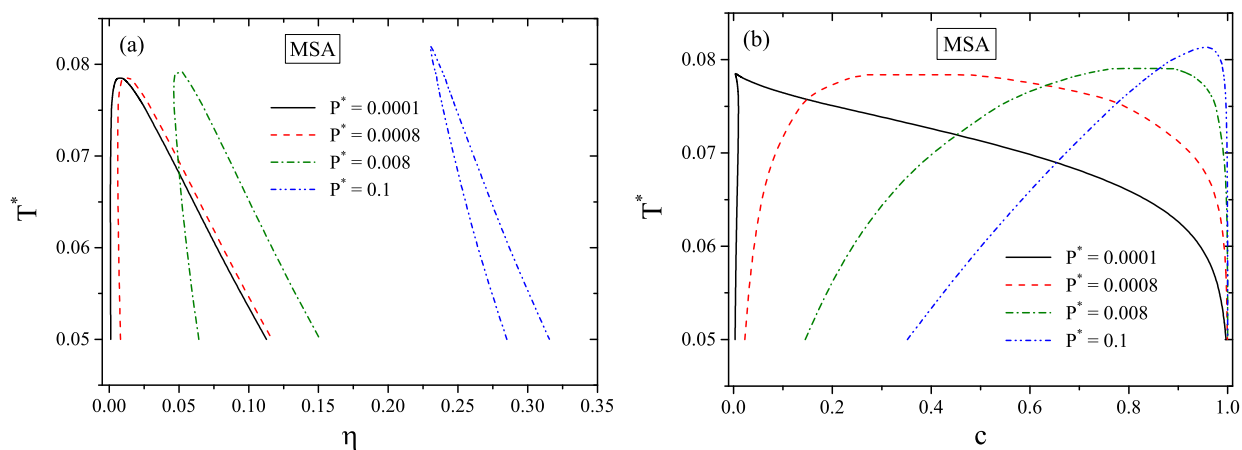


Рис. 3.18. Криві співіснування суміші ОПМ-ТК в площинах T^* - η (a) і T^* - c (b) при постійних значеннях тиску в наближенні ССН (MSA). T , η , і c даються в р-ні (3.68), а $P^* = P\varepsilon\sigma^4/q^2$.

що нижні критичні точки є термодинамічно нестійкими. Верхні критичні точки є стійкими і рухаються в бік вищих концентрацій розчинника зі збільшенням тиску.

Слід зауважити, що нижня критична точка розчину (lower critical solution points - LCSP) і майже замкнута петля змішування, була спостережена експериментально в [294] для іонного розчину в неполярному розчиннику (розчин $N_{4444}Br$ в тулуені), проте фазовий перехід відбувався в метастабільній області. З рисунків видно, що збільшення тиску приводить до зсуву області співіснування до вищих значень загальної густини числа частинок (Рис. 3.16 (a)) і до збільшення концентрації розчинника в обох фазах (Рис. 3.16 (b)). Слід зазначити, що фазі з більшою концентрацією розчинника на Рис. 3.16 (b) відповідає Рис. 3.16 (a) гілка кривої співіснування з меншою густиною і навпаки.

На Рис. 3.17 (a)–(c) продемонстровано залежності параметрів верхньої критичної точки від концентрації розчинника c , беручи за точку відліку критичну точку ОПМ. З рисунків видно, що збільшення концентрації розчинника веде до невеликого збільшення критичної температури (Рис. 3.17 (a)), але і до значного збільшення критичного значення загальної упаковки (Рис. 3.17 (b)) і критичного тиску (Рис. 3.17 (c)).

Ми також обчислили фазові діаграми моделі ОПМ-ТК в наближеннях ССН. В цьому випадку явні вирази для парціальних хімічних потенціалів і тиску отри-

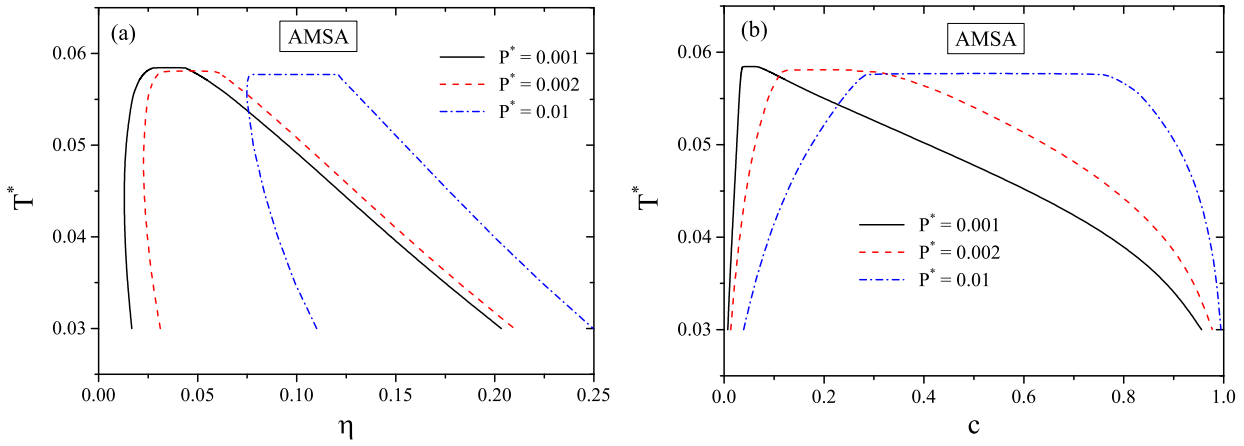


Рис. 3.19. Криві співіснування суміші ОПМ-ТК в площинах $T^*-\eta$ (а) і T^*-c (б) при постійних значеннях тиску в наближенні АССН. T , η , і c даються в р-ні (3.68), а $P^* = P\epsilon\sigma^4/q^2$.

муються, використовуючи р-ня (3.47)-(3.49) разом з (3.51)-(3.52). На Рис. 3.18 (а)-(б) продемонстровано криві співіснування в площинах $T^*-\eta$ і T^*-c , отримані з р-нянь (3.64)-(3.66). Представлені фазові діаграми, обчислені при тисках, вищих ніж критичний тиск ОПМ, знайдений в ССН ($P^* = 9.64 \times 10^{-5}$). Вибрані тиски є такі ж як в [142] (див. Рис. 4 in [142]). Порівняння наших результатів з вищезгаданими вказує на кількісне співпадіння в області температур $T_c^* > T^* > 0.07$, для якої співіснування знайдено в [142]. В нашому випадку, для кожного значення тиску, фазове співіснування отримано у ширшій області температур, а саме для $T_c^* > T^* > 0.05$, яка, в свою чергу, відповідає ширшій області загальної упаковки і концентрації. Тим не менше, ми не знайшли в ССН ні фазового переходу, пов'язаного з LCSP, ні замкнутої петлі змішування. Для всіх тисків, що розглядалися, отримано тільки верхні критичні точки. Для цього типу фазового переходу отримані результати якісно узгоджуються з результатами, отриманими в НХФ. Як і у випадку ОПМ, ССН дає трохи нижчу критичну температуру і вищу критичну густину, ніж відповідні критичні параметри в НХФ.

На кінець, ми представляємо криві співіснування, обчислені в рамках теорії АССН. Тоді, парціальні хімічні потенціали і тиск даються р-нями (4.105)-(3.63), доповненими розв'язком р-ня (3.56). На Рис. 3.19 (а),(б) представлено фазові діаграми в площинах $T^*-\eta$ і T^*-c при постійних тисках. Вибрані значення тиску є вищими, ніж критичний тиск ОПМ, отриманий в теорії АССН ($P_c^* = 7.44 \times 10^{-4}$).

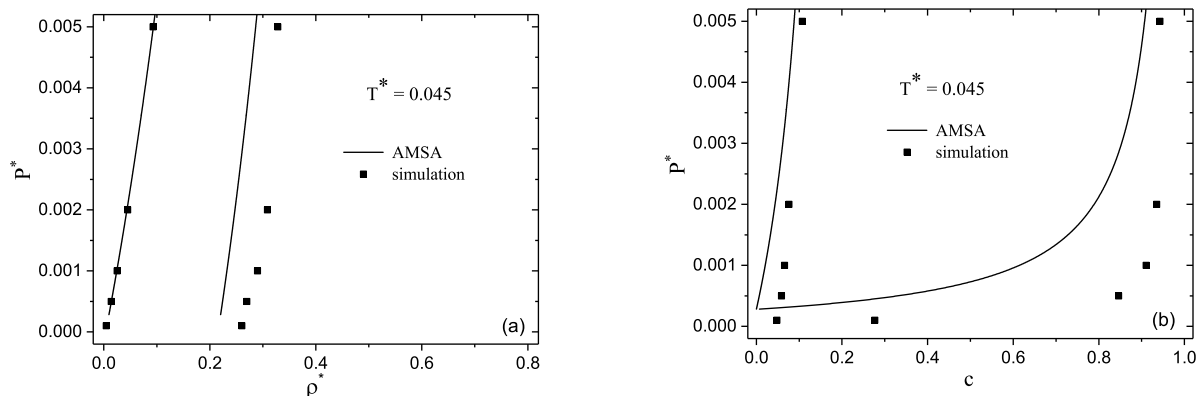


Рис. 3.20. Криві співіснування суміші ОПМ-ТК в площинах $P^*-\rho^*$ (а) і P^*-c (б) при постійній температурі $T^* = 0.045$. Результати АССН позначені лініями і результати комп'ютерного моделювання [296] позначені символами.

Слід зауважити, що критичний тиск чистої іонної системи, отриманий в АССН, є на порядок вищий, ніж відповідний тиск, отриманий в теоріях ССН і ВЧА. Загалом, фазова поведінка є якісно подібною до знайденої в ССН. В АССН також не знайдено фазових переходів з LCSP. Через те, що верх кривих співіснування в АССН є плоским, точно визначити місцезнаходження критичних точок не вдалося. Хоча, можна зробити оцінки критичних температур з достатньою чисельною точністю, а критичні густини і критичні концентрації не можуть бути добре визначені. З іншого боку, їх можна визначити як півсуми густин (концентрацій) в співіснуючих фазах при найвищій можливій температурі нижче критичної температури. Теорія АССН дає суттєво нижчі значення для критичної температури і вищі значення для критичної загальної густини, ніж ССН. Крім того, критична температура, отримана з АССН попадає в область, передбачену комп'ютерним моделюванням [295]. Слід зауважити, що в [295] представлено тільки оцінки для верхньої і нижньої границь критичної температури. Подібно як у випадку моделі ОПМ, наближення АССН приводить до кращого кількісного узгодження з даними комп'ютерного моделювання [296] (див. Рис. 3.20). Проте, слід зауважити, що цей результат залежить від вибору константи асоціації, яка в нашому випадку була вибрана як в [114].

3.6. Висновки

Розвинуто теорію, що використовує метод КЗ на випадок ПМ з асиметрією в розмірах і зарядах іонів. Теорія дозволяє врахування вищих кореляційних ефектів, ніж гаусовий. В рамках цієї теорії отримано такі результати.

Знайдено явний вираз для хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку, що містить тричастинкові кореляційні функції СВ. На цій основі обчислено криві співіснування газ-рідина і критичні параметри іонних моделей з валентностями 1:1, 2:1 і 3:1 і різними розмірами іонів ($\lambda < 1$ і $\lambda > 1$).

Вперше теоретично, без припущень про іонну асоціацію, отримано якісне узгодження з результатами комп'ютерного моделювання для залежностей критичної температури і критичної густини від параметра розмірної асиметрії, а саме показано, що при фіксованій валентностях обидва критичні параметри зменшуються, якщо асиметрія в розмірах зростає.

Показано, що для фіксованого співвідношення між зарядами катіонів та аніонів, область співіснування газ-рідина звужується із ростом асиметрії у розмірах, що узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання. Проаналізовано залежність критичної амплітуди кривої співіснування та асимптотичного нахилу її діаметра від співвідношення між розмірами іонів при фіксованій валентності. Показано, що обидві характеристики мають максимальне значення у випадку однакових розмірів іонів.

Досліджено фазову поведінку найпростішої моделі іонного розчину, що явно враховує структуру розчинника. Спершу, для загальної моделі, що враховує взаємодію між молекулами розчинника і між молекулами розчинника та іонами поза межами твердого кору, знайдено в рамках теорії, що використовує метод КЗ, вільну енергію, тиск та парціальні хімічні потенціали в НХФ. Для конкретного випадку моделі, що представляє собою суміш ОПМ і нейтральних ТК (модель ОПМ-ТК) обчислено та проаналізовано фазові діаграми в рамках трьох відомих теоретичних підходів: в наближенні ВЧА, в ССН та в наближенні АССН. Показано, що, загалом три наближення дають якісно подібні фазові діаграми, а саме:

область співіснування з верхньої критичною точкою, зсув області співіснування в область вищих густин загального числа частинок і вищих концентрацій розчинника з підвищенням тиску, а також незначне збільшення критичної температури з ростом тиску. Подібно як це спостерігається для ОПМ, теорія АССН приводить до найкращого кількісного узгодження з наявними даними комп'ютерного моделювання, коли використовується константа асоціації у вигляді, запропонованому Олоссеном і Стеллом. Також обговорюються особливості фазових діаграм, отриманих в наближенні ВЧА.

РОЗДІЛ 4

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ГАЗ-РІДИНА МОДЕЛЬНИХ ІОННИХ ПЛИНІВ У НЕВПОРЯДКОВАНОМУ ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

4.1. Вступ

В цьому розділі ми досліджуємо вплив пористого середовища на фазову поведінку газ-рідина модельних іонних систем, що знаходяться у невідпорядкованій незарядженій матриці. Для цього ми розвиваємо теоретичні підходи, які раніше були успішно застосовані до вивчення фазової поведінки кулонівських систем в об'ємі (без просторового обмеження), а саме, теорію, що базується на методі колективних змінних (КЗ) і асоціативне середньо-сферичне наближення (АССН).

Спершу, поєднуючи метод КЗ, представлений у попередньому розділі, із розширенням теорії масштабної частинки (ТМЧ), сформульованою у Розділі 2, ми розвиваємо теоретичний підхід, який дозволяє сформулювати теорію збурень. В цьому випадку, система в цілому розглядається як “частково заморожена” модель [8], в якій частинки іонної рідини рухаються у невідпорядкованій матриці, що утворилася в результаті замороження рівноважної конфігурації матричних частинок [10]. Використавши метод реплік, ми отримали вираз для ВСС повністю рівноважної $(2s + 1)$ -компонентної системи у формі функціонального інтегралу. В результаті, в границі $s \rightarrow 0$ було отримано явні вирази для великого термодинамічного потенціалу і вільної енергії Гельмгольца іонної рідини у невідпорядкованій твердокульковій матриці в наближенні хаотичних фаз (НХФ). Було показано, що якщо знехтувати вкладом від взаємодій матриця-матриця і матриця-плин поза

твердим кором, то вільну енергію у НХФ можна представити як суму внесків від двох підсистем: системи відліку (СВ) і підсистеми з електростатичною взаємодією. В якості СВ розглянуто модель рідини незаряджених ТК у незарядженій твердокульковій матриці, для якої термодинамічні властивості отримуються з теорії ТМЧ. Для того, щоб вийти за рамки НХФ ми застосували метод для знаходження хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку для фазового переходу газ-рідина, запропонований в [134, 141] і розвинутий на випадок іонної моделі з асиметрією в розмірах і зарядах іонів в попередньому розділі [267, 268]. На цій основі обчислено фазові діаграми як в НХФ, так і в наближенні, що враховує вищі порядки теорії збурень.

Значного прогресу у дослідженні властивостей іонних рідин, включаючи їх фазову поведінку, вдалося досягнути, застосовуючи концепцію іонної асоціації. Тому ми розширюємо наше дослідження шляхом врахування іонної асоціації в рамках теорії АССН [107]. Згідно АССН, іонна рідина моделюється як суміш вільних іонів та іонних пар, які знаходяться у хімічній рівновазі відповідно до закону діючих мас. Поєднуючи АССН з теорією ТМЧ, ми отримуємо вирази для тиску і хімічних потенціалів всієї системи. Ми розглядаємо фазовий перехід газ-рідина модельного іонного плин у неупорядкованих матрицях різної топології і пористості. Зокрема, розглядаються дві матриці, сформовані, відповідно, звичайними незарядженими ТК і незарядженими ТКП. Розміри іонів і ТК, з яких формуються матриці, в загальному випадку, відрізняються. Ми вивчаємо, як характеристики матриці впливають на фазову діаграму і ступінь дисоціації вздовж кривої співіснування газ-рідина.

В рамках кожного підходу, обчислюються та аналізуються фазові діаграми газ-рідина для симетричної та асиметричної версій РМ іонної рідини в твердокулькових матрицях з різними характеристиками. Результати досліджень опубліковані в [291, 297–300].

4.2. Статистична теорія іонних плинів у невпорядкованому пористому середовищі: метод колективних змінних (КЗ)

Використовуючи метод КЗ [139, 281, 301] ми розвиваємо теоретичний підхід, який дозволяє сформулювати теорію збурень і використати сучасне узагальнення теорії ТМЧ. Зокрема, для системи відліку (СВ), що представляється як одно- або двокомпонентна рідина ТК в однокомпонентній твердокульковій матриці, можна використати результати отримані в рамках ТМЧ [73, 75–77, 254]. На цій основі, отримано фазові діаграми газ-рідина модельної іонної рідини в невлпорядкованій пористій матриці та проаналізовано їх залежність від параметрів моделі.

4.2.1. Опис моделі

Ми розглядаємо двокомпонентну модель іонної рідини, що знаходиться у невлпорядкованому пористому середовищі, сформованому незарядженими частинками. Потенціали взаємодії між двома матричними частинками і між іоном (катіоном або аніоном) і матричною частинкою, окрім взаємодії типу твердого ко-ру, включають короткосяжне притягання, або, так зване, м'яке відштовхування. Розміри іонів і їхні валентності можуть відрізнятися по величині, також розміри іонів в загальному відрізняються від розмірів матричних частинок. Тоді, взаємодії в системі “матриця-іонна рідина” можна описати за допомогою набору парних потенціалів взаємодії: $u_{00}(x)$, $u_{++}(x)$, $u_{--}(x)$, $u_{+-}(x) = u_{-+}(x)$, $u_{0+}(x) = u_{+0}(x)$, $u_{0-}(x) = u_{-0}(x)$, де індекс 0 відноситься до матричної частинки а індекси +, – , відповідно, відносяться до іонів.

Слідом за [8], ми розглядаємо систему матриця-рідина як “частково-заморожену” модель. Тоді наша система включає в себе дві підсистеми: перша підсистема, власне матриця, формується з нерухомих (заморожених) частинок, тоді як друга підсистема, що перебуває у рівновазі з матрицею, складається з протилежно заряджених частинок, що рухаються. Припускається, що частинки матриці були заморожені в рівноважну конфігурацію відповідно до розподілу Гіббса з парним

потенціалом взаємодії. В цьому випадку, статистико-механічне середнє, що використовується для обчислення термодинамічних функцій, стає подвійним середнім: спочатку усереднення здійснюється за всіма ступенями вільності іонної рідини при фіксованій конфігурації “заморожених” частинок, а потім усереднення виконується за всіма можливими реалізаціями матриці. Великий термодинамічний потенціал системи має вигляд [8, 297]:

$$-\beta\bar{\Omega}_1 = \frac{1}{\Xi_0} \sum_{N_0 \geq 0} \frac{z_0^{N_0}}{N_0!} \int d\mathbf{q}^{N_0} \exp[-\beta H_{00}(\mathbf{q}^{N_0})] \ln \Xi_1(\mathbf{q}^{N_0}),$$

де

$$\Xi_0 = \sum_{N_0 \geq 0} \frac{z_0^{N_0}}{N_0!} \int d\mathbf{q}^{N_0} \exp[-\beta H_{00}(\mathbf{q}^{N_0})]$$

– це ВСС матриці перед замороженням, $\mathbf{q}^{N_0} = \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}$ позначає положення матричних частинок, z_0 – це активність матричних частинок перед замороженням і $H_{00}(\mathbf{q}^{N_0})$ – потенціальна енергія конфігурації матричних частинок. Залежна від матричних частинок ВСС Ξ_1 має вигляд:

$$\begin{aligned} \Xi_1(\mathbf{q}^{N_0}) = & \sum_{N_+ \geq 0} \sum_{N_- \geq 0} \frac{z_+^{N_+}}{N_+!} \frac{z_-^{N_-}}{N_-!} \int d\mathbf{r}^{N_+} d\mathbf{r}^{N_-} \exp\{-\beta[H_{0+}(\mathbf{r}^{N_+}, \mathbf{q}^{N_0}) \\ & + H_{0-}(\mathbf{r}^{N_-}, \mathbf{q}^{N_0}) + H_{++}(\mathbf{r}^{N_+}) + H_{--}(\mathbf{r}^{N_-}) + H_{+-}(\mathbf{r}^{N_+}, \mathbf{r}^{N_-})]\}, \end{aligned}$$

де z_A – це активність іонів сорту A ($A = +, -$), $\mathbf{r}^{N_A} = \mathbf{r}_1^A, \mathbf{r}_2^A, \dots, \mathbf{r}_{N_A}^A$ позначає положення іонів, H_{ij} описує потенціальну енергію $N_1 = N_+ + N_-$ ($N_+ = N_-$) іонів у присутності матричних частинок, $\beta = 1/k_B T$ – обернена температура.

Застосовуючи метод реплік, можна встановити зв'язок між величинами, отриманими внаслідок подвійного усереднення, і термодинамічними величинами повністю рівноважної (“реплікованої”) системи [8, 10, 302]

$$-\beta\bar{\Omega}_1 = \beta V \bar{P} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \ln \Xi^{\text{rep}}(s), \quad (4.1)$$

де

$$\Xi^{\text{rep}}(s) = \sum_{N_0 \geq 0} \sum_{N_1^+ \geq 0} \dots \sum_{N_s^+ \geq 0} \sum_{N_1^- \geq 0} \dots \sum_{N_s^- \geq 0} \frac{z_0^{N_0}}{N_0!} \prod_{\alpha=1}^s \frac{z_{+, \alpha}^{N_{\alpha}^+} z_{-, \alpha}^{N_{\alpha}^-}}{N_{\alpha}^+! N_{\alpha}^-!}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int d\mathbf{q}^{N_0} \prod_{\alpha=1}^s d\mathbf{r}_{\alpha}^{N_{\alpha}^{+}} d\mathbf{r}_{\alpha}^{N_{\alpha}^{-}} \exp\{-\beta H_{00} - \beta \sum_{\alpha=1}^s [H_{0+}^{\alpha} + H_{0-}^{\alpha}] \\
& - \beta \sum_{\alpha,\beta=1}^s [H_{++}^{\alpha\beta} + H_{+-}^{\alpha\beta} + H_{--}^{\alpha\beta}]\}.
\end{aligned} \tag{4.2}$$

$\Xi^{\text{rep}}(s)$ – це ВСС повністю рівноважної $(2s + 1)$ -компонентної суміші, що складається з частинок матриці та s ідентичних копій (реплік) двокомпонентного іонного плинну. В цій “реплікованій” моделі, кожна пара частинок взаємодіє з таким же парним потенціалом, як і в “частково-замороженій моделі”, за тим винятком, що пара частинок, які відносяться до різних реплік, не взаємодіють між собою

$$H_{00} = \sum_{i < j}^{N_0} u_{00}(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|), \quad H_{0A}^{\alpha} = \sum_{i < j}^{N_0, N_{\alpha}^A} u_{0A}^{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha,i}^A - \mathbf{q}_j|), \tag{4.3}$$

$$H_{AB}^{\alpha\beta} = \sum_{i < j}^{N_{\alpha}^A, N_{\beta}^B} u_{AB}^{\alpha\beta}(|\mathbf{r}_{\alpha,i}^A - \mathbf{r}_{\beta,j}^B|) \delta_{\alpha\beta}. \tag{4.4}$$

У р-нях (4.3)-(4.4) грецькі індекси α, β позначають репліки, а латинські індекси A, B позначають сорти іонів, $\mathbf{r}_{\alpha}^{N_{\alpha}^A} = \mathbf{r}_{\alpha,1}^A, \mathbf{r}_{\alpha,2}^A, \dots, \mathbf{r}_{\alpha,N_{\alpha}}^A$ позначає координати іонів сорту A у репліці α . Оскільки “реплікована” система є рівноважною системою, використовуючи перетворення Лежандра, можна отримати вираз для вільної енергії Гельмгольца

$$F^{\text{rep}}(s) = -\ln \Xi^{\text{rep}}(s) + \mu_0^{\text{rep}} N_0^{\text{rep}} + \sum_{\alpha=1}^{2s} \mu_{\alpha}^{\text{rep}} N_{\alpha}^{\text{rep}}. \tag{4.5}$$

Тоді вільну енергію $\overline{F}$ частково-замороженої системи можна знайти з рівняння

$$-\beta \overline{F} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} (-\beta F^{\text{rep}}). \tag{4.6}$$

4.2.2. Функціональне представлення ВСС $(2s + 1)$ -компонентної системи в методі КЗ. Гаусове наближення

Розглядається $(2s + 1)$ -компонентна рівноважна система у великому канонічному ансамблі, частинки якої взаємодіють з потенціалами (4.3)-(4.4). Припу-

скаємо, що міжчастинкові потенціали взаємодії можна розбити на дві частини

$$u_{ij}(x) = u_{ij}^{(r)}(x) + u_{ij}^{(p)}(x), \quad (4.7)$$

де $u_{ij}^{(r)}(x)$ – це потенціал короткосяжного відштовхування, який в загальному описує взаємну непроникність частинок, а $u_{ij}^{(p)}(x)$ в основному описує поведінку частинок на середніх і великих відстанях. Система, в якій частинки взаємодіють з потенціалом $u_{ij}^{(r)}(x)$, вважається СВ, $u_{ij}^{(p)}(x)$, як правило, вибирається у вигляді взаємодії між двома ТК. Термодинамічні і структурні властивості СВ вважаються такими, що відомі. Тоді, використовуючи метод КЗ, (4.2) можна представити у вигляді функціонального інтегралу [265, 281]

$$\begin{aligned} \Xi^{\text{rep}}(s) = \Xi^{\text{mf}}[\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_A^\alpha] \int (d\rho)(d\omega) \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hat{U}(k) \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \right. \\ \left. + i \sum_{\mathbf{k}} \hat{\omega}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 2} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \widehat{\mathfrak{M}}_n \hat{\omega}_{\mathbf{k}_1} \hat{\omega}_{\mathbf{k}_2} \dots \hat{\omega}_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

В (4.8) введено такі позначення: $\beta = 1/k_B T$, де k_B – стала Больцмана і T – абсолютна температура; $(d\rho) = (d\rho_0)(d\rho_A^\alpha)$ ($(d\omega) = (d\omega_0)(d\omega_A^\alpha)$) позначають елементи об'єму фазового простору КЗ $\rho_{\mathbf{k},0}$ і $\rho_{\mathbf{k},A}^\alpha$ (а також $\omega_{\mathbf{k},0}$ і $\omega_{\mathbf{k},A}^\alpha$). КЗ $\rho_{\mathbf{k},0}$ і $\rho_{\mathbf{k},A}^\alpha$ позначають моди флуктуацій густини числа частинок, відповідно, матриці і плинну ($\omega_{\mathbf{k},0}$ і $\omega_{\mathbf{k},A}^\alpha$ є спряженими до $\rho_{\mathbf{k},0}$ і $\rho_{\mathbf{k},A}^\alpha$).

Ξ^{mf} – це середньопольова частина ВСС

$$\Xi^{\text{mf}} = \Xi^r[\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_A^\alpha] \exp \left\{ \langle N_0 \rangle_r \left[\frac{\beta}{2} \bar{\rho}_0 \tilde{u}_{00}^{(p)}(0) + \sum_{\alpha} \sum_A \beta \bar{\rho}_A^\alpha \tilde{u}_{0A}^{\alpha(p)}(0) \right] \right\}, \quad (4.9)$$

Ξ^r позначає ВСС $(2s+1)$ -компонентної СВ з ренормалізованими хімічними потенціалами

$$\tilde{\nu}_0 = \nu_0 + \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{u}_{00}^{(p)}(k) - \bar{\rho}_0 \beta \tilde{u}_{00}^{(p)}(0) - \sum_{\alpha} \sum_A \bar{\rho}_A^\alpha \beta \tilde{u}_{0A}^{\alpha(p)}(0), \quad (4.10)$$

$$\tilde{\nu}_A^\alpha = \nu_A^\alpha + \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{u}_{AA}^{\alpha\alpha(p)}(k) - \bar{\rho}_0 \beta \tilde{u}_{0A}^{\alpha(p)}(0) - \sum_B \bar{\rho}_B^\alpha \beta \tilde{u}_{AB}^{\alpha\alpha(p)}(0), \quad (4.11)$$

$\nu_0 = \beta\mu_0 - \ln \Lambda_0^3$ і $\nu_A^\alpha = \beta\mu_A^\alpha - \ln \Lambda_A^3$ – безрозмірні хімічні потенціали відповідних сортів, (Λ_0 і Λ_A позначають теплові хвилі де Бройля, $\overline{\rho_0} = \langle N_0 \rangle_r / V$, $\overline{\rho_A^\alpha} = \langle N_A^\alpha \rangle_r / V$, $\langle \dots \rangle_r$ позначає усереднення за СВ. Коефіцієнти $\tilde{u}_{00}^{(p)}(k)$, $\tilde{u}_{0A}^{\alpha(p)}(k)$ і $\tilde{u}_{AB}^{\alpha\alpha(p)}(k)$ – це фур’є-образи відповідних потенціалів взаємодії.

$\widehat{U}(k)$ позначає симетричну матрицю порядку $(2s+1) \times (2s+1)$, елементами якої є потенціали взаємодії:

$$\begin{aligned} u_{11} &= \tilde{u}_{00}^{(p)}(k) = \tilde{\varphi}_{00}(k), \\ u_{1i} &= u_{i1} = \tilde{u}_{0+}^{\alpha(p)}(k) = \tilde{\varphi}_{0+}(k), \quad i \in E, \\ u_{1i} &= u_{i1} = \tilde{u}_{0-}^{\alpha(p)}(k) = \tilde{\varphi}_{0-}(k), \quad i \in O, \\ u_{ii} &= \tilde{u}_{++}^{\alpha\alpha(p)}(k) = \tilde{\varphi}_{++}(k), \quad i \in E, \\ u_{ii} &= \tilde{u}_{--}^{\alpha\alpha(p)}(k) = \tilde{\varphi}_{--}(k), \quad i \in O, \\ u_{ij} &= u_{ji} = \tilde{u}_{+-}^{\alpha\alpha(p)}(k) = \tilde{\varphi}_{+-}(k), \quad i \in E, \quad j = i+1, \\ u_{ij} &= 0, \quad i \neq j, \quad j \neq i+1, \end{aligned}$$

де величини з “тількою” – це фур’є-образи відповідних потенціалів взаємодії, E (O) – це парні (непарні) числа. $\widehat{\rho}_{\mathbf{k}}$ позначає вектор-стовпець з елементами $\rho_{\mathbf{k},0}$, $\rho_{\mathbf{k},+}^1$, $\dots$, $\rho_{\mathbf{k},+}^s$, $\rho_{\mathbf{k},-}^1$, $\dots$, $\rho_{\mathbf{k},-}^s$ і $\widehat{\omega}_{\mathbf{k}}$ – це вектор-рядок з елементами $\omega_{\mathbf{k},0}$, $\omega_{\mathbf{k},+}^1$, $\dots$, $\omega_{\mathbf{k},+}^s$, $\omega_{\mathbf{k},-}^1$, $\dots$, $\omega_{\mathbf{k},-}^s$. $\widehat{\mathfrak{M}}_n$ – це симетрична матриця порядку $\underbrace{(2s+1) \times (2s+1) \times \dots \times (2s+1)}_n$, елементами якої є кумулянти: n -тий кумулянт співпадає з фур’є-образом n -частинкової урізаної кореляційної функції СВ [303]. Для елементів матриці $\widehat{\mathfrak{M}}_2$ маємо

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{11} &= \mathfrak{M}_{00}(k), \\ \mathfrak{M}_{1i} &= \mathfrak{M}_{i1} = \mathfrak{M}_{0+}(k), \quad i \in E, \quad \mathfrak{M}_{1i} = \mathfrak{M}_{i1} = \mathfrak{M}_{0-}(k), \quad i \in O, \\ \mathfrak{M}_{ii} &= \mathfrak{M}_{++}^{11}(k), \quad i \in E, \quad \mathfrak{M}_{ii} = \mathfrak{M}_{--}^{11}(k), \quad i \in O, \\ \mathfrak{M}_{ij} &= \mathfrak{M}_{ji} = \mathfrak{M}_{+-}^{11}(k), \quad i \in E, \quad j \in O, \quad j = i+1, \\ \mathfrak{M}_{ij} &= \mathfrak{M}_{ji} = \mathfrak{M}_{++}^{12}(k), \quad i, j \in E, \quad i \neq j, \\ \mathfrak{M}_{ij} &= \mathfrak{M}_{ji} = \mathfrak{M}_{--}^{12}(k), \quad i, j \in O, \quad i \neq j, \\ \mathfrak{M}_{ij} &= \mathfrak{M}_{ji} = \mathfrak{M}_{+-}^{12}(k), \quad i \in E, \quad j \in O, \quad j \neq i+1, \end{aligned} \tag{4.12}$$

де

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}_{00}(k) &= \bar{\rho}_0 \delta_{\mathbf{k}} + \bar{\rho}_0^2 \tilde{h}_{00}^{(r)}(k), \quad \mathfrak{M}_{0A}(k) = \bar{\rho}_0 \bar{\rho}_A \tilde{h}_{0A}^{(r)}(k), \\ \mathfrak{M}_{AB}^{\alpha\beta}(k) &= \bar{\rho}_A^\alpha \delta_{AB} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{k}} + \bar{\rho}_A^\alpha \bar{\rho}_B^\beta \tilde{h}_{AB}^{\alpha\beta(r)}(k),\end{aligned}\quad (4.13)$$

і покладається, що $\bar{\rho}_A^1 = \bar{\rho}_A^2 = \dots = \bar{\rho}_A^s = \bar{\rho}_A$. $\tilde{h}_{\dots}^{(r)}(k)$ – це фур’є-образ відповідної парної кореляційної функції $(2s+1)$ -компонентної СВ, при цьому $h_{AB}^{11(r)}(r)$ описує кореляції між частинками в одній і тій же репліці, а $h_{AB}^{12(r)}(r)$ описує кореляції між частинками, що знаходять в різних репліках.

Для детермінанта матриці $\hat{\mathfrak{M}}_2$ отримуємо:

$$\begin{aligned}\det[\widehat{\mathfrak{M}}_2(s)] &= [(\mathfrak{M}_{++}^{11} - \mathfrak{M}_{++}^{12})(\mathfrak{M}_{--}^{11} - \mathfrak{M}_{--}^{12}) - (\mathfrak{M}_{+-}^{11} - \mathfrak{M}_{+-}^{12})^2]^{s-1} \\ &\times \{ \mathfrak{M}_{00} [(\mathfrak{M}_{++}^{11} + (s-1)\mathfrak{M}_{++}^{12})(\mathfrak{M}_{--}^{11} + (s-1)\mathfrak{M}_{--}^{12}) \\ &- (\mathfrak{M}_{+-}^{11} + (s-1)\mathfrak{M}_{+-}^{12})^2] - s\mathfrak{M}_{0+}^2(\mathfrak{M}_{--}^{11} + (s-1)\mathfrak{M}_{--}^{12}) \\ &- s\mathfrak{M}_{0-}^2(\mathfrak{M}_{++}^{11} + (s-1)\mathfrak{M}_{++}^{12}) + 2s\mathfrak{M}_{0+}\mathfrak{M}_{0-}(\mathfrak{M}_{+-}^{11} \\ &+ (s-1)\mathfrak{M}_{+-}^{12}) \}.\end{aligned}$$

Обмежуючись в розкладі в p -ні (4.8) другим порядком, після інтегрування отримаємо ВСС $(2s+1)$ -компонентної “реплікованої” системи в гаусовому наближенні

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \ln \Xi_G^{\text{rep}}(s) &= \frac{1}{V} \ln \Xi^r + \frac{\beta}{2} (\bar{\rho}_0)^2 \tilde{\varphi}_{00}(0) + s\beta \bar{\rho}_0 \sum_A \bar{\rho}_A \tilde{\varphi}_{0A}(0) \\ &- \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln [\det(\widehat{U} \widehat{\mathfrak{M}}_2 + \underline{1})].\end{aligned}\quad (4.14)$$

Після застосування перетворення Лежандра, з рівняння (4.14) отримується вільна енергія Гельмгольца в НХФ

$$\begin{aligned}\beta f_{\text{RPA}}(s) &= \frac{\beta F_{\text{RPA}}^{\text{rep}}(s)}{V} = \beta f^r - \frac{\rho_0^{\text{rep}}}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \beta \tilde{\varphi}_{00}(k) + \frac{(\rho_0^{\text{rep}})^2}{2} \beta \tilde{\varphi}_{00}(0) \\ &- \frac{s}{2V} \sum_{A=+,-} \sum_{\mathbf{k}} \rho_A^{\text{rep}} \beta \tilde{\varphi}_{AA}(k) + s\rho_0 \sum_{A=+,-} \rho_A^{\text{rep}} \beta \tilde{\varphi}_{0A}(0)\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[\det(\widehat{U}\widehat{\mathfrak{M}}_2 + \underline{1}) \right], \quad (4.15)$$

де f^r – вільна енергія СВ, ρ_0^{rep} і ρ_A^{rep} позначають числові густини, відповідно, матричних частинок і частинок іонної рідини.

Взявши реплічну границю від (4.14) і (4.15), після громіздких алгебраїчних перетворень, отримаємо вирази, відповідно, для великого термодинамічного потенціалу і вільної енергії Гельмгольца частково-замороженої системи. Тут ми представляємо результат для великого термодинамічного потенціалу у випадку, коли взаємодією між матричними частинками поза твердим кором можна знехтувати ($\tilde{\phi}_{00}(r) = 0$).

$$\begin{aligned} -\beta\overline{\Omega}^G = & -\beta\overline{\Omega}^r + \rho_0 \sum_A \rho_A \beta \tilde{\varphi}_{0A}(0) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[\det(\widehat{\Phi}_2 \widehat{\mathfrak{M}}_2^c + \underline{1}) \right] \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\det(sw\Phi_2 \widehat{\mathfrak{M}}_2^c + \underline{1})} \left\{ \det(\widehat{\Phi}_2) (\mathfrak{M}_{++}^c \mathfrak{M}_{--}^b + \mathfrak{M}_{--}^c \mathfrak{M}_{++}^b - 2\mathfrak{M}_{+-}^c \mathfrak{M}_{+-}^b) \right. \\ & + 2\beta^2 [\tilde{\varphi}_{0+}(k) \tilde{\varphi}_{+-}(k) - \tilde{\varphi}_{0-}(k) \tilde{\varphi}_{++}(k)] [\overline{\mathfrak{M}}_{0+} \mathfrak{M}_{+-}^c - \overline{\mathfrak{M}}_{0-} \mathfrak{M}_{++}^c] \\ & + 2\beta^2 [\tilde{\varphi}_{0+}(k) \tilde{\varphi}_{--}(k) - \tilde{\varphi}_{0-}(k) \tilde{\varphi}_{+-}(k)] [\overline{\mathfrak{M}}_{0+} \mathfrak{M}_{--}^c - \overline{\mathfrak{M}}_{0-} \mathfrak{M}_{+-}^c] \\ & + \det(\widehat{\Phi}_3) \overline{\mathfrak{M}}_{00} \det(\widehat{\mathfrak{M}}_2^c) - \overline{\mathfrak{M}}_{00} \sum_{A,B=+,-} \beta \tilde{\varphi}_{0A}(k) \mathfrak{M}_{AB}^c \beta \tilde{\varphi}_{0B}(k) \\ & \left. + 2 \sum_{A=+,-} \beta \tilde{\varphi}_{0A}(k) \overline{\mathfrak{M}}_{0A} + \sum_{A,B=+,-} \beta \tilde{\varphi}_{AB}(k) \mathfrak{M}_{AB}^b \right\}, \quad (4.16) \end{aligned}$$

де $\overline{\Omega}^r$ – це великий термодинамічний потенціал СВ, що представляє собою двокомпонентний плин ТК, який знаходиться в твердокульковій матриці, $\rho_0 = \overline{\rho}_0|_{s=0}$, і $\rho_A = \overline{\rho}_A|_{s=0}$. Матриці $\widehat{\Phi}_2$ і $\widehat{\Phi}_3$ мають вигляд:

$$\widehat{\Phi}_2 = \begin{pmatrix} \beta \tilde{\varphi}_{++}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{+-}(k) \\ \beta \tilde{\varphi}_{+-}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{--}(k) \end{pmatrix}, \quad \widehat{\Phi}_3 = \begin{pmatrix} 0 & \beta \tilde{\varphi}_{0+}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{0-}(k) \\ \beta \tilde{\varphi}_{0+}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{++}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{+-}(k) \\ \beta \tilde{\varphi}_{0-}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{+-}(k) & \beta \tilde{\varphi}_{--}(k) \end{pmatrix}.$$

$\mathfrak{M}_{AB}^c$ і $\mathfrak{M}_{AB}^b$ – це елементи матриць

$$\widehat{\mathfrak{M}}_2^c = \begin{pmatrix} \mathfrak{M}_{++}^c(k) & \mathfrak{M}_{+-}^c(k) \\ \mathfrak{M}_{+-}^c(k) & \mathfrak{M}_{--}^c(k) \end{pmatrix}, \quad \widehat{\mathfrak{M}}_2^b = \begin{pmatrix} \mathfrak{M}_{++}^b(k) & \mathfrak{M}_{+-}^b(k) \\ \mathfrak{M}_{+-}^b(k) & \mathfrak{M}_{--}^b(k) \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Верхні індекси “с” і “b” в (4.17) позначають “зв’язані” і “блокуючі” частини кумулянтів $\mathfrak{M}_{AB}$ (структурних факторів СВ):

$$\mathfrak{M}_{AB}(k) = \mathfrak{M}_{AB}^c(k) + \mathfrak{M}_{AB}^b(k) = \rho_A \delta_{AB} + \rho_A \rho_B \tilde{h}_{AB}^r(k), \quad A, B = +, -, \quad (4.18)$$

де

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{AB}^c(k) &= \lim_{s \rightarrow 0} [\mathfrak{M}_{AB}^{11}(k) - \mathfrak{M}_{AB}^{12}(k)] = \rho_A \delta_{AB} + \rho_A \rho_B \tilde{h}_{AB}^{r,c}(k), \\ \tilde{h}_{AB}^{r,c}(k) &= \lim_{s \rightarrow 0} [\tilde{h}_{AB}^{11(r)}(k) - \tilde{h}_{AB}^{12(r)}(k)], \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\mathfrak{M}_{AB}^b(k) = \lim_{s \rightarrow 0} \mathfrak{M}_{AB}^{12} = \rho_A \rho_B \tilde{h}_{AB}^{r,b}(k), \quad \tilde{h}_{AB}^{r,b}(k) = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{h}_{AB}^{12(r)}(k). \quad (4.20)$$

В р-ні (4.18), $\tilde{h}_{AB}^r(k) = \tilde{h}_{AB}^{r,c} + \tilde{h}_{AB}^{r,b}$ – це фур’є образ парціальної парної кореляційної функції СВ, де $\tilde{h}_{AB}^{r,c(b)}$ є “зв’язана” (“блокуюча”) її частина. “Зв’язана” кореляційна функція описує кореляції між парою частинок рідини, які передаються безпосередньо через сусідні шари частинок рідини. “Блокуюча” кореляційна функція описує кореляції між двома частинками рідини, які відокремлені одна від одної матричною частинкою [10, 11].

Для $\overline{\mathfrak{M}}_{00}$ і $\overline{\mathfrak{M}}_{0A}$ маємо

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}_{00}(k) &= \lim_{s \rightarrow 0} \mathfrak{M}_{00} = \rho_0 + \rho_0^2 \tilde{h}_{00}^r(k), & \tilde{h}_{00}^r(k) &= \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{h}_{00}^{(r)}(k) \\ \overline{\mathfrak{M}}_{0A}(k) &= \lim_{s \rightarrow 0} \mathfrak{M}_{0A} = \rho_0 \rho_A \tilde{h}_{0A}^r(k), & \tilde{h}_{0A}^r(k) &= \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{h}_{0A}^{(r)}(k), \end{aligned} \quad (4.21)$$

де $\tilde{h}_{00}^r(k)$ і $\tilde{h}_{0A}^r(k)$ – фур’є-образи кореляційних функцій, відповідно, матриця-матриця і матриця-плин в частково-замороженій СВ. В р-нях (4.19)-(4.21), $\mathfrak{M}_{AB}^{\alpha\beta}$, $\mathfrak{M}_{00}$ і $\mathfrak{M}_{0A}$ позначають елементи матриці $\widehat{\mathfrak{M}}_2$ (див. р-ня (4.12)-(4.13)).

Подібним чином отримується вільна енергія Гельмгольца в НХФ для двокомпонентної іонної системи, що знаходиться у невпорядкованій пористій матриці. Слід зауважити, що вираз для вільної енергії бінарної модельної рідини у невпорядкованій пористій матриці в НХФ був отриманий в роботі [304], але в термінах прямих кореляційних функцій.

4.2.3. Вільна енергія плинину ОПМ у неупорядкованій матриці: наближення хаотичних фаз

Спочатку розглянемо найпростішу модель іонної рідини, а саме, модель ОПМ. Припустимо, що можна знехтувати взаємодією між матричними частинками та між іонами та матрицею поза межами твердого кору. Це означає, що

$$\sigma_+ = \sigma_- = \sigma_1 \neq \sigma_0, \quad (4.22)$$

$$\varphi_{++}(r) = \varphi_{--}(r) = -\varphi_{+-}(r) = \varphi^C(r), \quad (4.23)$$

$$\varphi_{00}(r) = 0, \quad \varphi_{0+}(r) = 0, \quad \varphi_{0-}(r) = 0. \quad (4.24)$$

В цьому випадку вираз (4.16) значно спрощується і набуває вигляду

$$\beta \bar{\Omega}^G = \beta \bar{\Omega}^r + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + \rho_1 \beta \tilde{\varphi}^C(k)]. \quad (4.25)$$

Відповідно, для вільної енергії Гельмгольца ОПМ рідини у неупорядкованій твердокульковій матриці отримуємо в НХФ:

$$\beta \bar{f}_{\text{RPA}} = \beta \bar{f}^r - \frac{\rho_1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \beta \tilde{\varphi}^C(k) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + \rho_1 \beta \tilde{\varphi}^C(k)], \quad (4.26)$$

де $\rho_1 = \rho_+ + \rho_-$. Другий і третій доданок у правій стороні цього рівняння виникають внаслідок електростатичних взаємодій між іонами і мають такий же вигляд як відповідні внески у вільну енергію ОПМ в об'ємі [134]. Основна відмінність між об'ємним випадком і ОПМ у твердокульковій матриці є присутність члена $\bar{f}^r$, що описує внесок від СВ.

З (4.26) отримується вираз для хімічного потенціалу ($\mu_1 = \mu_+ = \mu_-$) іонів в присутності матриці

$$\bar{\mu}_1^{\text{RPA}} - \bar{\mu}_1^r = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\varphi}^C(k) - \frac{\beta^{-1}}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k), \quad (4.27)$$

де

$$\tilde{g}(k) = -\frac{\beta \tilde{\varphi}^C(k)}{1 + \rho_1 \beta \tilde{\varphi}^C(k)} \quad (4.28)$$

і $\bar{\mu}_1^r$ – це внесок від СВ.

Щоб отримати термодинамічні функції СВ, ми використаємо результати, отримані в рамках теорії ТМЧ для рідини ТК, що знаходиться в твердокульковій матриці [73, 75, 254].

4.2.4. Врахування кореляцій вищих порядків: плин ОПМ у неупорядкованій матриці

В рамках НХФ отримується тільки якісний опис фазової поведінки ОПМ в об'ємі. Для того, щоб отримати кількісний опис, необхідно враховувати вищі порядки теорії збурень, ніж гаусовий [141].

Для того, щоб вийти за рамки НХФ, ми використаємо метод, запропонований в [134, 141] для об'ємного випадку іонної моделі. Ми виходимо з виразу (4.25), пам'ятаючи, що $\bar{\Omega}^r$ і ρ_1 є функціями повного хімічного потенціалу $\bar{\mu}_1$. Представляючи хімічний потенціал як $\beta\bar{\mu}_1 = \beta\bar{\mu}_1^r + \Delta\nu_1$, ми розкладаємо $-\beta\bar{\Omega}_G = \beta\bar{P}_G$ в ряд за степенями $\Delta\nu_1$ до четвертого порядку включно

$$\beta\bar{P}_G = \sum_{n=0}^4 \frac{\mathcal{M}_n}{n!} \Delta\nu_1^n,$$

де $\mathcal{M}_n = \partial^n(\beta\bar{P}_G)/\partial\Delta\nu_1^n|_{\Delta\nu_1=0}$.

Використовуючи процедуру, описану в [134, 141] для ОПМ в об'ємі, отримуємо рівняння для спінодалі газ-рідина моделі ОПМ у неупорядкованій твердокульковій матриці

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k) = -2 \frac{\bar{\mathfrak{M}}_2}{\bar{\mathfrak{M}}_3} + \frac{\bar{\mathfrak{M}}_3}{\bar{\mathfrak{M}}_4}, \quad (4.29)$$

де $\tilde{g}(k)$ дається р-ням (4.28) і

$$S_n = \frac{\bar{\mathfrak{M}}_n}{\rho_1} = \frac{\partial^n \beta\bar{P}^r}{\partial(\beta\bar{\mu}_1^r)^n}, \quad n \geq 2 \quad (4.30)$$

визначається з термодинаміки СВ. Зокрема, S_2 є пов'язане з ізотермічною стисливістю СВ

$$S_2 = \rho_1 k_B T \kappa_T = \left[\left(\frac{\partial \beta\bar{P}^r}{\partial \rho_1} \right)_T \right]^{-1}. \quad (4.31)$$

Використовуючи (4.30), отримуємо для S_3 і S_4 загальні формули, які безвідносно до моделі мають вигляд:

$$S_3 = S_2 \left(S_2 + \eta_1 \frac{\partial S_2}{\partial \eta_1} \right), \quad (4.32)$$

$$S_4 = S_2 \left[S_2^2 + 4S_2\eta_1 \frac{\partial S_2}{\partial \eta_1} + \eta_1^2 \left(\frac{\partial S_2}{\partial \eta_1} \right)^2 + S_2\eta_1^2 \frac{\partial^2 S_2}{\partial \eta_1^2} \right], \quad (4.33)$$

де $\eta_1 = \frac{\pi}{6}\rho_1\sigma_1^3$.

Використовуючи (4.31) і ф-лу (2.44) (Розділ 2), у випадку рідини ТК, що знаходиться у твердокульковій матриці, приходимо до явного виразу для S_2

$$S_2 = \left[\frac{1}{1 - \eta_1\phi_0} + \frac{\eta_1}{\phi(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{A\eta_1}{\phi_0(1 - \eta_1/\phi_0)^3} + \frac{2B\eta_1^2}{\phi_0^2(1 - \eta_1/\phi_0)^4} \right]^{-1}, \quad (4.34)$$

де ϕ_0 – це геометрична пористість: $\phi_0 = 1 - \eta_0$, коефіцієнти A і B даються в (2.39)-(2.41). Інші доданки, які входять в (4.32)-(4.33), отримуються з (4.34) і мають вигляд:

$$\frac{\partial S_2}{\partial \eta_1} = -GS_2^2, \quad \frac{\partial^2 S_2}{\partial \eta_1^2} = -FS_2^2 + 2G^2S_2^3, \quad (4.35)$$

де введено такі позначення:

$$G = \frac{1}{\phi_0(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{1 + \eta_1/\phi_0}{\phi(1 - \eta_1/\phi_0)^3} + \frac{A(1 + 2\eta_1/\phi_0)}{\phi_0(1 - \eta_1/\phi_0)^4} + \frac{4B\eta_1(1 + \eta_1/\phi_0)}{\phi_0^2(1 - \eta_1/\phi_0)^5}, \quad (4.36)$$

$$F = \frac{2}{\phi_0^2(1 - \eta_1/\phi_0)^3} + \frac{2(2 + \eta_1/\phi_0)}{\phi\phi_0(1 - \eta_1/\phi_0)^4} + \frac{6A(1 + \eta_1/\phi_0)}{\phi_0^2(1 - \eta_1/\phi_0)^5} + \frac{4B(1 + \eta_1/\phi_0)}{\phi_0^2(1 - \eta_1/\phi_0)^5} + \frac{8B\eta_1(3 + 2\eta_1/\phi_0)}{\phi_0^3(1 - \eta_1/\phi_0)^6}. \quad (4.37)$$

4.2.5. Асиметричний плин ПМ у невідпорядкованій

твердокульковій матриці: Вихід за гаусове наближення

Розглянемо двокомпонентну асиметричну РМ у невідпорядкованій твердокульковій матриці. Припускаємо, що, поза межами твердого кору, можна знехту-

вати взаємодією між матричними частинками, а також між частинками матриці та іонами. У цьому випадку

$$\varphi_{00}(r) = 0, \quad \varphi_{0+}(r) = 0, \quad \varphi_{0-}(r) = 0. \quad (4.38)$$

Система вцілому є електронейтральною: $\sum_{A=+,-} q_A \rho_A = 0$, де q_A – це заряд іона сорту A , $q_+ = +zq$, $q_- = -q$, ρ_A – числова густина іонів сорту A .

Модель іонної рідини характеризується такими двома параметрами:

$$\lambda = \frac{\sigma_+}{\sigma_-}, \quad z = q_+/|q_-|, \quad (4.39)$$

які описують асиметрію іонів в розмірах і зарядах. Іонна рідина знаходиться в неупорядкованій пористій матриці, сформованій ТК з діаметром σ_0 . Ми вводимо параметр λ_0 , який характеризує асиметрію в розмірах іонів і матричних частинок, як відношення діаметрів матричних частинок та аніонів

$$\lambda_0 = \sigma_0/\sigma_-. \quad (4.40)$$

Для кулонівських потенціалів $\varphi_{AB}(r)$ всередині твердого кору використовується регуляризація ВЧА [266]. Тоді, для $\beta\tilde{\varphi}_{AB}(k)$ маємо:

$$\begin{aligned} \beta\tilde{\varphi}_{++}(k) &= \frac{4\pi z\sigma_{+-}^3}{T^*} \frac{(1+\lambda)}{2\lambda} \frac{\sin[2x\lambda/(1+\lambda)]}{x^3}, \\ \beta\tilde{\varphi}_{--}(k) &= \frac{4\pi\sigma_{+-}^3}{T^*z} \frac{(1+\lambda)}{2} \frac{\sin[2x/(1+\lambda)]}{x^3}, \\ \beta\tilde{\varphi}_{+-}(k) &= -\frac{4\pi\sigma_{+-}^3}{T^*} \frac{\sin(x)}{x^3}, \end{aligned}$$

де $T^* = \frac{k_B T \sigma_{+-}}{q^2 z}$ – безрозмірна температура, $x = k\sigma_{+-}$ і $\sigma_{+-} = (\sigma_+ + \sigma_-)/2$.

Нашим завданням є отримати аналітичний вираз для “суттєвого” хімічного потенціалу, який є спряженим до параметра порядку і враховує кореляційні ефекти вищого порядку, ніж гаусовий. Для цього, виходячи з виразу для великого термодинамічного потенціалу (4.16), при умові (4.38), ми використовуємо метод, запропонований в [134] для ПМ в об’ємі. В результаті, для “суттєвого” хімічного потенціалу $\nu = (\nu_+ + z\nu_-)/\sqrt{(1+z^2)}$ знаходимо вираз в першому нетривіальному

наближенні, який містить “зв’язані” частини дво- і тричастинкових кумулянтів:

$$\begin{aligned} \nu = \nu^0 + \frac{\sqrt{1+z^2}}{2[\mathfrak{M}_{++}^c + 2z\mathfrak{M}_{+-}^c + z^2\mathfrak{M}_{--}^c]} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\det[\widehat{\Phi}_2 \widehat{\mathfrak{M}}_2^c + \underline{1}]} \times \\ \times (\beta\tilde{\varphi}_{++}(k)\mathcal{F}_1 + \beta\tilde{\varphi}_{--}(k)\mathcal{F}_2 + 2\beta\tilde{\varphi}_{+-}(k)\mathcal{F}_3), \end{aligned} \quad (4.41)$$

де $\nu^0 = \nu^r + \nu^{se}$, а ν^r – внесок від СВ

$$\nu^r = \frac{\nu_+^r + z\nu_-^r}{\sqrt{1+z^2}}$$

і ν^{se} – це комбінація власних енергетичних частин парціальних хімічних потенціалів ν_+ і ν_-

$$\nu^{se} = -\frac{1}{2V\sqrt{1+z^2}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\beta\tilde{\phi}_{++}(k) + z\beta\tilde{\phi}_{--}(k) \right).$$

Для коефіцієнтів $\mathcal{F}_i$ отримуємо

$$\mathcal{F}_1 = \mathfrak{M}_{+++}^c + z\mathfrak{M}_{++-}^c, \quad \mathcal{F}_2 = \mathfrak{M}_{+--}^c + z\mathfrak{M}_{---}^c, \quad \mathcal{F}_3 = \mathfrak{M}_{+-+}^c + z\mathfrak{M}_{+--}^c, \quad (4.42)$$

де $\mathfrak{M}_{AB}^c$ і $\mathfrak{M}_{ABC}^c$ – це зв’язані частини, відповідно, дво- і тричастинкових кумулянтів. В (4.41), кумулянти $\mathfrak{M}_{AB}^c$ і $\mathfrak{M}_{ABC}^c$ апроксимуються їхніми значеннями в довгохвильовій границі. Слід зауважити, що хоча загальний вигляд р-ня (4.41) є подібним до отриманого в об’ємному випадку (див. р-ня (3.24)-(3.29)), основна різниця стосується внесків від СВ. Нижче ми зупинимося на СВ детальніше.

Спершу нагадаємо загальні співвідношення, які мають місце у випадку довільної багатокомпонентної системи, зокрема, рекурентну формулу для кумулянтів у довгохвильовій границі [305]

$$\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n} = \mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n}(0, \dots) = \frac{\partial \mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_{n-1}}(0, \dots)}{\partial \nu_{\alpha_n}} \quad (4.43)$$

і рівняння Кірквуда-Баффа, яке пов’язує термодинамічні властивості з парціальними структурними факторами при $k = 0$ [306]

$$S_{\alpha_1\alpha_2}(0) = \frac{1}{\sqrt{\rho_{\alpha_1}\rho_{\alpha_2}}} \mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2}(0) = \frac{1}{\sqrt{\rho_{\alpha_1}\rho_{\alpha_2}}} \frac{|A|_{\alpha_1\alpha_2}}{\det(A)}. \quad (4.44)$$

В р-ні (4.44), A позначає матрицю з елементами $A_{\alpha_1\alpha_2} = (\partial \nu_{\alpha_1} / \partial \rho_{\alpha_2})_{T, \rho_{\alpha_3}}$, $|A|_{\alpha_1\alpha_2}$ – алгебраїчне доповнення елемента $A_{\alpha_1\alpha_2}$. Використовуючи рівняння ОЦ, з (4.44)

отримуємо

$$\left(\frac{\partial \nu_{\alpha_1}}{\partial \rho_{\alpha_2}} \right)_{T, \rho_{\alpha_3}} = \frac{\delta_{\alpha_1 \alpha_2}}{\rho_{\alpha_1}} - \tilde{c}_{\alpha_1 \alpha_2}(0), \quad (4.45)$$

де $\tilde{c}_{\alpha_1 \alpha_2}(0)$ – фур’є-образ парціальної прямої кореляційної функції [103] при $k = 0$. Загальні вирази для термодинамічних величин і співвідношення для двокомпонентної системи у невпорядкованій матриці представлено в [304]. Зокрема, показано, що в цьому випадку р-ня (4.45) задовільняють “зв’язані” частини прямих кореляційних функцій $\tilde{c}_{\alpha_1 \alpha_2}(0)$ (див. р-ня (47)-(49) в [304]).

Використовуючи (4.43), $\mathfrak{M}_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}(0, 0)$ можна виразити в термінах парціальних структурних факторів $S_{\alpha_1 \alpha_2}(0)$ та їх похідних

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{+++}(0, 0) = & \rho_+ \left\{ S_{++}(0) \left[S_{++}(0) + \eta_+ \left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \right] \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{\rho_+}{\rho_-}} S_{+-}(0) \eta_- \left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial \eta_-} \right)_{\eta_+} \right\}, \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{++-}(0, 0) = & \sqrt{\rho_+ \rho_-} \left\{ S_{+-}(0) \left[S_{++}(0) + \eta_+ \left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \right] \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{\rho_+}{\rho_-}} S_{--}(0) \eta_- \left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial \eta_-} \right)_{\eta_+} \right\}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

де $\eta_A = \pi \rho_A \sigma_A^3 / 6$.

Вирази для $\mathfrak{M}_{---}(0, 0)$ і $\mathfrak{M}_{+--}(0, 0)$ можна отримати, замінюючи індекси “+” на індекси “–” і навпаки. Формули (4.46)-(4.47) виконуються для “зв’язаних” частин відповідних величин.

Вертаючись назад до нашої СВ, нагадаємо, що вона складається з двокомпонентної рідини ТК, що знаходиться в однокомпонентній твердокульковій матриці. Матриця характеризується твердокульковими перешкодами з діаметром σ_0 і різними типами пористості, зокрема, геометричною пористістю ϕ_0 і пористостями пробних частинок ϕ_+ і ϕ_- , пов’язаних з частинками кожного сорту. Пористості ϕ_+ і ϕ_- враховують розмір частинок рідини [77], а геометрична пористість ϕ_0 є величиною незалежною від адсорбата. Для матриці ТК, $\phi_0 = 1 - \eta_0$, де $\eta_0 = \pi \rho_0 \sigma_0^3 / 6$,

$\rho_0 = N_0/V$ – числова густина матричних частинок. Вирази для пористостей ϕ_+ і ϕ_- даються нижче.

Використовуючи результати, отримані в [77], знаходимо аналітичні вирази для хімічних потенціалів ν_+^r і ν_-^r . Зокрема, вираз для ν_+^r у наближенні SPT2b, що забезпечує найкращу точність результатів, має вигляд:

$$\begin{aligned} \nu_+^r = \nu_+^{SPT2b} = & \ln(\Lambda_+^3 \eta_+) - \ln(\phi_+) + k_+^1 \frac{\eta_i/\phi_0}{1 - \eta_i/\phi_0} + k_+^2 \left(\frac{\eta_i/\phi_0}{1 - \eta_i/\phi_0} \right)^2 \\ & + k_+^3 \left(\frac{\eta_i/\phi_0}{1 - \eta_i/\phi_0} \right)^3 - \ln \left(1 - \frac{\eta_i}{\phi} \right) \left\{ 1 - \frac{\phi}{\eta_i} \left[1 - \frac{\phi}{\phi_+} \frac{(\eta_+ + \lambda^3 \eta_-)}{\eta_i} \right] \right\} \\ & - \frac{\phi_0}{\eta_i} \ln \left(1 - \frac{\eta_i}{\phi_0} \right) \left(1 - \frac{\eta_+ + \lambda^3 \eta_-}{\eta_i} \right) + \frac{(\eta_+ + \lambda^3 \eta_-)}{\eta_i} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_+} \right), \end{aligned} \quad (4.48)$$

де $\eta_i = \eta_+ + \eta_-$, $\eta_A = \frac{\pi}{6} \rho_A \sigma_A^3$ ($A = +, -$) і

$$\phi^{-1} = \frac{1}{\eta_i} \left(\frac{\eta_+}{\phi_+} + \frac{\eta_-}{\phi_-} \right). \quad (4.49)$$

Для ϕ_+ , маємо

$$\begin{aligned} \phi_+ = & (1 - \eta_0) \exp \left\{ -\frac{6\tau\lambda}{(1+\lambda)} \frac{\eta_0}{(1-\eta_0)} \left[1 + \frac{\tau\lambda}{1+\lambda} \left(2 + \frac{3\eta_0}{1-\eta_0} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{4}{3} \left(\frac{\tau\lambda}{1+\lambda} \right)^2 \left(1 + \frac{3\eta_0}{1-\eta_0} + 3 \left(\frac{\eta_0}{1-\eta_0} \right)^2 \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.50)$$

де введено параметр

$$\tau = \frac{\sigma_{+-}}{\sigma_0} = \frac{1+\lambda}{2\lambda_0}. \quad (4.51)$$

ϕ_- отримується з р-ня (4.91) заміною λ на $1/\lambda$.

Вирази для коефіцієнтів k_+^i , що входять в р-ня (4.48) мають вигляд:

$$\begin{aligned} k_+^1 = & \frac{\eta_- \lambda (\lambda^2 + 3\lambda + 3) + 7\eta_+}{\eta_i} + \frac{3\tau\lambda\eta_0 [\eta_- (\lambda^2 + 6\lambda + 1) + 8\eta_+]}{\eta_i (1+\lambda)(1-\eta_0)} \\ & + \frac{6\tau^2\lambda^2\eta_0(1+2\eta_0) [\eta_- (1+\lambda) + 2\eta_+]}{\eta_i (1+\lambda)^2 (1-\eta_0)^2}, \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$k_+^2 = \frac{3 [\eta_-^2 \lambda^2 (2\lambda + 3) + 2\eta_+ \eta_- \lambda (\lambda + 4) + 5\eta_+^2]}{2 \eta_i^2}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3\tau\lambda\eta_0 [2\eta_-^2\lambda(2+3\lambda) + \eta_+\eta_-(\lambda^2+14\lambda+5) + 10\eta_+^2]}{\eta_i^2(1+\lambda)(1-\eta_0)} \\
& + \frac{6\tau^2\lambda^2\eta_0 [\eta_-(4\eta_0\lambda + \eta_0 + \lambda) + \eta_+(5\eta_0 + 1)]}{(1+\lambda)^2(1-\eta_0)^2\eta_i},
\end{aligned} \tag{4.53}$$

$$k_+^3 = 3 \left[\frac{2\tau\lambda\eta_0}{(1+\lambda)(1-\eta_0)} + \frac{\eta_+ + \lambda\eta_-}{\eta_i} \right]^2 \frac{\eta_+ + \lambda\eta_-}{\eta_i}. \tag{4.54}$$

Вирази для ν_-^r можна отримати з р-нь. (4.48)-(4.54) заміною η_+ на η_- і навпаки, а також одночасною заміною λ на $1/\lambda$, ϕ_+ на ϕ_- і k_+^i на k_-^i ($i = 1, 2, 3$).

На основі отриманих вище рівнянь для ν_+^r і ν_-^r можна знайти аналітичні вирази для $\mathfrak{M}_{AB}^c(0)$ і $\mathfrak{M}_{ABC}^c(0, 0)$, які входять в р-ня (4.41) для суттєвого хімічного потенціалу. Зокрема, для $S_{AB}^c = \mathfrak{M}_{AB}^c(0)/\sqrt{\rho_A\rho_B}$ отримуємо

$$\begin{aligned}
S_{++}^c &= \left(\frac{\partial \nu_-^r}{\partial \eta_-} \right)_{\eta_+} \frac{\eta_-}{\det(A_2^r)}, & S_{--}^c &= \left(\frac{\partial \nu_+^r}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \frac{\eta_+}{\det(A_2^r)}, \\
S_{+-}^c &= - \left(\frac{\partial \nu_-^r}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \frac{\sqrt{\lambda^3\eta_+\eta_-}}{\det(A_2^r)},
\end{aligned} \tag{4.55}$$

де

$$\det(A_2^r) = \eta_+\eta_- \left[\left(\frac{\partial \nu_+^r}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \left(\frac{\partial \nu_-^r}{\partial \eta_-} \right)_{\eta_+} - \left(\frac{\partial \nu_+^r}{\partial \eta_-} \right)_{\eta_+} \left(\frac{\partial \nu_-^r}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \right]. \tag{4.56}$$

Враховуючи (4.42) і ф-ли (4.46)-(4.47), коефіцієнти $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$ і $\mathcal{F}_3$ записуються у вигляді:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{F}_1}{\rho_+} &= \left(S_{++}^c + \eta_+ \frac{\partial S_{++}^c}{\partial \eta_+} \right) (S_{++}^c + z\sqrt{z}S_{+-}^c) \\
&+ \frac{\eta_-}{\sqrt{z}} \frac{\partial S_{++}^c}{\partial \eta_-} (S_{+-}^c + z\sqrt{z}S_{--}^c), \\
\frac{\mathcal{F}_2}{\rho_-} &= \frac{1}{\sqrt{z}} \left(S_{--}^c + \eta_- \frac{\partial S_{--}^c}{\partial \eta_-} \right) (S_{+-}^c + z\sqrt{z}S_{--}^c) \\
&+ \eta_+ \frac{\partial S_{--}^c}{\partial \eta_+} (S_{++}^c + z\sqrt{z}S_{+-}^c), \\
\frac{\mathcal{F}_3}{\sqrt{\rho_+\rho_-}} &= S_{+-}^c \left(S_{++}^c + \eta_+ \frac{\partial S_{++}^c}{\partial \eta_+} \right) + zS_{+-}^c \left(S_{--}^c + \eta_- \frac{\partial S_{--}^c}{\partial \eta_-} \right) \\
&+ \frac{1}{\sqrt{z}} S_{--}^c \eta_- \frac{\partial S_{++}^c}{\partial \eta_-} + z\sqrt{z} S_{++}^c \eta_+ \frac{\partial S_{--}^c}{\partial \eta_+}.
\end{aligned} \tag{4.57}$$

Явні вирази для (4.55)-(4.57) є занадто довгими, щоб бути тут представленими.

4.3. Фазова діаграма газ-рідина плин у неупорядкованій твердокульковій матриці

Використовуючи теорію, розвинуту вище, ми спершу досліджуємо фазову діаграму газ-рідина ОПМ в матриці ТК в залежності від властивостей матриці (ϕ_0 і ϕ) і від параметра асиметрії в розмірах іонів і матричних частинок $\tau = \sigma_1/\sigma_0$. Обчислення здійснюється у двох наближеннях: в НХФ і в наближенні, коли враховуються кореляції вищого порядку ніж другий (р-ня (4.29)). Для регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору використовується розбиття ВЧА [266]. В цьому випадку, $\tilde{\varphi}^C(k) = 4\pi q^2 \sin(k\sigma_1)/(\epsilon k^3)$. Також ми вводимо безрозмірні одиниці для температури $T^* = k_B T \epsilon \sigma_1 / q^2$ і $\rho^* = \rho \sigma_1^3$.

4.3.1. Криві співіснування газ-рідина в наближенні хаотичних фаз

Для того, щоб обчислити криві співіснування ми використовуємо р-ня (4.27)-(4.28) і р-ня (2.122)-(2.126) для хімічного потенціалу і застосовуємо побудову Максвелла. Спершу ми розглядаємо криві співіснування для ОПМ плин у матрицях з різною пористістю ϕ , але при фіксованому параметрі $\tau = 1$ (Рис. 4.1). Як видно з рисунка, критична температура T_c^* і критична густина ρ_c^* понижуються зі зменшенням пористості. Одночасно з цим область співіснування звужується. Така поведінка є характерною для різних типів плинів. Оскільки наша модель не включає притягальної взаємодії між частинками плин у і матриці, лише два найбільш суттєвих ефекти можуть відігравати роль: вплив виключеного об'єму, зайнятого матричними частинками і послаблення притягання між іонами в результаті присутності матриці. Якщо порівнювати з об'ємним випадком ($\phi = 1.0$), перший ефект приводить до збільшення локальної густини плин у, але загальна густина може бути меншою, ніж в об'ємному випадку. Другий ефект зменшує середнє координаційне число частинок плин у в результаті контакту плин у з поверхнею пори, сформованої матричними частинками, тому ефективне притягання в такій системі є меншим ніж в об'ємі. Отже, критична температура може зменшитися.

Така поведінка є типовою для більшості рідин і наші результати показують, що іонні рідини не є винятком, принаймні ОПМ в НХФ.

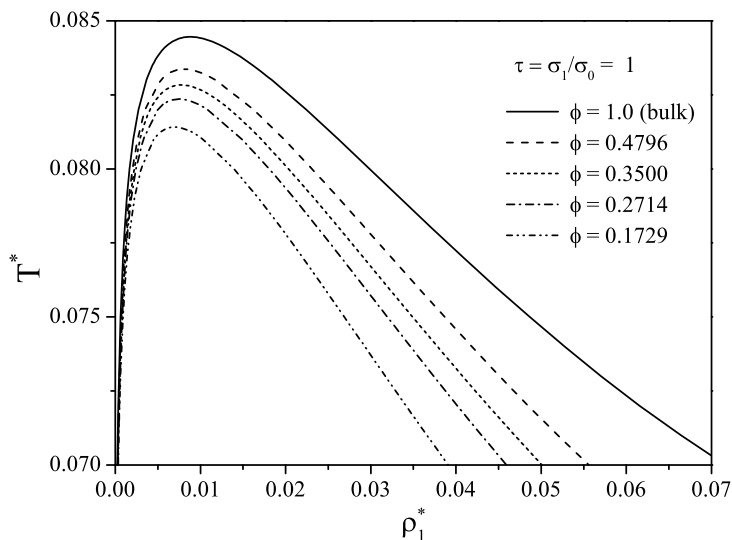


Рис. 4.1. Криві співіснування газ-рідина плинну ОПМ в твердокульвовій матриці при різних пористостях і фіксованому розмірному параметрі $\tau = 1$. Результати отримані в НХФ.

Незважаючи на тип пористості, що розглядається, зменшення кожної з них веде до зменшення критичних параметри T_c^* і ρ_c^* . Проте, вплив розмірного параметра τ є неоднозначним. На Рис. 4.2 ми представляємо фазові діаграми газ-рідина для плинну ОПМ в матрицях, сформованих частинками різних розмірів, але при фіксованій пористості ϕ_0 . З рисунків видно протилежні тенденції в поведінці критичних параметри від відношення між розмірами частинок плинну і матриці τ . Щоб зрозуміти цю поведінку, слід зазначити, що пористість пробної частинки є завжди меншою або рівною геометричній пористості ($\phi \leq \phi_0$). Крім цього, обидві пористості стають еквівалентними в границі $\tau \rightarrow 0$, коли отримується об'ємоподібний випадок при ефективній густині $\eta_1^* = \eta_1/\phi$ [73]. Об'ємоподібний плин може бути отриманий завдяки зникаюче малому ефекту поверхні пори в цій границі: питома площа поверхні пори зникає по відношенню до питомого вільного об'єму. Тому, фракція недоступних для плинну пор в системі також прямує до нуля. Отже, якщо пористість ϕ_0 фіксована і коефіцієнт τ зменшується (Рис. 4.2а), пористість ϕ зростає. Як видно з Рис. 4.1, збільшення пористості ϕ приводить до збільшення T_c^* і ρ_c^* . При фіксованій пористості ϕ , зменшення τ приводить до

зменшення критичної температури і критичної густини (Рис. 4.2b). Це здавалося б протиріччя можна пояснити фактом, що питомий вільний об'єм, який робить більший внесок в термодинаміку системи, ніж вплив питомої площі пори, в цьому випадку зменшується.

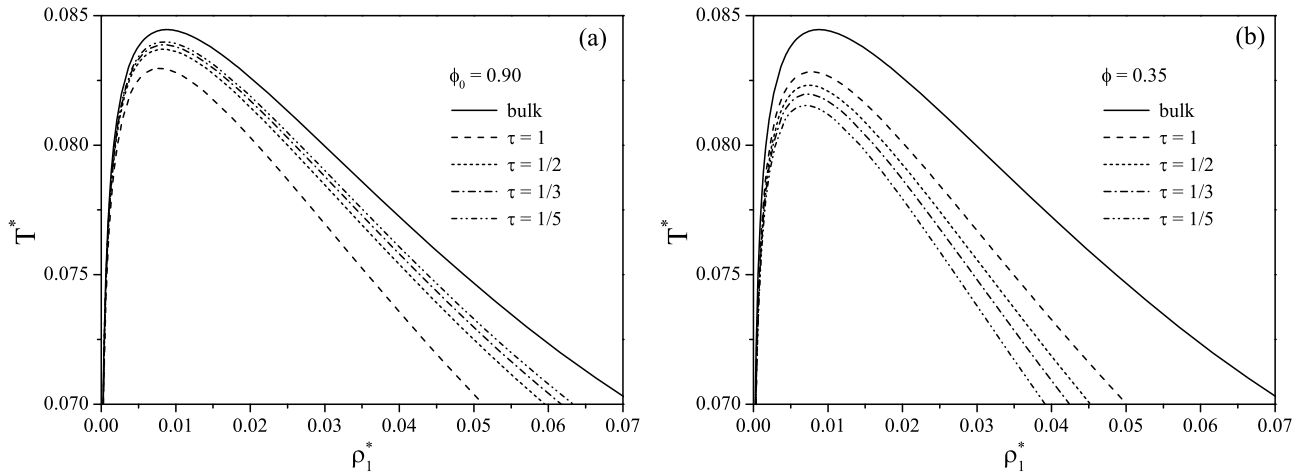


Рис. 4.2. Криві співіснування газ-рідина плин ОФМ в твердокульковій матриці при різних значеннях розмірного коефіцієнта τ , але при фіксованій пористості $\phi_0 = 0.90$ (a) і $\phi = 0.35$ (b). Результати отримані в НХФ.

На основі результатів, представлених на Рис. 4.2a, ми представляємо кількісні оцінки для критичних параметрів T_c^* і ρ_c^* в залежності від пористості ϕ_0 для малих і більших матричних частинок (Рис. 4.3). Чітко видно, що обидва критичних параметри монотонно зростають зі збільшенням ϕ_0 . Природно, що для великих матричних частинок ($\tau = 1/5$) T_c^* і ρ_c^* є більшими, ніж у випадку малих матричних частинок ($\tau = 1$) скрізь аж поки не досягнуто об'ємного випадку ($\phi_0 = 1$), де вони стають рівними.

4.3.2. Спінодалі газ-рідина: врахування членів вищого порядку

Як було показано в наших попередніх дослідженнях фазового переходу газ-рідина в плин ОФМ в об'ємі [141], врахування членів вищого порядку суттєво покращує результати і приводить до значення для критичної температури $T_c^* = 0.0502$, яке близьке до отриманого з комп'ютерного моделювання ($T_c^* = 0.049$) [99]. Для порівняння, НХФ значно переоцінює критичну температуру, даю-

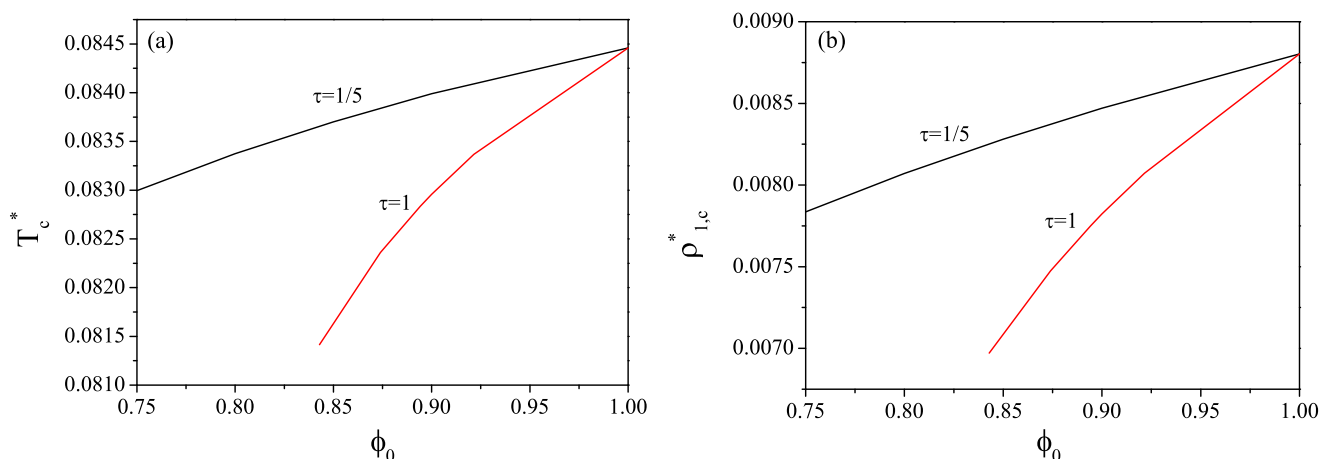


Рис. 4.3. Критична температура T_c^* (а) і критична густина $\rho_{1,c}^*$ (б) плин ОІМ в твердокульковій матриці в залежності від пористості матриці ϕ_0 . Результати отримані в НХФ.

чи $T_c^* = 0.084$ [128, 141]. Значення критичної густини, отримане у вище згаданому наближенні все ще є недооціненим ($\rho_c^* = 0.044$), якщо порівнювати з результатами комп'ютерного моделювання ($\rho_c^* = 0.06 - 0.08$) [99], але є набагато кращим, ніж отримане в НХФ $\rho_c^* \simeq 0.01$ [128, 141]. Таке покращення, отримане, якщо врахувати ефекти кореляцій вищого порядку, мотивує нас застосувати цей підхід до випадку плин ОІМ в твердокульковій матриці.

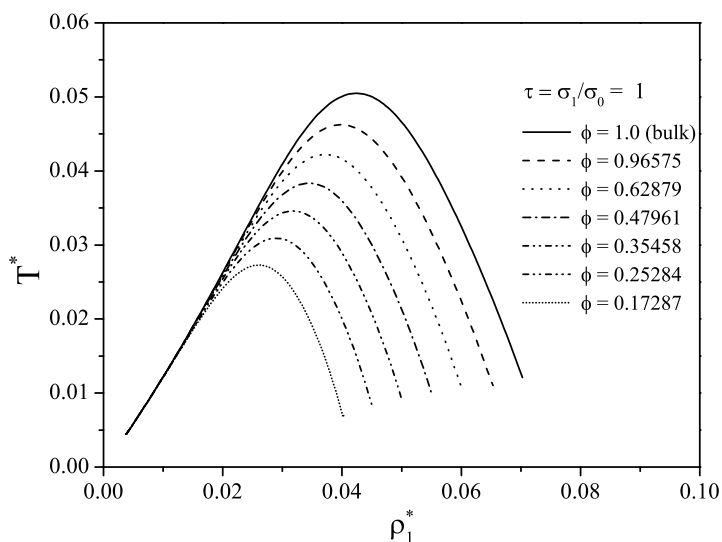


Рис. 4.4. Спінодальні криві газ-рідини плин ОІМ в твердокульковій матриці при різних пористостях і фіксованому розмірному коефіцієнті $\tau = 1$. Результати отримані з використанням р-ня (4.29).

Використовуючи (4.29) і (4.28) разом з р-нями (4.32)-(4.37), ми обчислили

спінодалі фазового переходу газ-рідина ОПМ в матриці різної пористості ϕ , але при фіксованому значенні $\tau = 1$ (Рис. 4.4). Як видно з рисунка, ми отримали аналогічну якісну залежність критичної температури і критичної густини від пористості матриці, а саме, обидва параметри зменшуються зі зменшенням ϕ . Проте, в порівнянні з результатами НХФ (Рис. 4.1), критичні параметри, отримані з використанням р-ня (4.29), є чутливішими до зміни пористості.

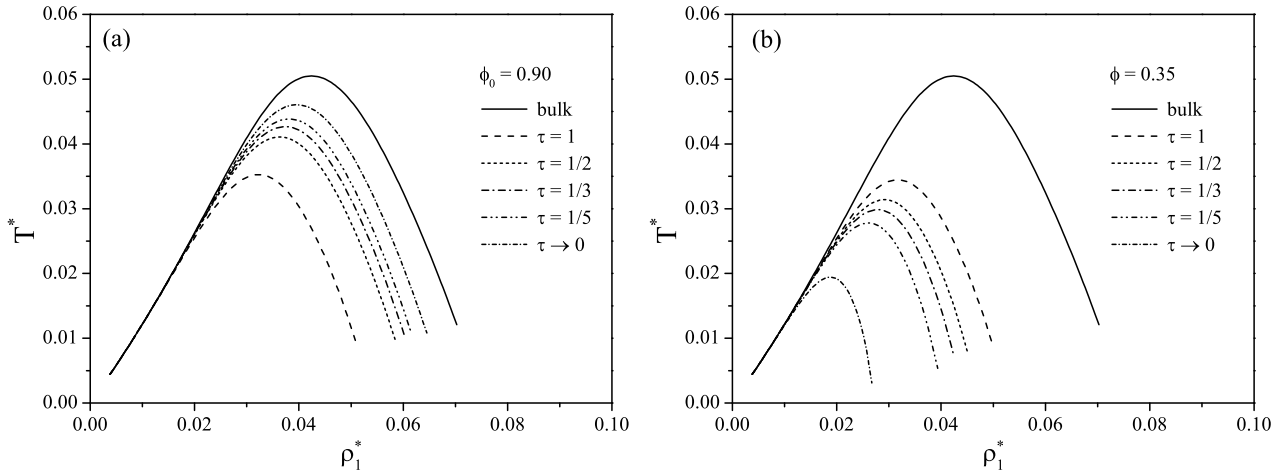


Рис. 4.5. Спінодальні криві газ-рідина плинну ОПМ в твердокульковій матриці при різних розмірних коефіцієнтах τ і при фіксованій пористості $\phi_0 = 0.90$ (a) і $\phi = 0.35$ (b). Результати отримані з використанням (4.29).

На Рис. 4.5 показано ефект розміру матричних частинок при фіксованих пористостях $\phi_0 = 0.90$ і $\phi = 0.35$. Як видно, спостерігається подібна тенденція як і в НХФ, але знову обидва критичних параметри зменшуються швидше зі зменшенням τ . Отже, чутливість до пористості є прямо пов'язана з врахуванням членів вищого порядку.

Кількісний аналіз поведінки T_c^* (a) і $\rho_{1,c}^*$ показує не тільки їхню швидку і монотонну зміну зі зміною пористості ϕ_0 (Рис. 4.6) в порівнянні з результатами в НХФ, але також, що ці залежності є близькими до лінійних. Це одна з найбільших відмінностей між НХФ результатами і результатами, отриманими у вищому наближенні. Слід зауважити, що подібну (майже лінійну) залежність критичних параметрів газ-рідина від пористості матриці ϕ_0 знайдено в [253] для леннард-джонсівської рідини в рамках теорії Баркера-Гендерсона в комбінації з теорією ТМЧ (див. Рис. 8 в [253]).

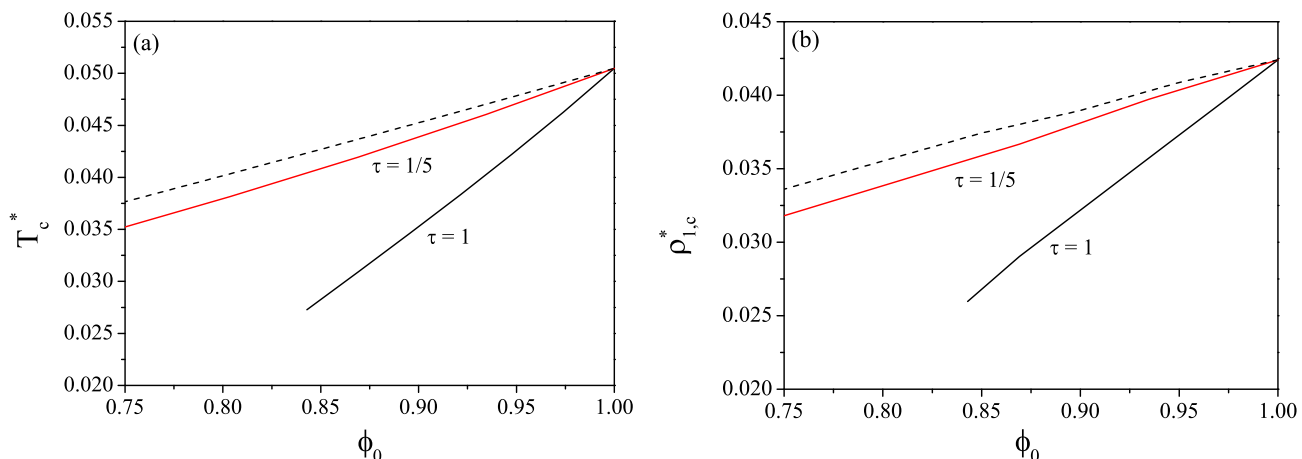


Рис. 4.6. Критична температура T_c^* (а) і критична густина $\rho_{1,c}^*$ (б) плинну ОПМ в твердокульковій матриці в залежності від пористості матристі ϕ_0 . Штрихова лінія відповідає границі $\tau \rightarrow 0$ (or $\sigma_0/\sigma_1 \rightarrow \infty$). Результати отримані з використанням (4.29).

Як за звичай, T_c^* і ρ_c^* у випадку малих розмірів матричних частинок ($\tau = 1$) є нижчі, ніж великих розмірів ($\tau = 1/5$). Крім того, ми оцінили граничний випадок $\tau \rightarrow 0$ (нескінченно великі матричні частинки), представлений штриховою лінією на Рис. 4.6, який є верхньою межею для відповідних критичних параметрів при даній пористості.

Нарешті, ми побудували графіки для критичних параметрів у координатах $T_c^*-\rho_c^*$ для пористостей $\phi_0 = 0.90$ (Рис. 4.7а) і $\phi = 0.35$ (Рис. 4.7б) і для різних значень параметра τ . Можна побачити, дані лягають на пряму лінію в обох випадках. Таку ж поведінку знайдено для критичних параметрів, отриманих в НХФ.

4.4. Фазова діаграма газ-рідина асиметричного плинну ПМ у неупорядкованій твердокульковій матриці

Ми досліджуємо фазові діаграми асиметричної двокомпонентної ПМ, що знаходиться у неупорядкованій твердокульковій матриці, використовуючи р-ня (4.41)-(4.42). Ми розглянемо два випадки: зарядосиметричну примітивну модель, яка характеризується параметром $z = 1$ і зарядоасиметричний випадок з $z = 2$. Для $z = 1$, завдяки симетрії щодо заміни позитивно і негативно заряджених іонів, можна розглядати тільки випадок $\lambda > 1$ (чи $\lambda < 1$). У випадку зарядоасиметричної ПМ з асиметрією в розмірах і зарядах іонів ($z = 2$) для параметра

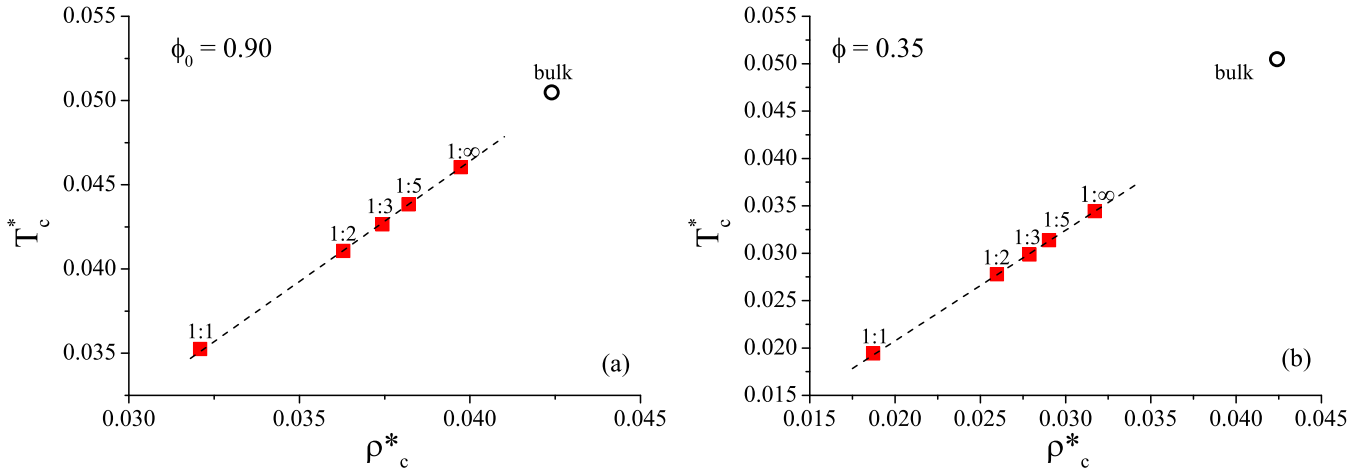


Рис. 4.7. Критичні параметри плин ОФМ в твердокульковій матриці при різних значеннях коефіцієнта $\sigma_1:\sigma_0$ (квадрати) при фіксованих пористостях $\phi_0 = 0.90$ (a) і $\phi = 0.35$ (b). Кружок відповідає ОФМ плин у об'ємі. Результати отримані з використанням (4.29).

$\lambda = \sigma_+/\sigma_-$ беруться значення $1/3, 1/2, 1, 2$ і 3 . Це означає, що ми розглядаємо обидва випадки: $\sigma_+ > \sigma_-$ і $\sigma_+ < \sigma_-$. Також розглядається випадок $\sigma_+ = \sigma_-$. Невпорядкована твердокулькова матриця характеризується різними значеннями геометричної пористості ϕ_0 ($\phi_0 = 0.85 - 1.0$) і різними розмірами матричних частинок ($\lambda_0 = \sigma_0/\sigma_- = 1.0 - 3.0$).

Доповнюючи рівняння (4.41)-(4.42) побудовою Максвела, ми обчислюємо криві співіснування і відповідні критичні параметри для різних значень коефіцієнтів розмірної асиметрії λ і λ_0 (див. р-ня (4.39)-(4.40)), а також для різних значень геометричної пористості ϕ_0 . Безрозмірна форма для температури і густини вибираються в звичному для таких моделей вигляді, а саме:

$$T^* = \frac{k_B T \sigma_{+-}}{q^2 z}, \quad \rho_i^* = \rho_i \sigma_{+-}^3, \quad (4.58)$$

де $\rho_i = \rho_+ + \rho_-$ – це загальна густина іонів. Слід відмітити, що в об'ємному випадку наш підхід передбачає зниження критичної температури T_c^* з ростом λ і z [267]. Стосовно критичної густини $\rho_{i,c}^*$, її поведінка зі зміною λ при фіксованому z якісно узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання, в той час як її зміна із параметром зарядової асиметрії при постійному λ має протилежний хід до того, що отримано з комп'ютерного моделювання [117]. Проте, як показано в нашій роботі [134], врахування кореляційних поправок вищого порядку виправляє

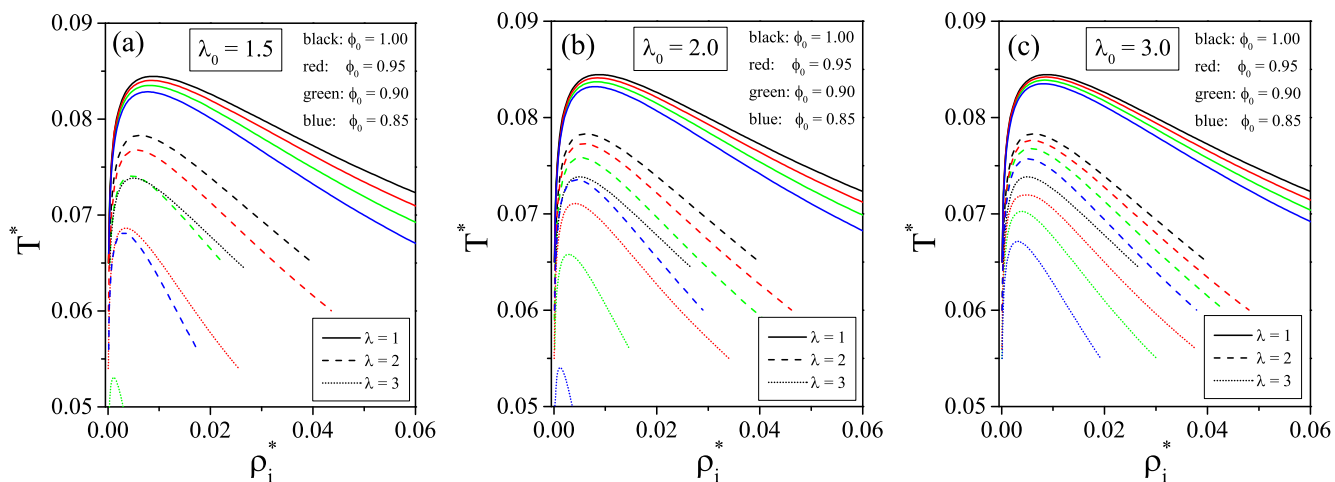


Рис. 4.8. Фазові діаграми газ-рідина асиметричної ПМ з $z = 1$ при фіксованих розмірних коефіцієнтах $\lambda_0 = 1.5$ (а), $\lambda_0 = 2.0$ (б), і $\lambda_0 = 3.0$ (в) (див. р-ня (4.40)). Для кожного випадку, дані представлені для різних коефіцієнтів розмірної асиметрії іонів λ і для різних значень пористості матриці ϕ_0 . Для фіксованого λ , $\phi_0 = 1, 0.95, 0.9$ і 0.85 (зверху до низу). Для порівняння представлено об'ємний випадок ($\phi_0 = 1$).

цю ситуацію.

На Рис. 4.8(а)-(с) представлені фазові діаграми ($T^*-\rho_i^*$) для $\lambda_0 = 1.5, 2$ і 3 . На кожному з рисунків показано криві співіснування для $\lambda = 1, 2$ і 3 і для трьох значень пористості матриці $\phi_0 = 0.85, 0.9$ і 0.95 при фіксованому значенні λ_0 . Для порівняння також представлено об'ємний випадок $\phi_0 = 1.0$. При фіксованих λ_0 і λ , фазові діаграми мають таку ж поведінку, як для простої рідини в просторовому обмеженні, а саме: критична температура і критична густина зменшуються зі зменшенням пористості при одночасному звуженні областей співіснування. Збільшення асиметрії в розмірах іонів, що відповідає збільшенню параметра λ , суттєво підсилює тенденцію T_c^* і $\rho_{i,c}^*$ до пониження. З іншого боку, збільшення розмірів матричних частинок по відношенню до іонів, що відповідає збільшенню параметра λ_0 , має протилежний ефект на фазову діаграму. Отже, на Рис. 4.8(а)-(с) спостерігається конкуренція між різними ефектами, які контролюються параметрами ϕ_0 , λ і λ_0 . Оскільки матриця повністю визначається пористістю і розміром матричних частинок σ_0 , відповідальними за ефекти просторового обмеження є параметри ϕ_0 і $\lambda_0 = \sigma_0/\sigma_-$. Як видно з Рис. 4.8 найсильніший ефект просторового обмеження отримується для найнижчої пористості і для найменшого розміру матричних

частинок, тобто для $\phi_0 = 0.85$ і $\lambda_0 = 1.5$ (див. Рис. 4.8(a)). В цьому випадку критичні параметри T_c^* і $\rho_{i,c}^*$ різко зменшуються з ростом асиметрії в розмірах іонів λ . Крім того, для $\lambda = 3$ критична температура T_c^* є настільки низькою, що фазовий перехід газ-рідина або потрапляє поза температурну область, яка нами розглядається, або є взагалі відсутній при таких параметрах моделі. З іншого боку, фазовий перехід був отриманий для більших матричних частинок (див. Рис. 4.8(b) і Рис. 4.8(c)), проте для $\lambda_0 = 2$ область співіснування значно зменшується.

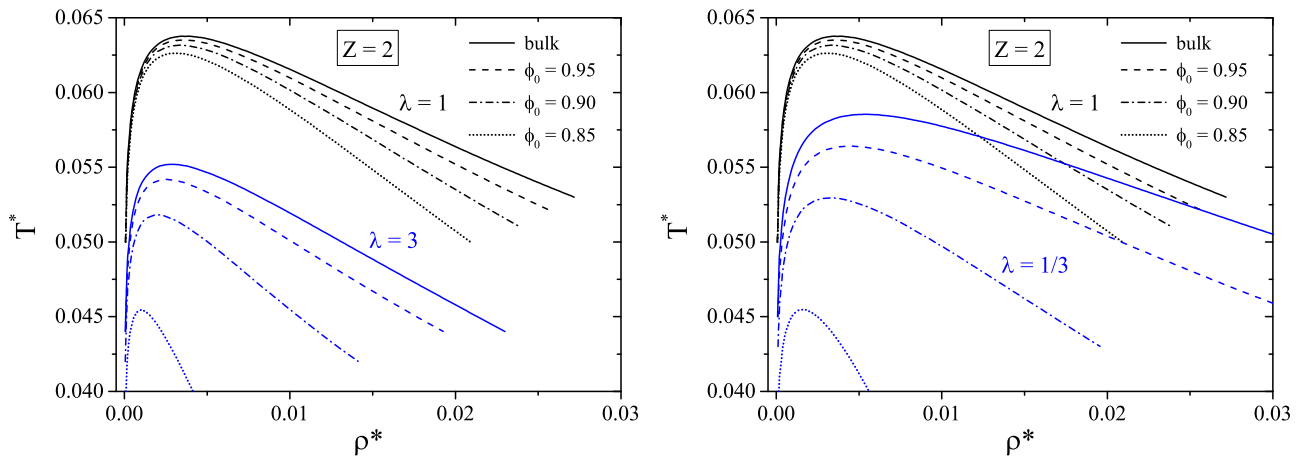


Рис. 4.9. Фазові діаграми газ-рідина асиметричної ПМ з $z = 2$ в матриці різної пористості ϕ_0 , але при фіксованому значенні розміру матричних частинок $\lambda_0 = 1$. Чорною лінією позначається випадок однакових розмірів іонів ($\lambda = 1$) і синя лінія відповідає випадку іонів різних розмірів ($\lambda = 3$ – ліворуч, $\lambda = 1/3$ – праворуч).

На Рис. 4.9 представлено фазові діаграми для випадку $z = 2$. Як видно, в цьому випадку зберігається така ж загальна поведінка як і для $z = 1$: зменшення пористості ϕ_0 веде до зсуву фазової діаграми в область нижчих температур і густин, а область співіснування звужується. З іншого боку, область фазової рівноваги у випадку $z = 2$ може ставати ширшою завдяки асиметрії в розмірах іонів як це видно на Рис. 4.9 (ліворуч) для $\lambda = 1/3$ в об'ємному випадку і у випадку матриці високої пористості $\phi_0 = 0.95$. Проте, зменшення пористості послаблює цей ефект.

На основі фазових діаграм ми проаналізували вплив неупорядкованої матриці на критичні параметри T_c^* і ρ_c^* . Спочатку ми дослідили як присутність матриці змінює вплив асиметрії в розмірах іонів. З цією метою, фіксуючи розмір

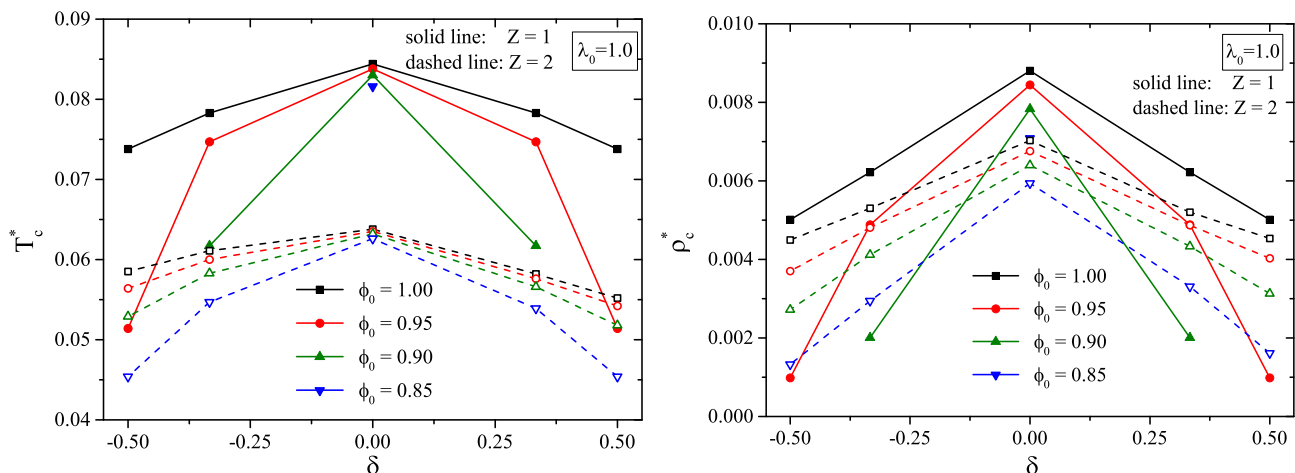


Рис. 4.10. Критична температура T_c^* (ліворуч) і критична густина ρ_c^* (праворуч) асиметричної ПМ як функції параметра розмірної асиметрії $\delta = (\lambda - 1)/(\lambda + 1)$ в об'ємі ($\phi_0 = 1.0$) і в матрицях різної пористості ϕ_0 , але при фіксованому розмірі матричних частинок $\lambda_0 = 1$. Суцільні лінії відповідають випадку $z = 1$, пунктирні лінії – $z = 2$.

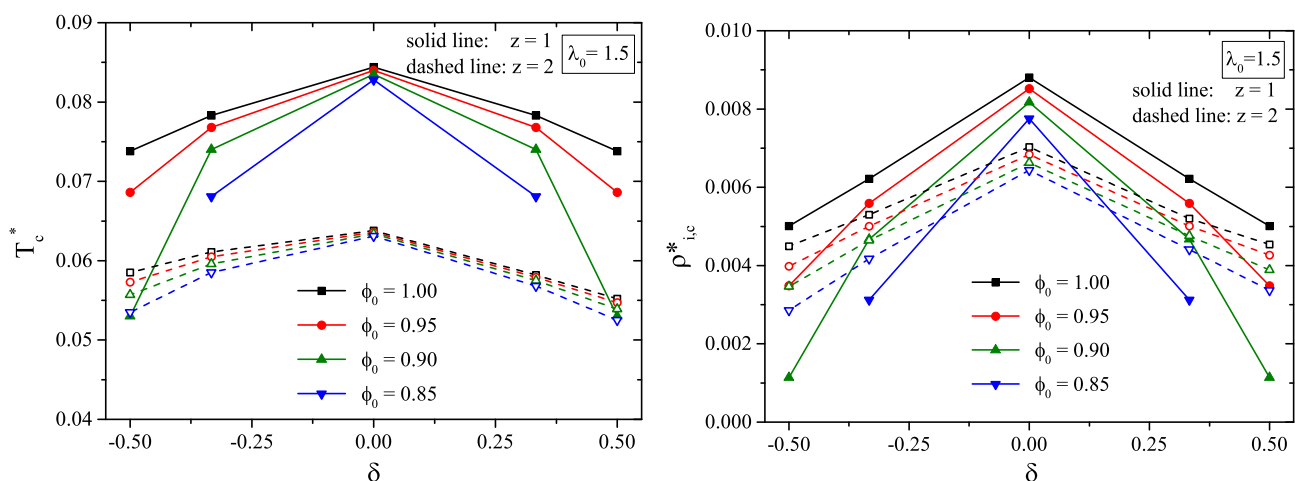


Рис. 4.11. Те ж, що і на Рис. 4.10, але для $\lambda_0 = 1.5$.

матричних частинок λ_0 , розглядаються різні значення коефіцієнта асиметрії в розмірах катіонів та аніонів в матриці різної пористості ϕ_0 . На Рис. 4.10 (ліворуч) показано залежність T_c^* від параметра асиметрії в розмірах іонів δ , визначеного як $\delta = (\lambda - 1)/(\lambda + 1)$. У випадку $z = 1$, характерною рисою цієї залежності є симетрія T_c^* по відношенню до $\delta = 0$. Проте, така поведінка невласлива для критичної температури при $z = 2$, і це особливо помітно в об'ємному випадку ($\phi_0 = 1$). Подібною є поведінка критичної густини ρ_c^* зі зміною δ (Рис. 4.10, праворуч). На відміну від критичної температури, асиметрична поведінка ρ_c^* по відношенню до

$\delta = 0$ для $z = 2$ стає помітнішою, якщо пористість матриці зменшується.

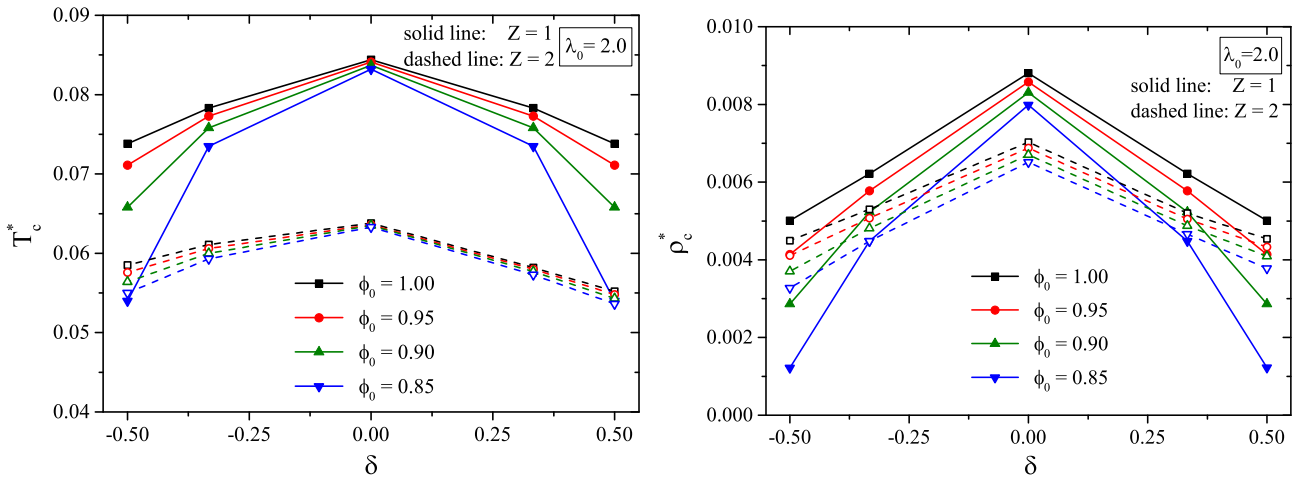


Рис. 4.12. Те ж, що і на Рис. 4.10, але для $\lambda_0 = 2.0$.

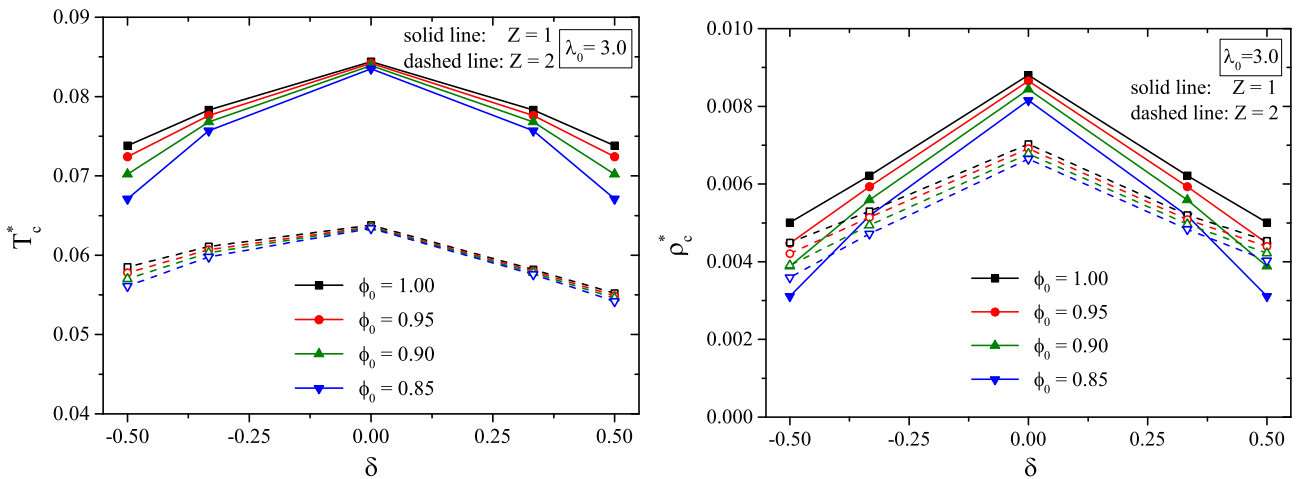


Рис. 4.13. Те ж, що і на Рис. 4.10, але для $\lambda_0 = 3.0$.

Загальний вплив, який робить пористість матриці на критичну температуру і на критичну густину у випадках $z = 1$ і $z = 2$: чим менша пористість, тим нижче опускається по температурі і густині критична точка іонної рідини (див. Рис. 4.10-4.13). Тим не менше, спостерігається певна різниця в поведінці критичних параметрів для $z = 1$ і $z = 2$. Як видно з Рис. 4.10-4.13, обидва критичних параметри T_c^* і ρ_c^* зарядо-асиметричної ПМ є менш чутливими до асиметрії в розмірах іонів, а саме, вони повільніше зменшуються з δ для $z = 2$ в порівнянні з випадком $z = 1$. Незважаючи на те, що присутність матриці посилює зменшення T_c^* і ρ_c^* і λ , цей

ефект є більше виражений у випадку $z = 1$. З іншого боку, збільшення матричних частинок при фіксованій пористості послаблює вплив присутності матриці. Рис. 4.11-4.13 показують, що критичні температури іонної моделі, що знаходиться в матрицях великих частинок, наближаються до відповідних значень отриманих для об'ємного випадку. Це особливо помітно для T_c^* при $z = 2$. На відміну до зарядосиметричного випадку, ми спостерігаємо фазове співіснування газ-рідина в іонній моделі із зарядовою асиметрією для всіх значень характеристик матриці (λ_0 і ϕ_0), що розглядалися в даній роботі (див. Рис. 4.10-4.11).

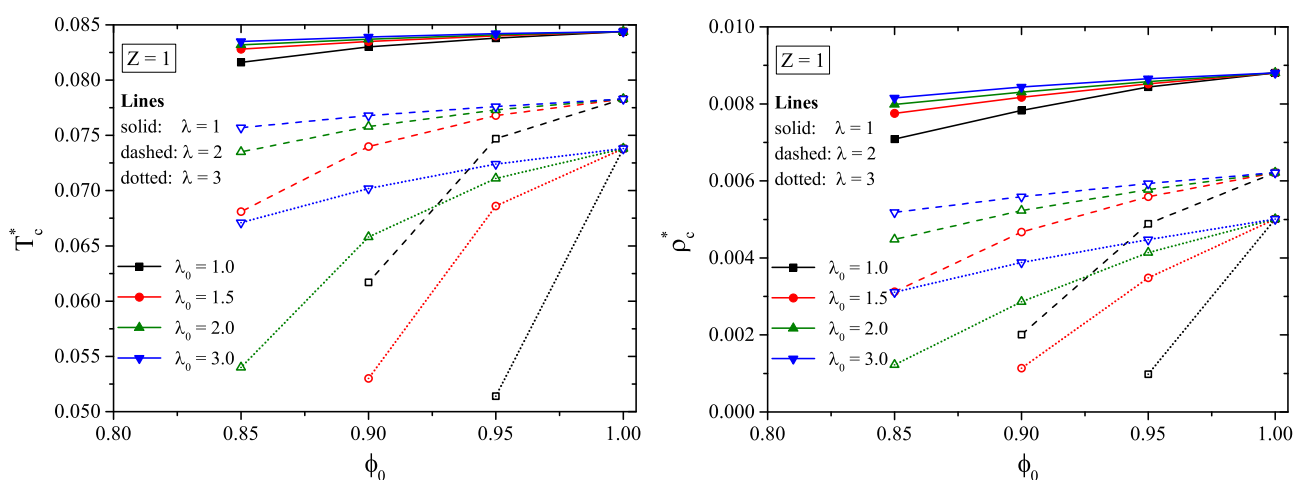


Рис. 4.14. Критична температура T_c^* (ліворуч) і критична густина ρ_c^* (праворуч) ПМ в матриці як функція пористості ϕ_0 для $z = 1$. Суцільні лінії відповідають випадку $\lambda = 1$, штрихові лінії – $\lambda = 2$ і пунктирні лінії – $\lambda = 3$. Символами позначено розмір матричних частинок λ_0 в кожному випадку.

Як вже згадувалося вище, зменшення пористості веде до пониження як критичної температури, так і критичної густини ПМ в умовах неупорядкованій матриці. Щоб проаналізувати вплив матричної пористості на критичні параметри на Рис. 4.14 і Рис. 4.15 показано залежності T_c^* і ρ_c^* від ϕ_0 . Знайдено, що T_c^* і ρ_c^* зменшується швидше зі зменшенням пористості, якщо асиметрія в розмірах іонів λ збільшується. Окрім того, показано, що збільшення розміру матричних частинок веде до вищих значень T_c^* і ρ_c^* , і залежність критичних параметрів від ϕ_0 послаблюється. Такий тип поведінки критичної температури і критичної густини є подібний для обох випадків $z = 1$ і $z = 2$. На Рис. 4.14, відповідно до симетричних властивостей $T_c^*(\lambda) = T_c^*(1/\lambda)$ і $\rho_c^*(\lambda) = \rho_c^*(1/\lambda)$ для $z = 1$, представ-

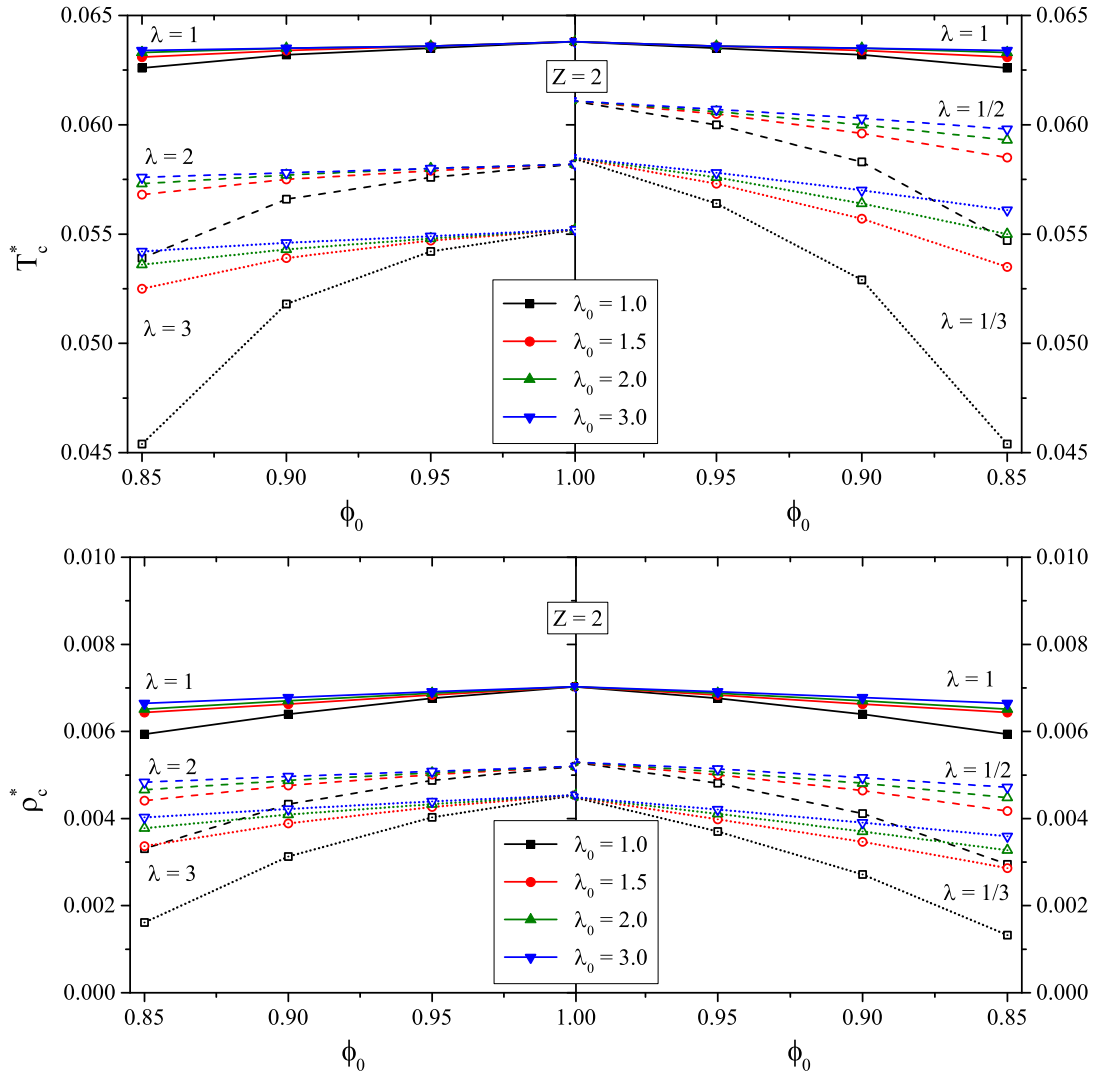


Рис. 4.15. Критична температура T_c^* (верхній рисунок) і критична густина ρ_c^* (нижній рисунок) примітивної моделі в матриці як функція пористості ϕ_0 для $z = 2$. Суцільні лінії відповідають випадку $\lambda = 1$ (ліворуч і праворуч), штрихові лінії – $\lambda = 2$ (ліворуч) і $\lambda = 1/2$ (праворуч), пунктирні лінії – $\lambda = 3$ (ліворуч) і $\lambda = 1/3$ (праворуч). Символами позначено розмір матричних частинок λ_0 в кожному випадку.

лено залежності $T_c^*(\phi_0)$ і $\rho_c^*(\phi_0)$ тільки для випадку $\lambda \geq 1$. Навпаки, для $z = 2$ ми представляємо результати для всього діапазону зміни λ , який розглядається в даній роботі. В результаті, на Рис. 4.15 видно, що при фіксованих λ_0 і ϕ_0 , критична температура при $\lambda < 1$ є завжди вищою, ніж критична температура при $\lambda > 1$. З іншого боку, поведінка критичної густини відрізняється. Незважаючи на те, що асиметрія ρ_c^* по відношенню до $\delta = 0$ є незначною, все ще помітно при $\phi_0 = 1$, що ρ_c^* для $\lambda = 2$ приймає трохи нижчі значення, ніж для $\lambda = 1/2$, і є трохи більшою для $\lambda = 3$ в порівнянні з випадком $\lambda = 1/3$. Ці результати узгоджуються

з результатами, отриманими раніше в [270] для зарядоасиметричної ПМ ($z = 2$) в об'ємі. З іншого боку, присутність матриці може понизити ρ_c^* для $\lambda = 1/2$ в порівнянні з випадком $\lambda = 2$. Наприклад, це чітко спостерігається у випадку матриці малих частинок $\lambda_0 = 1$ і малої пористості $\phi_0 = 0.85$ (Рис. 4.15). Це означає, що для $\lambda < 1$ критична густина є більш чутливою до матричної пористості: вона швидше зменшується зі зменшенням ϕ_0 . В той же час, цей ефект є помітнішим для критичної температури.

4.5. Застосування концепції іонної асоціації до вивчення фазової поведінки іонних рідин у неупорядкованому пористому середовищі

Ми вивчаємо фазову поведінку газ-рідина моделі іонної рідини, що знаходиться у пористій матриці, утвореній хаотично розміщеними незарядженими ТК. Запропонований нами теоретичний підхід поєднує розширення теорії ТМЧ [75, 254] із асоціативним середньо-сферичним наближенням (АССН), яке використовує концепцію іонної асоціації [112, 285]. В роботі побудовано фазові діаграми і проаналізовано вплив на їх топологію таких характеристик, як морфологія матриці, її пористість, а також співвідношення діаметрів матричних частинок та іонів. Досліджено зміну фракції вільних іонів вздовж кривих співіснування.

4.5.1. Симетрична модель іонного плин у неупорядкованій матриці

Модель і теоретичний формалізм

Розглянемо модель іонного плин у пористому середовищі, сформованому матрицею ТК (hard spheres – HS) або матрицею ТКП із твердими частинками, що перетинаються (overlapping hard spheres – OHS). Іонний плин моделюється як система однакового числа позитивно і негативно заряджених ТК однакового розміру, що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі (плин ОПМ).

Потенціал взаємодії між двома іонами тоді має вигляд:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\varepsilon r}, & r \geq \sigma_1 \end{cases}, \quad (4.59)$$

де $Z_+ = -Z_- = 1$, σ_1 – це діаметр іона, e – елементарний заряд і ε – діелектрична стала розчинника.

Застосуємо концепцію іонної асоціації. Тоді, концентрація вільних іонів $\rho_+ = \rho_- = \alpha\rho_\pm$ визначається формуванням іонних пар відповідно до закону діючих мас [112, 285]:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \rho_\pm K^0 \frac{(y'_\pm)^2}{y'_0}, \quad (4.60)$$

де α – це ступінь дисоціації, $\rho_\pm = \rho_1/2$ – числова густина катіонів або аніонів, включаючи тих, що формують іонні пари, ρ_1 позначає загальну числову густина іонів: $\rho_1 = \rho_+ + \rho_-$. K^0 є константа рівноваги формування іонної пари (так звана термодинамічна константа асоціації), $y'_\pm$ – коефіцієнт середньої активності вільних іонів у розчині, а y'_0 – коефіцієнт активності іонних пар.

Матриця характеризується твердокульковими перешкодами з діаметром σ_0 і двома типами пористості [73, 75, 254], а саме, геометричною пористістю ϕ_0 та термодинамічною (або probe-particle porosity) ϕ . Головна різниця між цими двома пористостями полягає в тому, що пористість ϕ визначається надлишковим значенням хімічного потенціалу частинки плин у границі нескінченного розведення і, отже, враховує розмір адсорбованих частинок, в той час, як геометрична пористість ϕ_0 не залежить від адсорбату. Вона визначає “голий” об’єм матричної пори і може вважатися більш загальною характеристикою. З іншого боку, вона не враховує той факт, що деякі пори є недоступні для даних молекул рідини через їх розміри: відстань між протилежними стінками пори може бути меншою ніж діаметр частинки рідини. Пористість пробної частинки ϕ , навпаки, визначає “реальний” об’єм пори, який є доступним для даної рідини. В загальному, для ϕ виконується нерівність $\phi < \phi_0 < 1$, і тільки в границі плин у точкових частинок або нескінченно великих матричних частинок ($\sigma_1/\sigma_0 \rightarrow 0$) обидві пористості співпадають ($\phi_0 = \phi$). Для ТК матриці $\phi_0 = 1 - \eta_0$, а для ТКП матриці – $\phi_0 = \exp(-\eta_0)$, де

$\eta_0 = \pi \rho_0 \sigma_0^3 / 6$, $\rho_0 = N_0 / V$ – це числова густина матричних частинок. Явні вирази для ϕ можна знайти в р-нях (2.124)-(2.126).

Вільна енергія Гельмгольца цілої системи матриця/іонна рідина може бути записана у вигляді [297]:

$$\beta F = \beta F^r + \beta \Delta F^{ion}, \quad (4.61)$$

де F^r – це вільна енергія СВ, що представляє собою плин ТК у твердокульковій матриці з топологією ТК або ТКП. ΔF^{ion} – це частина вільної енергії, пов'язана з іонною підсистемою, $\beta = 1/k_B T$.

Термодинамічні властивості СВ будуть обчислені, використовуючи розширення теорії ТМЧ, запропоноване в [71, 73–75]. Відповідні вирази для вільної енергії Гельмгольца, тиску і хімічного потенціалу були отримані раніше. Тут ми використовуємо результати, що були отримані в так званому наближенні SPT2b1 [74, 75].

Внесок у вільну енергію від іонної підсистеми описується в рамках НХФ. Як було показано в нашій роботі [297], в НХФ електростатичний вклад для ОПМ плину в пористій матриці має такий же вигляд як і в об'ємі. В даній роботі, на відміну від [297], де використовувалася регуляризація ВЧА [266] для кулонівського потенціалу всередині твердого кору, ми розглядаємо оптимізовану версію наближення ОНХФ [307]. Для обчислення електростатичного внеску ми використовуємо теорію АССН [285]. В результаті, $\Delta f^{ion} = \Delta F^{ion} / V$ можна представити у вигляді [112, 285, 308]:

$$\beta \Delta f^{ion} = \beta f^{mal} + \beta f^{el}, \quad (4.62)$$

де

$$\beta f^{mal} = \frac{\beta F^{mal}}{V} = \rho_1 \ln \alpha + \frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \quad (4.63)$$

є внеском від закону діючих мас, а доданок

$$\beta f^{el} = -\frac{\beta e^2}{\varepsilon} \rho_1 \frac{\Gamma^B}{1 + \Gamma^B \sigma_1} + \frac{(\Gamma^B)^3}{3\pi} \quad (4.64)$$

– це внесок від електростатичної міжіонної взаємодії. Ступінь дисоціації α задо-

вольняє рівняння (4.60), яке можна переписати у вигляді:

$$1 - \alpha = \rho_{\pm} \alpha^2 K, \quad (4.65)$$

де $K = K^{\gamma} K^0$ є константою асоціації.

Слід зауважити, що у визначенні іонної пари, а отже і константи асоціації K^0 , існує певний ступінь довільності. В попередніх роботах запропоновано декілька моделей для визначення K^0 . Найбільш відомою є константа, запропонована Ебелінгом, що забезпечує точний вираз для другого іонного віріального коефіцієнта [109]:

$$K^0 = K_{Eb}^0(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 \{ b^3 [E_i(b) - E_i(-b)] - b(e^b - e^{-b}) - (2 + b^2)(e^b + e^{-b}) + 6b^2 + 4 \},$$

де $b = \lambda_B / \sigma_1 = \beta e^2 / \sigma_1 \varepsilon$ є безрозмірна довжина Б'єррума і $E_i(x)$ – це експоненціальна інтегральна функція. Дві інші альтернативи для K^0 були запропоновані в роботах Фуосса [113] і Олоссена із Стеллом [114]. Ми позначимо їх, відповідно, як K_{Fu}^0 і K_{OS}^0 . Як було показано в [292], вищезгадані константи асоціації пов'язані між собою співвідношенням

$$K_{OS}^0 \approx 3K_{Fu}^0 \approx 12K_{Eb}^0. \quad (4.66)$$

З рівнянь (4.60) і (4.65) отримується, що

$$K^{\gamma} = \frac{(y'_{\pm})^2}{y'_0} \quad (4.67)$$

є відношенням коефіцієнтів активності вільних іонів до коефіцієнта активності іонної пари. В наближенні АССН, K^{γ} представляється у вигляді:

$$K^{\gamma} = g^{hs}(\sigma_1) \exp \left[-b \frac{\Gamma^B \sigma_1 (2 + \Gamma^B \sigma_1)}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^2} \right], \quad (4.68)$$

де $g^{hs}(\sigma_1)$ – це контактне значення радіальної функції розподілу між частинками плинну [252]

$$g^{hs}(\sigma_1) = \frac{1}{\phi_0 - \eta_1} + \frac{3}{2} \frac{(\eta_1 + \eta_0 \tau q_0)}{(\phi_0 - \eta_1)^2}, \quad (4.69)$$

$q_0 = 1$ для рідини ТК в ТК матриці і $q_0 = \phi_0$ в ТКП матриці.

З (4.67)-(4.68), знаходимо для неелектростатичної частини K^γ [285]

$$\left(\frac{(y'_\pm)^2}{y'_0}\right)^{hs} = g^{hs}(\sigma_1)$$

а також для електростатичної частини коефіцієнтів активності

$$\begin{aligned}(y'_\pm)^{el} &= -b \frac{\Gamma^B \sigma_1}{1 + \Gamma^B \sigma_1}, \\ (y'_0)^{el} &= -b \frac{(\Gamma^B \sigma_1)^2}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^2}.\end{aligned}$$

У вищезазначених рівняннях Γ^B – це параметр екранування, що обчислюється з рівняння [108, 131]

$$4 (\Gamma^B)^2 (1 + \Gamma^B \sigma_1)^3 = \kappa^2 (\alpha + \Gamma^B \sigma_1), \quad (4.70)$$

$\kappa = \sqrt{4\pi\beta e^2 \rho_1 / \varepsilon}$ – обернена довжина Дебая. При відсутності асоціації ($\alpha = 1$), Γ^B зводиться до параметра екранування в ССН [286–289]

$$\Gamma \sigma_1 = \frac{1}{2} [\sqrt{1 + 2\kappa \sigma_1} - 1]. \quad (4.71)$$

Слід зауважити, що $g^{hs}(\sigma_1)$ у рівнянні (4.68) залежить від характеристик матриці і, отже, ступінь дисоціації α є також величиною залежною від матриці.

З р-нь (4.63) і (4.65) отримуються такі вирази для P^{mal} і μ^{mal} :

$$\beta P^{mal} = -\frac{\rho_1}{2}(1 - \alpha) \left(1 + \rho_1 \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_1} \right), \quad (4.72)$$

$$\beta \mu_\pm^{mal} = \ln \alpha - \frac{\rho_1}{2}(1 - \alpha) \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_1}, \quad (4.73)$$

де

$$\begin{aligned}\rho_1 \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_1} &= \frac{\eta_1}{[1 - H(\Gamma^B \sigma_1)]} \left\{ \frac{\partial \ln g^{hs}(\sigma_1)}{\partial \eta_1} \right. \\ &\quad \left. - \frac{48}{(T^*)^2} \frac{1}{F(\Gamma^B \sigma_1)} \frac{[\alpha + \Gamma^B \sigma_1(2 - \alpha)]}{(2 - \alpha)(1 + \Gamma^B \sigma_1)^3} \right\}\end{aligned} \quad (4.74)$$

$$H(\Gamma^B \sigma_1) = \frac{48\eta_1}{(T^*)^2} \frac{1}{F(\Gamma^B \sigma_1)} \frac{1}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^3} \frac{\alpha(1 - \alpha)}{(2 - \alpha)}, \quad (4.75)$$

$$F(\Gamma^B \sigma_1) = 8\Gamma^B \sigma_1 (1 + \Gamma^B \sigma_1)^3 + 12(\Gamma^B \sigma_1)^2 (1 + \Gamma^B \sigma_1)^2 - \kappa^2 \sigma_1^2. \quad (4.76)$$

В (4.74)-(4.76) введено безрозмірну температуру $T^* = b^{-1}$.

Відповідно, вирази для P^{el} і μ^{el} можна знайти з рівняння (4.64). Отримуємо:

$$\beta P^{el} = -\frac{(\Gamma^B)^3}{3\pi}, \quad \beta \mu_{\pm}^{el} = -\frac{1}{T^*} \frac{\Gamma^B \sigma_1}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)}. \quad (4.77)$$

В результаті, вирази для загального тиску P і для загального хімічного потенціалу $\mu_{\pm} = \frac{1}{2}(\mu_+ + \mu_-)$ можна записати у вигляді:

$$\beta P = \beta P^r + \beta P^{mal} + \beta P^{el}, \quad (4.78)$$

$$\beta \mu_{\pm} = \beta \mu_{\pm}^r + \beta \mu_{\pm}^{mal} + \beta \mu_{\pm}^{el}, \quad (4.79)$$

де βP^r і $\beta \mu_{\pm}^r$ беруться із теорії ТМЧ, представленої в Розділі 2, з врахуванням типу матриці, βP^{mal} і $\beta \mu_{\pm}^{mal}$ представлені в (4.72)-(4.73), (4.65)-(4.70) і в (4.74)-(4.76), βP^{el} і $\beta \mu_{\pm}^{el}$ даються р-нями (4.77). Ці рівняння будуть використані для побудови фазових діаграм. В наших обчисленнях ми доповнюємо наближення АССН наближенням ПІС (простої інтерполяційної схеми) [104], яке полягає в підстановці Γ (див. р-ня (4.71)) замість Γ^B в р-нях (4.77). Це наближення є еквівалентним термодинамічній теорії збурень Вертхайма першого порядку [105] і дає прийнятні оцінки для параметрів критичної точки моделі ОПМ в об'ємі.

Результати і обговорення

Теоретичний опис фазового переходу газ-рідина в іонних рідинах досі залишається доволі обмеженим, і його вирішення пов'язане із значними труднощами. Для прикладу, незважаючи на те, що системам цього роду приділяється значна увага вже більше ніж двадцять років і розроблено низку теоретичних підходів, добре кількісне передбачення параметрів критичної точки не отримано навіть для найпростішої моделі іонних рідин, такої як модель ОПМ. Одним із проблемних моментів в описі моделі ОПМ – це врахування таких явищ, як асоціація та агрегація, які виникають за рахунок кулонівської взаємодії між протилежно зарядженими іонами. АССН вважається одним із найбільш успішних теоретичних підходів до

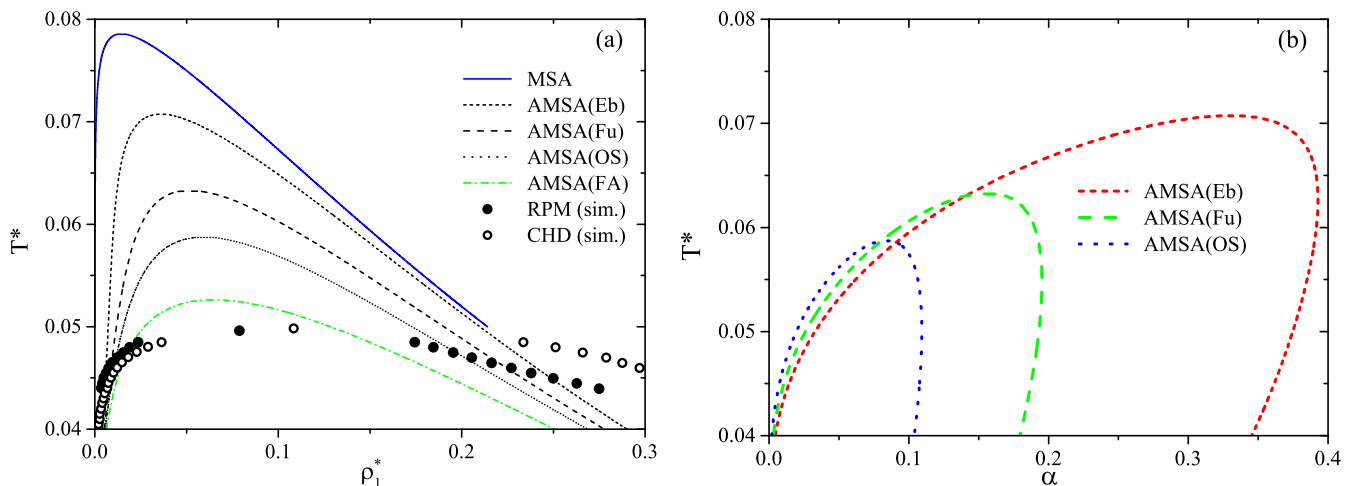


Рис. 4.16. Криві співіснування газ-рідини для об'ємного плинину ОПМ, представлені в координатах T^* - ρ_1^* (a) і T^* - α (b). Лінії і точки позначають, відповідно, результати теорії та комп'ютерного моделювання. Чорні точки – моделювання Монте-Карло для моделі ОПМ, білі точки – для системи твердих димерів [117].

опису явищ асоціації. Зокрема, раніше було показано, що воно здатне покращити значення критичної температури та густини для моделі ОПМ.

Існує декілька модифікацій АССН, що розглядаються в контексті вивчення переходу газ-рідини в моделі ОПМ, і вони, в основному, пов'язані із визначенням константи парної асоціації K^0 . Показано, що від вибору K^0 сильно залежить значення критичних параметрів T_c^* і $\rho_{1,c}^*$ об'ємного плинину ОПМ. Проте, у всіх випадках, отримані результати є суттєво кращими, ніж ті, що були отримані в рамках звичайного наближення ССН [112].

Спершу, розглянемо об'ємний плин ОПМ і до деякої міри повторимо результати [112] для кривих співіснування T^* - ρ_1^* (Рис. 4.16(a)). Розрахунки були зроблені із використанням констант асоціації K_{Eb}^0 , K_{Fu}^0 і K_{OS}^0 відповідно до виразів (4.66). Зауважено, що K_{Eb}^0 приводить до гіршого узгодження із комп'ютерним моделюванням ніж K_{Fu}^0 і K_{OS}^0 . Разом з тим, приходимо до висновку, що чим вище значення константи асоціації K^0 , тим нижча критична температура та менша критична густина. Таким чином, при виборі $K^0 = K_{OS}^0$, для якого отримується найвище значення порівняно із іншими відомими нам означеннями K^0 , можна розраховувати на покращення результатів для критичної точки плинину ОПМ. Нами також розраховано значення, так званого, ступеня дисоціації α вздовж кривих співісну-

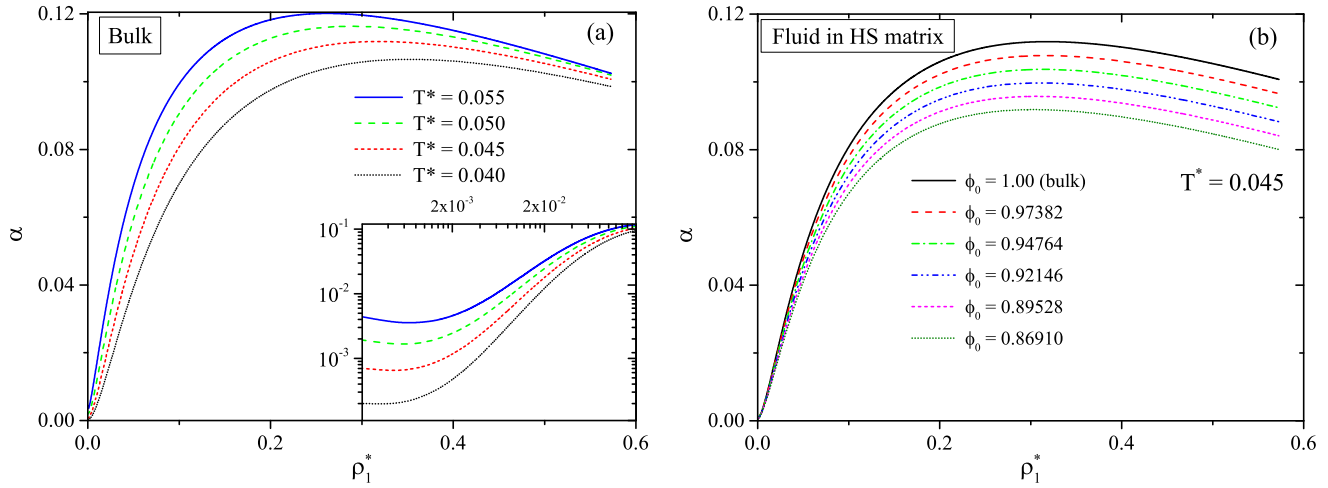


Рис. 4.17. Ступінь дисоціації α для об'ємного плинину ОПМ при різних температурах $T < T_c$ (а) і для плинину ОПМ в ТК матриці при температурі $T^* = 0.045$ (б). Константа асоціації $K^0 = K_{OS}^0$.

вання газ-рідина (Рис. 4.16(b)), з яких можна спостерегти, що ступінь дисоціації є нижчим при більших K^0 . Звідси ж можна побачити, що концентрація вільних іонів, яка є еквівалентна α , у газовій фазі є меншою ніж у рідкій фазі. При чому, вона монотонно зростає по мірі збільшення температури вздовж кривої співіснування і досягає свого максимуму в критичній точці. Подібна поведінка спостережена в дослідженнях, які проводились для газової фази плинину ОПМ за допомогою комп'ютерного моделювання [115, 116, 309], де концентрація вільних іонів також зростала із температурою. З іншого боку, в рідкій фазі ми бачимо іншу картину, де залежність α від температури вздовж кривої співіснування не є монотонною, а саме – ступінь дисоціації спочатку зростає в області низьких температури, а потім, при наближенні до критичної температури, починає понижуватись. Більше того, цей ефект є найбільш виразним при $K^0 = K_{Eb}^0$, де асоціація є найслабшою. Ми пов'язуємо немонотонну поведінку α вздовж кривої співіснування рідкої фази на Рис. 4.16(b) із конкуруючими ефектами, які слідують із залежностей α від густини плинину ρ_1 та температури, представлених на Рис. 4.17(a).

Варто відзначити, що існує ще одне означення для константи асоціації, яке базується на подібності між фазовими діаграмами ОПМ плинину і, так званої, моделі твердих димерів (CHD) (Рис. 4.16(a)). Виходячи з цього, ігнорується наявністю

вільних іонів і робиться припущення, що модель ОПМ є еквівалентною до системи повністю зв'язаних частинок (fully associated – FA) із протилежними зарядами. В такому випадку, константа асоціації означається як $K^0 \rightarrow \infty$ і, як наслідок, ступінь дисоціації $\alpha \rightarrow 0$. Як показано на Рис. 4.16(а), у цьому наближенні (FA) критична точка розташована якнайближче до тої, що отримана з комп'ютерного моделювання, якщо порівнювати із значеннями розрахованими із використанням інших K^0 . Проте, слід зазначити, що навряд чи можна вважати наближення FA підходящим для опису плинності ОПМ лише по цьому критерію, адже воно повністю нехтує наявністю вільних іонів в системі для всього діапазону температур і густин, що вже викликає серйозні сумніви. Більше того, немає жодних свідчень в літературі про явище повної асоціації в ОПМ навіть при певних температурах. Натомість, низка результатів комп'ютерного моделювання вказують на те, що в області близькій до критичної точки виникає швидке зростання концентрації вільних іонів [116]. Крім того, форма кривих співіснування, отриманих із комп'ютерного моделювання для ОПМ і CHD, не є однаковими, а критична густина в CHD є на 25% більшою ніж в ОПМ, і, як наслідок, гілка кривої співіснування рідкої фази знаходиться в області вищих густин [117, 310].

Незважаючи на те, що посилення міжіонної асоціації наближає наші результати до кращого передбачення параметрів критичної точки у порівнянні із комп'ютерним моделюванням, загальна форма фазової діаграми має негативну тенденцію, оскільки вона звужується при збільшенні K^0 . Наприклад, можна зауважити на Рис. 4.16(а), що гілка кривої співіснування рідкої фази, отримана з комп'ютерного моделювання, простягається в область суттєво вищих густин, ніж в теорії АССН, навіть при використанні наближення повної асоціації. На нашу думку, це пов'язано із асоціативними ефектами, що супроводжуються формуванням кластерів вищих порядків (тримери, тетраметри і більші кластери), і які стають особливо важливими при низьких температурах [309]. Тим не менше, на даному етапі, ми змушені обмежитися врахуванням лише димерів і залишити розгляд більших кластерів для подальшого розвитку теорії. А також, в якості означення константи нами вибрано $K^0 = K_{OS}^0$, оскільки воно дає результат, який кількісно

найближчий до комп'ютерного моделювання у порівнянні зі всіма іншими доступними з літератури наближеннями.

Нами застосовано одну із модифікацій АССН, а саме, АССН (див. попередній параграф), з метою отримання кривих співіснування газ-рідини для плинну ОПМ, який знаходиться в матрицях типу ТК і ТКП. Розрахунок виконувався при температурах нижчих критичної, виходячи із умови фазової рівноваги:

$$\mu_{\pm}(\rho_1^v, T) = \mu_{\pm}(\rho_1^l, T), \quad P(\rho_1^v, T) = P(\rho_1^l, T), \quad (4.80)$$

де індекси “v” і “l” позначають відповідно газову і рідку фази.

Для початку, ми перевіримо, як ступінь дисоціації змінюється із густиною плинну у випадку матриці ТК. Для цього було чисельно розв'язано р-ня (4.60) в поєднанні із р-нями (4.66) і (4.68), використовуючи метод прямих ітерацій. В межах цієї процедури також виконувався чисельний розв'язок р-ня (4.70) відносно величини Γ^B , використовуючи метод знаходження коренів полінома шляхом обчислення власних значень відповідної супровідної матриці. Точність такого розв'язку становила 10^{-15} . На Рис. 4.17(b) зображено залежність α від ρ_1 при заданій температурі $T^* = 0.045$ для плинну в матрицях ТК різної пористості ϕ_0 . Можна чітко зауважити, що наявність матриці приводить до зменшення α , тобто концентрація вільних іонів знижується із зменшенням пористості матриці. Разом з тим, максимальне значення ступеня дисоціації трохи зсувається в напрямку менших густин плинну.

Фазові діаграми газ-рідини розраховані із чисельного розв'язку системи р-нь (4.80) відносно ρ_1^v і ρ_1^l при різних температурах використовуючи метод Ньютона-Рафсона. Тиск $P(\rho_1, T)$ і хімічний потенціал $\mu_{\pm}(\rho_1, T)$ отримується з р-нь (4.78)-(4.79), відповідно. Параметр екранування Γ^B і ступінь дисоціації розраховується в такий же спосіб, як вже згадувалось вище. Точність обчислень ρ_1^v і ρ_1^l становила 10^{-12} . На Рис. 4.18 показано порівняння результатів для ОПМ в матрицях ТК і ТКП із однаковими пористостями та однаковими розмірами матричних частинок. Таким чином, крім ефекту виключеного об'єму можна спостерегти ефект морфологій матриці (ТК і ТКП), що розглядаються в нашому дослідженні.

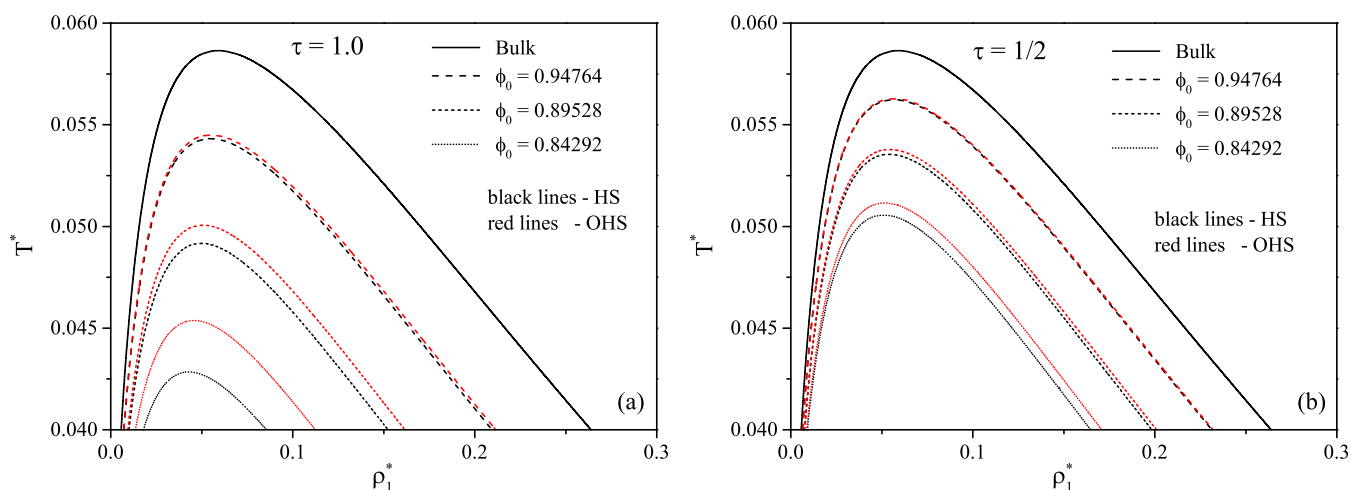


Рис. 4.18. Криві співіснування газ-рідини T^* - ρ_1^* для плин ОММ в матрицях ТК і ТКП різної пористості, але при фіксованих розмірах матричних частинок $\tau = 1$ (a) і $\tau = 1/2$ (b). Константа асоціації $K^0 = K_{OS}^0$.

Подібно до того, як вже було показано раніше для плин у неупорядкованих пористих середовищах [75, 76, 254], критична температура T_c^* і критична густина $\rho_{1,c}^*$ плин ОММ понижуються із зменшенням пористості матриці (Рис. 4.18). Одночасно, область співіснування газ-рідини звужується. Ця тенденція спостерігається однаково як у випадку ТК матриці, так і ТКП матриці. З іншого боку, видно, що плин ОММ в ТКП матриці має вищі значення T_c^* і $\rho_{1,c}^*$. Крім того, ця різниця стає значнішою при зменшенні пористості. Ми пов'язуємо цей ефект із тим, що питома площа поверхні стінок пор ТКП матриці є меншою ніж ТК матриці при умові, що пористість ϕ_0 і розміри матричних частинок σ_0 в обох випадках є однаковими. Одночасно, можна зауважити, що із збільшенням розмірів матричних частинок цей ефект послаблюється, як це показано для $\tau = 1/2$ на Рис. 4.18(b). Також критичні параметри T_c^* і $\rho_{1,c}^*$ є більшими при $\tau = 1/2$ ніж при $\tau = 1$, при умові, що пористості ϕ_0 в обох випадках є однакові. Це спостережено для обох типів матриці ТК і ТКП.

Як вже показано на Рис. 4.17(b), присутність матриці знижує ступінь дисоціації ОММ плин. На Рис. 4.19 продемонстровано, як пористість матриці ϕ_0 впливає на попарне зв'язування протилежно заряджених частинок плин ОММ у вигляді залежностей α від температури, отриманих вздовж кривих співіснування.

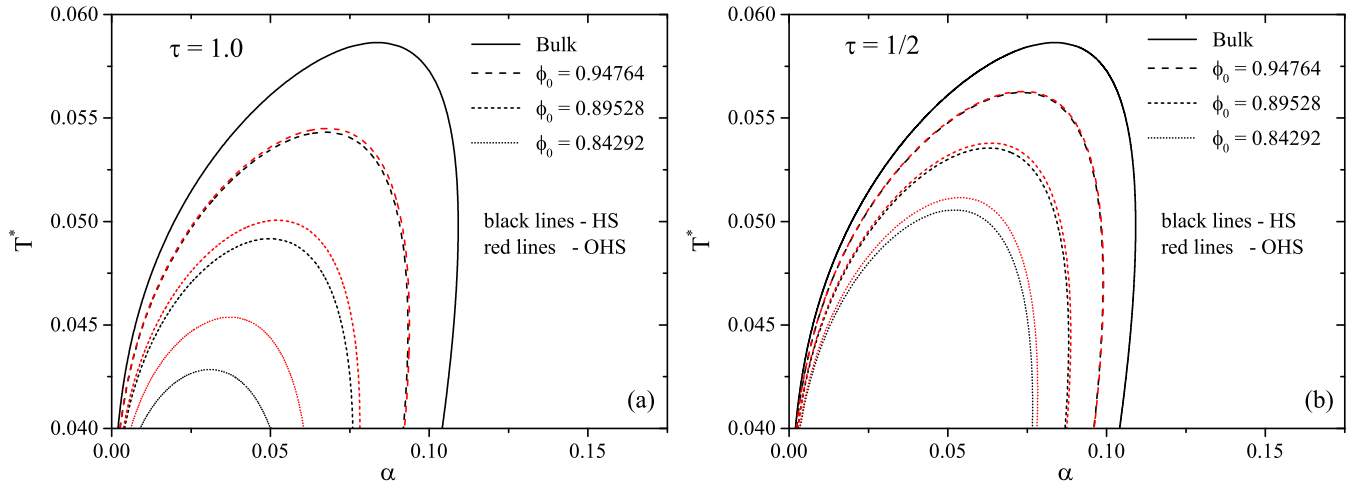


Рис. 4.19. Криві співіснування газ-рідини T^* - α для плинну ОПМ в матрицях ТК і ТКП різної пористості, але при фіксованих розмірах матричних частинок $\tau = 1$ (а) і $\tau = 1/2$ (б). Константа асоціації $K^0 = K_{OS}^0$.

ня газ-рідини. Спостережено, що загальний вигляд цих залежностей подібний до випадку об'ємного плинну (Рис. 4.16(b)), проте відповідні криві для плинну ОПМ в матриці знаходяться при нижчих температурах та у вузькому інтервалі по α . Також видно, що критичне значення ступеню дисоціації α_c монотонно зменшується із пониженням пористості. З іншого боку, $\alpha_c = \alpha(T_c^*, \rho_{1,c}^*)$ зростає, якщо збільшити розмір матричних частинок ($\tau = 1/2$). Це проілюстровано на Рис. 4.19(a) і Рис. 4.19(b) шляхом порівняння відповідних залежностей. Звідси бачимо, що асоціативні ефекти послаблюються із збільшенням розмірів матричних частинок. Крім того, ці ефекти також є слабшими в ТКП матриці ніж в ТК матриці при тих самих значеннях пористості та однакових розмірах матричних частинок.

На сам кінець, ми проаналізували значення критичних параметрів T_c^* і $\rho_{1,c}^*$, а також критичне значення ступеня дисоціації α_c в залежності від пористості ϕ_0 для різних розмірів матричних частинок $\tau = 1, 1/2, 1/3$ і $1/5$. Відповідні результати для ОПМ плинну в ТК і ТКП матрицях представлені на Рис. 4.20. Можна зауважити, що всі ці залежності є монотонно зростаючими із ростом пористості, при чому близькі до лінійних. Подібна поведінка була спостережена нами раніше при вивченні ОПМ плинну в ТК матриці за допомогою методу КЗ в наближенні вищих порядків ніж НХФ [297]. З іншого боку, у цій же роботі [297], було показа-

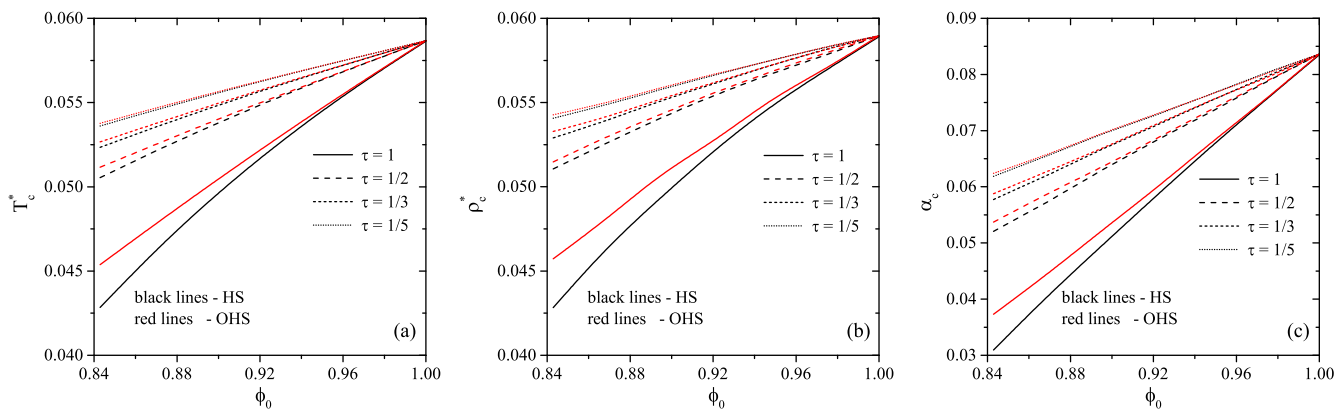


Рис. 4.20. Критична температура T_c^* (а), критична густина $\rho_{1,c}^*$ (б) і критична ступінь дисоціації α_c (с) пилу ОПМ в матрицях ТК і ТКП як функція пористості матриці ϕ_0 при різних значеннях τ . Константа асоціації $K^0 = K_{OS}^0$.

но, що ті ж залежності, пораховані безпосередньо в НХФ є суттєво відмінними від лінійних, навіть при доволі великих розмірах матричних частинок $\tau = 1/5$. Це вказує на те, що врахування асоціативних ефектів в наближенні АССН в певній мірі є аналогічним до врахування вищих порядків в методі КЗ.

З Рис. 4.20 також видно, що на залежності критичних параметрів від пористості впливають як розміри матричних частинок, так і морфологія матриці (ТК чи ТКП). Цей ефект слідує прямо із величини питомої площі стінок пор $s_0 = -2\partial\phi_0/\partial\sigma_0$, яка характеризує ту чи іншу матрицю. В свою чергу, ця характеристика s_0 , що визначається як площа стінок пор на одиницю об'єму, може бути порахована з наступного виразу [75]:

$$s_0^{HS} = \frac{6(1 - \phi_0)}{\sigma_0}$$

у випадку ТК і

$$s_0^{OHS} = -\frac{6\phi_0 \ln(\phi_0)}{\sigma_0}$$

у випадку ТКП матриці. Провівши відповідні оцінки, можна окреслити такі властивості s_0 : (i) при фіксованому ϕ_0 , s_0 зменшується, якщо σ_0 зростає; (ii) при фіксованому σ_0 , s_0 є меншою в ТКП матриці ніж в ТК матриці при всіх значення пористості аж до $\phi_0 = 1$ (об'ємний випадок); (iii) при фіксованому ϕ_0 , у випадку суттєво великих матричних частинок, тобто, коли $\sigma_0 \gg \sigma_1$ (або $\tau \rightarrow 0$), вплив питомої площі поверхні пор стає нескінченно малим.

Перша властивість пов'язана із ростом критичної температури, оскільки, в такому випадку, зменшується площа контакту частинок плину з матрицею і, як наслідок, це приводить до зростання контакту між самими частинками плину, взаємодія між якими стає сильнішою. З іншого боку, зменшення s_0 спричиняє до збільшення об'єму, доступного для частинок плину. Таким чином, критична густина також зростає із збільшенням розміру матричних частинок σ_0 (або зменшенням τ). Аналогічне пояснення є застосовне і щодо другої властивості, коли порівнюються критичні параметри у випадках ТК і ТКП матриць. Третя властивість обґрунтовує, чому різниця між результатами отриманими в ТК і ТКП матрицях стає незначною, коли розміри матричних частинок доволі великими. Залежності α_c від ϕ_0 також можна легко пояснити. Оскільки, в області співіснування газ-рідина ступінь дисоціації зростає монотонно із збільшенням як температури, так і густини, то α_c змінюється в залежності від ϕ_0 одночасно із T_c^* і $\rho_{1,c}^*$, проте із більшою швидкістю.

4.5.2. Асиметричний іонний плин у неупорядкованому пористому середовищі

Теорія

Розглянемо модель іонної рідини в пористому середовищі, сформованому матрицею твердих кульок (ТК) та твердих кульок, що перетинаються (ТКП). Але цього разу, іонна рідина моделюється як двокомпонентна примітивна модель (ПМ) з асиметрією в розмірах. Потенціал парної взаємодії між двома іонами на відстані r має вигляд:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{\alpha\beta} \\ \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\epsilon r}, & r \geq \sigma_{\alpha\beta} \end{cases}, \quad (4.81)$$

де іон сорту α має діаметр σ_α , $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$, і ϵ – це діелектрична стала. ρ_i позначає загальну числову густину іонів: $\rho_i = \rho_+ + \rho_-$. Для $Z_+ = -Z_- = 1$, модель характеризується тільки параметром, що вимірює асиметрію в розмірах

іонів $\lambda = \sigma_+/\sigma_-$.

Безрозмірна температура і густина визначаються як

$$T^* = \frac{k_B T \varepsilon \sigma_{+-}}{e^2}, \quad \rho_i^* = \rho_i \sigma_{+-}^3, \quad (4.82)$$

де k_B – стала Больцмана і T^* – температура. Як і раніше, концентрація вільних іонів $\rho_+ = \rho_- = \alpha \rho_{\pm}$ визначається утворенням іонної пари відповідно до закону діючих мас,

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \rho_{\pm} K^0 \frac{y'_+ y'_-}{y'_0}, \quad (4.83)$$

тут α , $\rho_{\pm} = \rho_i/2$ і K^0 мають такий же зміст і відповідні позначення, як в попередньому підрозділі, y'_α – це коефіцієнт середньої активності вільних іонів сорту α і y'_0 – коефіцієнт активності іонної пари.

Матриця характеризується твердокульковими частинками діаметру σ_0 і різним типом пористості, а саме: геометричною пористістю ϕ_0 і двома пористостями пробних частинок ϕ_+ і ϕ_- , які пов'язані з двома сортами іонів. Пористість пробної частинки ϕ_α визначається надлишковим значенням хімічного потенціалу іона діаметру σ_α в границі безмежного розведення і, отже, враховує розмір адсорбованого сорту іонів [77]. Вирази для геометричної пористості ϕ_0 для обох типів матриці є такі ж, як і в попередньому підрозділі. Явні вирази для пористостей ϕ_+ і ϕ_- будуть представлені нижче. Для того, щоб виділити чисто геометричні ефекти матриці, ми обмежуємося моделлю, в якій взаємодія між матричними частинками та іонами не виходить за межі твердого кору.

Ми припускаємо, що вільну енергію Гельмгольца системи “матриця-іонна рідина” можна представити у вигляді:

$$\beta F = \beta F^r + \beta \Delta F^{ion}, \quad (4.84)$$

де F^r – це вільна енергія СВ, яка представляє собою двокомпонентний плин ТК з діаметрами σ_+ і σ_- , що знаходиться в ТК матриці або в ТКП матриці. ΔF^{ion} – це внесок, пов'язаний з іонною підсистемою. Для іонної підсистеми використовується наближення, запропоноване в [135]. Відповідно, ми розглядаємо три-масштабну

проблему $(\sigma_+, \sigma_- \text{ і } \sigma_{+-})$, як одно-масштабну (σ_{+-}) . Масштабна довжина σ_{+-} , яка визначає взаємодію між протилежно зарядженими іонами робить, основний внесок у термодинамічні властивості.

Використовуючи (4.84), можна отримати тиск P і парціальні хімічні потенціали μ_α ($\alpha = +, -$). Нашою метою є отримання виразу для хімічного потенціалу, спряженого до загальної числової густини іонів ρ_i , яка є сильно флюктуючою величиною поблизу критичної точки газ-рідина. Цей хімічний потенціал μ_i виражається, як лінійна комбінація парціальних хімічних потенціалів μ_α [267] $\mu_i = (\mu_+ + \mu_-)/2$. Для того, щоб обчислити термодинамічні властивості СВ, ми використаємо результати, отримані в [77]. В результаті, нами знайдено явні вирази для тиску βP^r і хімічного потенціалу μ_i^r у наближенні SPT2b

$$\frac{\beta P^r}{\rho_i} = \frac{\beta P^{SPT2b}}{\rho_i} = \frac{1}{1 - \eta_i/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta_i/\phi_0}{(1 - \eta_i/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta_i/\phi_0)^2}{(1 - \eta_i/\phi_0)^3} - \frac{\phi}{\eta_i} \ln \left(1 - \frac{\eta_i}{\phi}\right) + \frac{\phi_0}{\eta_i} \ln \left(1 - \frac{\eta_i}{\phi_0}\right) \quad (4.85)$$

$$\beta \mu_i^r = \beta \mu_i^{SPT2b} = \frac{1}{2} \left\{ \ln \Lambda_+^3 + \ln \Lambda_-^3 + 2 \ln \rho_i/2 - \ln \phi_+ - \ln \phi_- - 2 \ln \left(1 - \frac{\eta_i}{\phi}\right) + 2(1 + A) \frac{\eta_i/\phi_0}{1 - \eta_i/\phi_0} + (A + 2B) \left(\frac{\eta_i/\phi_0}{1 - \eta_i/\phi_0}\right)^2 + \frac{4B}{3} \left(\frac{\eta_i/\phi_0}{1 - \eta_i/\phi_0}\right)^3 \right\}, \quad (4.86)$$

$$\eta_i = \frac{2}{3} \pi \rho_i^* \frac{(1 + \lambda^3)}{(1 + \lambda)^3}, \quad (4.87)$$

$$\phi^{-1} = \frac{\lambda^3/\phi_+ + 1/\phi_-}{1 + \lambda^3}, \quad (4.88)$$

Λ_+ і Λ_- є довжинами хвиль де Бройля іонів. Пористості ϕ_+ і ϕ_- і множники A і B , які входять в р-ня (4.85)-(4.86), мають різний вигляд для ТК і ТКП матриць. Для бінарного плин у ТК матриці отримуємо:

$$A = 3 \left\{ \frac{(1 + \lambda)(1 + \lambda^2)}{(1 + \lambda^3)} + \frac{\tau \eta_0}{(1 - \eta_0)} \left[1 + \frac{3\lambda(1 + \lambda^2)}{1 + \lambda^3} \right] \right\}$$

$$+2\tau^2 \frac{(1+\lambda^2)}{(1+\lambda)^2} \frac{\eta_0}{(1-\eta_0)} + 6\tau^2 \frac{(1+\lambda^2)}{(1+\lambda)^2} \left(\frac{\eta_0}{1-\eta_0} \right)^2 \Bigg\}, \quad (4.89)$$

$$B = \frac{9}{4} (1+\lambda^2) \left[\frac{2\tau}{(1+\lambda)} \frac{\eta_0}{(1-\eta_0)} + \frac{1+\lambda^2}{1+\lambda^3} \right]^2, \quad (4.90)$$

$$\begin{aligned} \phi_+ = & (1-\eta_0) \exp \left\{ -\frac{6\tau\lambda}{(1+\lambda)} \frac{\eta_0}{(1-\eta_0)} \left[1 + \frac{\tau\lambda}{1+\lambda} \left(2 + \frac{3\eta_0}{1-\eta_0} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{4}{3} \left(\frac{\tau\lambda}{1+\lambda} \right)^2 \left(1 + \frac{3\eta_0}{1-\eta_0} + 3 \left(\frac{\eta_0}{1-\eta_0} \right)^2 \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.91)$$

$$\begin{aligned} \phi_- = & (1-\eta_0) \exp \left\{ -\frac{6}{(1+\lambda)} \frac{\eta_0}{(1-\eta_0)} \left[1 + \frac{\tau}{1+\lambda} \left(2 + \frac{3\eta_0}{1-\eta_0} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{4}{3} \left(\frac{\tau}{1+\lambda} \right)^2 \left(1 + 3 \frac{\eta_0}{1-\eta_0} + 3 \left(\frac{\eta_0}{1-\eta_0} \right)^2 \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.92)$$

Для випадку ТКП матриці маємо:

$$A = 3 \left[\frac{(1+\lambda)(1+\lambda^2)}{1+\lambda^3} + \tau\eta_0 \left(1 + \frac{3(1+\lambda^2)^2}{(1+\lambda)(1+\lambda^3)} \right) + \eta_0\tau^2(3\eta_0+2) \frac{(1+\lambda^2)}{(1+\lambda)^2} \right], \quad (4.93)$$

$$B = \frac{9}{7} (1+\lambda^2) \left[\frac{2\tau\eta_0}{1+\lambda} + \frac{1+\lambda^2}{1+\lambda^3} \right]^2, \quad (4.94)$$

$$\phi_+ = \exp \left[-\eta_0 \left(1 + \frac{2\lambda\tau}{1+\lambda} \right)^3 \right], \quad (4.95)$$

$$\phi_- = \exp \left[-\eta_0 \left(1 + \frac{2\tau}{1+\lambda} \right)^3 \right]. \quad (4.96)$$

У цих рівняннях $\tau = \sigma_{+-}/\sigma_0$.

Частину вільної енергії, пов'язану з іонною підсистемою, $\Delta f^{ion} = \Delta F^{ion}/V$, можна представити у вигляді:

$$\beta \Delta f^{ion} = \beta f^{mal} + \beta f^{el}, \quad (4.97)$$

де

$$\beta f^{mal} = \frac{\beta F^{mal}}{V} = \rho_i \ln \alpha + \frac{\rho_i}{2} (1 - \alpha) \quad (4.98)$$

– це внесок від закону діючих мас,

$$\beta f^{el} = -\frac{\rho_i}{T^*} \frac{\Gamma \sigma_{+-}}{(1 + \Gamma \sigma_{+-})} + \frac{\Gamma^3}{3\pi} \quad (4.99)$$

– є внеском від електростатичної міжіонної взаємодії, отриманий у наближенні "спрощеного" ССН. Тут Γ знаходиться з рівняння

$$\Gamma \sigma_{+-} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + 2\kappa \sigma_{+-}} - 1 \right],$$

$\kappa = \sqrt{4\pi\beta e^2 \rho_i / \varepsilon}$ – обернена довжина Дебая. Ступінь дисоціації α задовольняє (4.83), яке можна представити як

$$1 - \alpha = \rho_{\pm} \alpha^2 K, \quad (4.100)$$

де $K = K^{\gamma} K^0$ – константа асоціації. Як і раніше, константа асоціації K^0 вибирається у вигляді, запропонованому в [114]. У попередньому розділі було показано, що саме з K_{OS}^0 отримується якнайкраще узгодження критичних параметрів плин у ОПМ в об'ємі у порівнянні із результатами комп'ютерного експерименту.

У випадку спрощеного ССН, електростатичний внесок від асиметричної в розмірах іонної моделі апроксимується відповідним внеском від симетричної моделі з діаметром іонів σ_{+-} . Отже, K^{γ} є відношенням добутку коефіцієнтів активності вільних іонів діаметру σ_{+-} до коефіцієнта активності іонної пари: $K^{\gamma} = (y'_{\pm})^2 / y'_0$. Беручи до уваги, що

$$\left(\frac{(y'_{\pm})^2}{y'_0} \right)^{hs} = g_{+-}^{hs}(\sigma_{+-}),$$

для K^{γ} отримуємо

$$K^{\gamma} = g_{+-}^{hs}(\sigma_{+-}) \exp \left[-b \frac{\Gamma^B \sigma_{+-} (2 + \Gamma^B \sigma_{+-})}{(1 + \Gamma^B \sigma_{+-})^2} \right], \quad (4.101)$$

де $b = 1/T^*$ і $g_{+-}^{hs}(\sigma_{+-})$ – це контактне значення радіальної функції розподілу між частинками рідини ТК з діаметрами σ_+ і σ_- . Контактне значення можна отримати, узагальнюючи результат, знайдений в роботі [252], на випадок двокомпонентного плин ТК у неупорядкованому пористому середовищі. Для цього слід

згадати, що згідно ТМЧ, контактне значення парної функції розподілу між масштабною частинкою нескінченно малого діаметра σ_s і частинкою іонного плинну сорту a в пористому середовищі можна представити наступним чином [77, 291]:

$$g_{as}^{hs}(\sigma_{as}^+) = \frac{1}{p_0^a(\sigma_s) - \sum_b \eta_b (1 + \sigma_s/\sigma_0)^3},$$

де $\sigma_{as} = (\sigma_a + \sigma_s)/2$, $p_0^a(\sigma_s)$ – це ймовірність знайти порожнину, створену масштабною частинкою в матриці у відсутності частинки плинну [75]. У випадку точкової масштабної частинки, $p_0^a(\sigma_s = 0)$ є величиною, яка не залежить від частинок плинну, оскільки вона є просто геометричною пористістю матриці ϕ_0 [77]. Для того, щоб вивести вираз для контактного значення парної функції розподілу $g_{as}^{hs}(\sigma_{as}^+)$ між двома частинками плинну сорту a і b , як це було зроблено нами в [252], припускаємо, що

$$g_{as}^{hs}(\sigma_{as}^+) = G_{as}^{(0)} + G_{as}^{(1)} \frac{\sigma_s}{\sigma_s + \sigma_a},$$

де коефіцієнти розкладу $G_{as}^{(0)}$ і $G_{as}^{(1)}$ отримуються з неперервності функцій $g_{as}^{hs}(\sigma_{as})$ і $\partial g_{as}^{hs}(\sigma_{as})/\partial \sigma_s$ при $\sigma_s = 0$. Для $\sigma_s = \sigma_a$, функція розподілу катіон-аніон має вигляд:

$$g_{+-}^{hs}(\sigma_{+-}) = \frac{1}{\phi_0 - \eta_i} + 3 \frac{\bar{\alpha} \eta_0 q_0 + \bar{\beta} \eta_i}{(\phi_0 - \eta_i)^2}. \quad (4.102)$$

В р-ні (4.102), ми ввели такі позначення

$$\bar{\alpha} = \frac{2\lambda\tau}{(1+\lambda)^2}, \quad \bar{\beta} = \frac{\lambda(1+\lambda^2)}{(1+\lambda)(1+\lambda^3)} \quad (4.103)$$

і $q_0 = 1$ для ТК матриці та $q_0 = \phi_0$ для ТКП матриці. Параметр екранування Γ^B обчислюється з рівняння [108, 131]

$$4 (\Gamma^B)^2 (1 + \Gamma^B \sigma_{+-})^3 = \kappa^2 (\alpha + \Gamma^B \sigma_{+-}). \quad (4.104)$$

Використовуючи рівняння (4.98), (4.100), (4.101) і (4.104), ми отримуємо такі вирази для P^{mal} і μ_i^{mal} :

$$\beta P^{mal} = -\frac{\rho_i}{2} (1 - \alpha) \left(1 + \rho_i \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_i} \right), \quad (4.105)$$

$$\beta\mu_i^{mal} = \ln \alpha - \frac{\rho_i}{2}(1 - \alpha) \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_i}, \quad (4.106)$$

де використано позначення

$$\rho_i \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_i} = \frac{\eta_i}{[1 - H_\pm]} \left\{ \frac{\partial \ln g_\pm^{hs}(\sigma_{+-})}{\partial \eta_i} - \frac{12}{(T^*)^2} \frac{(1 + \lambda)^3}{(1 + \lambda^3)} \frac{1}{F_\pm} \frac{[\alpha + \Gamma^B \sigma_{+-}(2 - \alpha)]}{(1 + \Gamma^B \sigma_{+-})^3 (2 - \alpha)} \right\} \quad (4.107)$$

$$H_\pm = \frac{12\eta_i}{(T^*)^2} \frac{(1 + \lambda)^3}{(1 + \lambda^3)} \frac{1}{F_\pm} \frac{1}{(1 + \Gamma^B \sigma_{+-})^3} \frac{\alpha(1 - \alpha)}{(2 - \alpha)}, \quad (4.108)$$

$$F_\pm = 8\Gamma^B \sigma_{+-} (1 + \Gamma^B \sigma_{+-})^3 + 12(\Gamma^B \sigma_{+-})^2 (1 + \Gamma^B \sigma_{+-})^2 - \kappa^2 \sigma_{+-}^2. \quad (4.109)$$

Враховуючи (4.99), отримуємо для P^{el} і μ_i^{el}

$$\beta P^{el} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi}, \quad \beta\mu_i^{el} = -\frac{1}{T^*} \frac{\Gamma \sigma_{+-}}{(1 + \Gamma \sigma_{+-})}. \quad (4.110)$$

В результаті, вирази для загального тиску P і для хімічного потенціалу μ_i можна представити у вигляді:

$$\beta P = \beta P^r + \beta P^{mal} + \beta P^{el}, \quad (4.111)$$

$$\beta\mu_i = \beta\mu_i^r + \beta\mu_i^{mal} + \beta\mu_i^{el}, \quad (4.112)$$

де βP^r і $\beta\mu_i^r$ даються р-нями (4.85)-(4.86) з врахуванням р-нь (4.87)-(4.92) і (4.93)-(4.96) (в залежності від типу матриці), βP^{mal} і $\beta\mu_i^{mal}$ є представлені в р-нях (4.105)-(4.106), (4.100)-(4.104), βP^{el} і $\beta\mu_i^{el}$ даються в (4.110). Ці рівняння будуть використані нижче для побудови фазових діаграм.

Результати і обговорення

Розглянемо іонний плин з асиметрією в розмірах ($\sigma_+/\sigma_- = 2$), що знаходиться в пористій матриці різної морфології, а саме в матрицях двох типів ТК і ТКП. Для обох типів матриць фіксується розмір матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma_-$, але змінюється пористість ϕ_0 . На Рис. 4.21 представлено ступінь дисоціації α в залежності

від загальної густини іонів ρ_i при різних значеннях пористості матриці і при двох співвідношень між розмірами іонів $\lambda = \sigma_+/\sigma_- = 1.0$ і 2.0 . Ці результати отримано шляхом чисельного розв'язку рівнянь (4.100)-(4.101) із використанням ітераційної процедури. Також, в межах цієї процедури отримано чисельний розв'язок р-ння (4.104) для Γ^B , використовуючи метод знаходження коренів поліному, за допомогою обчислення власних значень відповідних супровідних матриць. Отримана точність для α є в межах 10^{-15} . З рисунка видно, що залежність α від густини іонів є немонотонною. Починаючи з нуля при $\rho_i = 0$, ступінь дисоціації швидко зростає до максимального значення при густині більшій ніж 0.2 , а потім α повільно зменшується. В асиметричному випадку ($\lambda = 2.0$) максимальне значення α досягається при нижчих густинах плинину. Крім того, зменшення пористості матриці приводить до зменшення α у всій області ρ_i , що розглядається. В загальному, ступінь дисоціації α змінюється в залежності від густини плинину в інтервалі $0.0 - 0.11$. Слід зазначити, що на Рис. 4.21 представлено результати лише для іонних плиннів в матриці ТК, оскільки залежності, отримані для випадку матриці ТКП при тій же пористості, мало відрізняються. Отже, можна зробити висновок, що морфологія матриці не відіграє суттєвої ролі для ступеня дисоціації α у випадку асиметричного іонного плинину. Проте, це не означає, що морфологія матриці не впливає на термодинамічні величини. Очікується, що фазова поведінка іонного плинину у двох різних типах матриці може зазнавати суттєвих відмінностей, оскільки у вирази для тиску і хімічного потенціалу входять контактне значення $g_{+-}^{hs}(\sigma_{+-})$ і його похідна, а вони, в свою чергу, помітно залежать від морфології матриці.

Співіснування між газом і рідиною іонного плинину знаходиться з умови рівноваги:

$$\mu_i(\rho_i^v, T) = \mu_i(\rho_i^l, T), \quad P(\rho_i^v, T) = P(\rho_i^l, T), \quad (4.113)$$

де індекси “v” і “l” позначають, відповідно, газову і рідку фази. Система р-нь (4.113) розв'язувалася чисельно по відношенню до густин ρ_i^v і ρ_i^l при різних значеннях температури, використовуючи метод Ньютона-Рафсона. Тиск $P(\rho_i, T)$ і

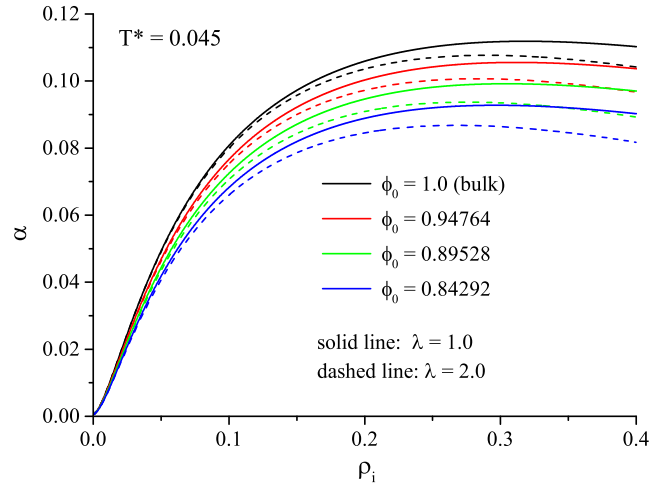


Рис. 4.21. Ступінь асоціації α як функція густини іонів при температурі $T^* = 0.045$ для іонного плинину зі співвідношенням розмірів іонів $\lambda = 1$ (суцільна крива) і $\lambda = 2$ (пунктирна крива) в матрицях ТК різної пористості, але при фіксованому розмірі матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma_-$. Безрозмірні одиниці для температури, T^* , і густини, ρ_i^* , даються р-ням (4.82).

хімічний потенціал $\mu_i(\rho_i, T)$ отримані з р-нь (4.111)-(4.112). Параметр екранування Γ^B і ступінь дисоціації α обчислювалися в такий же спосіб, як описано вище. Густини ρ_i^v і ρ_i^l були отримані з точністю 10^{-12} .

На Рис. 4.22(а) представлено фазові діаграми газ-рідина іонного плинину з коефіцієнтами розмірної асиметрії $\lambda = 1.0$ і 2.0 в матриці ТК різної пористості. Бачимо, що подібно до випадку, розглянутому у попередньому підрозділі, критична температура і критична густина понижуються, коли пористість матриці зменшується. Одночасно з цим, область фазового співіснування звужується. З іншого боку, видно, що асиметрія в розмірах суттєво підсилює ці ефекти. Крім того, відмінність між фазовими діаграмами симетричного та асиметричного іонних плиннів стає більш помітною при малих пористостях матриці. Слід також зазначити, що у випадку матриці типу ТКП, не представленому тут, ми отримали якісно подібні результати до результатів на Рис. 4.22(а). Проте, кількісні значення критичних параметрів іонних плиннів T_c^* і $\rho_{i,c}^*$ є дещо вищі, а область співіснування є ширшою для матриці ТКП, ніж у випадку матриці ТК такої ж пористості. Відповідні значення критичних параметрів представлено в Табл. 4.1.

Як вже було зазначено, присутність матриці знижує ступінь дисоціації іон-

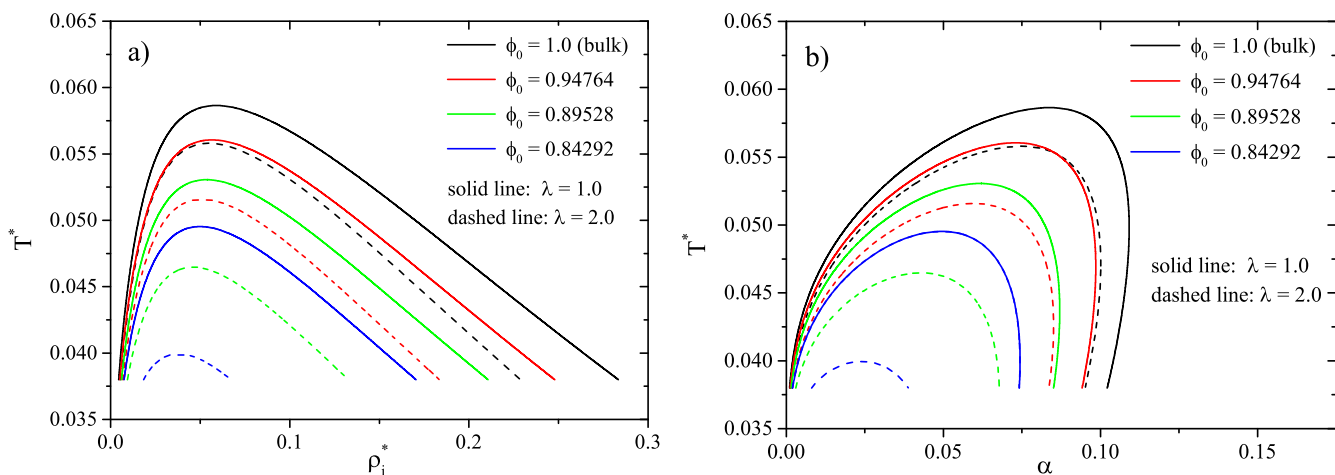


Рис. 4.22. Криві співіснування газ-рідини для іонного плин у матриці ТК в координатах $T^* - \rho_i^*$ (a) і $T^* - \alpha$ (b), отримані для тих же параметрів моделі. Розмір матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma_-$. Безрозмірні одиниці для температури, T^* , і густини, ρ_i^* , даються р-ням (4.82).

ного плин. Такий же вплив має і асиметрія в розмірах іонів. Для того, щоб проаналізувати поведінку ступеня дисоціації вздовж кривих співіснування, було також обчислено фазові діаграми в координатах $T^* - \alpha$, які є представлені на Рис. 4.22(b). З рисунка видно, що діаграми $T^* - \alpha$ в загальному відображають відповідні діаграми $T^* - \rho_i^*$, а саме, критична ступінь дисоціації α_c зменшується і область співіснування стає вужчою із зменшенням пористості матриці. Така ж поведінка спостерігається, якщо порівняти симетричний іонний плин з асиметричним в розмірах при однаковій пористості матриці. Проте, детальніший аналіз газової і рідинної гілок діаграм $T^* - \alpha$ дозволяє помітити деякі особливості, які не є такими очевидними. По-перше, видно, що ступінь дисоціації в рідині є вищий, ніж в газовій фазі. Це означає, що утворення пар протилежно заряджених іонів є більш переважаючим у газовій фазі. З іншого боку, іонне спарювання в газовій фазі послаблюється (дисоціація зростає) з підвищенням температури аж до критичної точки. В рідкій фазі ця залежність є немонотонною. З рисунка видно, що при низьких температурах дисоціація може зростати з температурою, але поблизу критичної точки спостерігається різке збільшення асоціації. Крім того, в рідкій фазі при значеннях пористості $\phi_0 = 0.89528$ і 0.84292 та для співвідношення іонних розмірів $\lambda = 2.0$ із підвищенням температури помічено лише збільшення

Табл. 4.1. Критичні параметри моновалентного ПМ плин у з $\lambda = 1$ і $\lambda = 2$ в матрицях ТК і ТКП різної пористості ϕ_0 і при фіксованому значенні матричних частинок. T_c^* і $\rho_{i,c}^*$ позначають, відповідно безрозмірну критичну температуру і безрозмірну критичну густину плин у, α_c – критична ступінь дисоціації. Результати для ПМ в об’ємі ($\phi_0 = 1$) даються для порівняння.

ϕ_0	Тип матриці	λ	T_c^*	$\rho_{i,c}^*$	α_c
1.0	—	1	0.0492 ^a	0.073 ^a	—
1.0	—	2	0.0475 ^a	0.070 ^a	—
1.0	—	1	0.0586	0.0589	0.0836
1.0	—	2	0.0558	0.0547	0.0746
0.9476	ТК	1	0.0561	0.0565	0.0730
0.9476	ТК	2	0.0516	0.0512	0.0597
0.8953	ТК	1	0.0531	0.0536	0.0617
0.8953	ТК	2	0.0465	0.0460	0.0430
0.8429	ТК	1	0.0495	0.0498	0.0494
0.8429	ТК	2	0.0399	0.0379	0.0240
0.9476	ТКП	1	0.0563	0.0567	0.0736
0.9476	ТКП	2	0.0519	0.0513	0.0605
0.8953	ТКП	1	0.0538	0.0542	0.0636
0.8953	ТКП	2	0.0477	0.0470	0.0461
0.8429	ТКП	1	0.0511	0.0514	0.0537
0.8429	ТКП	2	0.0430	0.0421	0.0319

^a Результати комп’ютерного моделювання взято з [118].

асоціації.

Всі критичні параметри T_c^* , $\rho_{i,c}^*$ і α_c , обчислені в нашому дослідженні, є підсумовані в Табл. 4.1. Окрім того, в таблиці також представлені, для порівняння, результати комп’ютерного моделювання, отримані в [118]. Як видно із порівняння, застосована в даному дослідженні теорія переоцінює значення критичної температури і недооцінює критичну густину. Проте, вона правильно відображає залежності, пов’язані із асиметрією в розмірах іонів. Ця ж залежність зберігається і у випадку іонного плин у в неупорядкованій матриці. Щоб краще зрозуміти вплив пористості, ми представили на Рис. 4.23 відповідні графіки для критичних параметрів як функцій пористості матриці. Залежності для трьох критичних параметрів є якісно подібними: вони є монотонними і зростають, починаючи з найнижчої

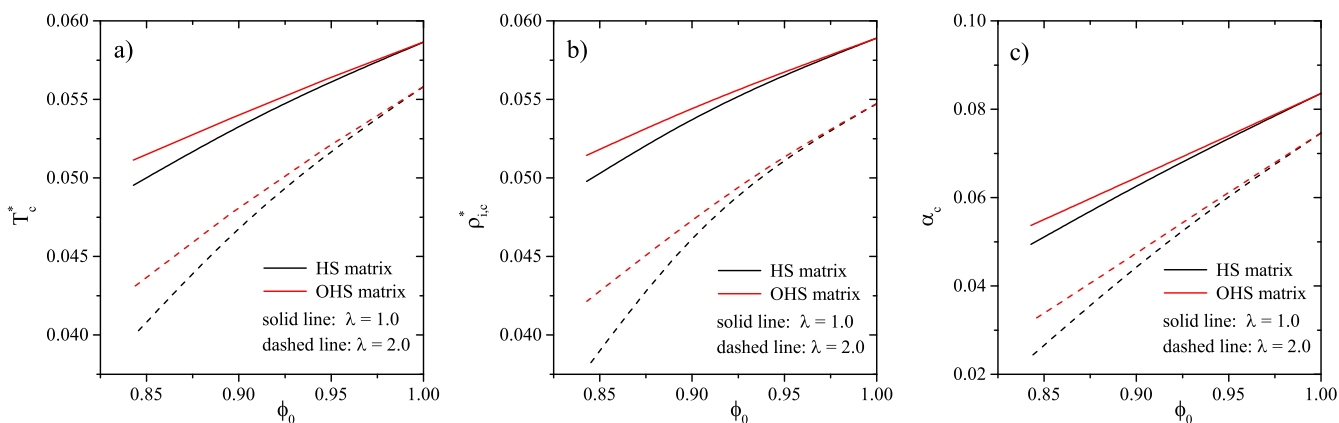


Рис. 4.23. Критична температура T_c^* (a), критична густина $\rho_{i,c}^*$ (b) і критичний ступінь дисоціації α_c (c) іонного плин у матрицях ТК і ТКП в залежності від пористості матриці ϕ_0 при співвідношенні іонних розмірів $\lambda = 1$ (суцільна лінія) і $\lambda = 2$ (пунктирна лінія) і при фіксованому розмірі матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma_-$. Безрозмірні одиниці для температури, T^* , і густини, ρ_i^* , даються р-ням (4.82).

пористості, що розглядається, аж до граничного значення $\phi_0 = 1.0$ (об'ємний випадок). З Рис. 4.23 чітко видно, що значення критичних параметрів T_c^* , $\rho_{i,c}^*$ і α_c іонного плин у матриці ТКП є вищі, ніж в матриці ТК при умові, що пористості обох матриць однакові. При цьому, ця різниця зростає зі зменшенням пористості. На кінець, порівняння симетричного іонного плин з асиметричним демонструє, що асиметрія в розмірах іонів веде до суттєвого зменшення T_c^* , $\rho_{i,c}^*$ і α_c і цей ефект посилюється також при низьких пористостях матриці.

4.6. Висновки

Сформульовано два незалежні теоретичні підходи до опису фазової рівноваги газ-рідини ПМ іонної рідини у неупорядкованій твердокульковій матриці, а саме: теорію, що використовує метод КЗ і теорію АССН. В той час як перший підхід дозволяє розвинути теорію збурень і врахувати кореляції вищих порядків, ніж гаусовий, другий підхід використовує ідею іонної асоціації і розглядає хімічну рівновагу між сортами. В обох запропонованих підходах СВ вибирається як рідини незаряджених ТК, у матриці, сформованій ТК, а опис термодинаміки СВ здійснюється, використовуючи узагальнення теорії масштабної частинки (ТМЧ). Обидві теорії, теорія КЗ і теорія АССН, дозволяють отримати термодинамічні

функції всієї системи і на цій основі обчислити фазові діаграми газ-рідина симетричної ($\lambda = 1, z = 1$) та асиметричної ($\lambda \neq 1, z \neq 1$) версій ПМ плин у неупорядкованих матрицях з різними характеристиками.

В рамках теорії, що використовує метод КЗ, досягнуто таких результатів для іонної модельної рідини у неупорядкованому пористому середовищі, сформованому матрицею рівноважних ТК:

- Для симетричної версії ПМ, а саме, плин ОПМ, отримано термодинамічні функції у НХФ і на цій основі обчислено та проаналізовано криві співіснування газ-рідина і параметри критичної точки для різних значень пористості матриці і різних співвідношень між розмірами іонів і матричних частинок. Для цієї ж моделі, у наближенні, що враховує потрібні і четвірні кореляції між іонами, отримано рівняння для спінодалі газ-рідина, на основі якого обчислено спінодальні криві, визначено відповідні критичної точки та проаналізовано їх поведінку від параметрів моделі. Обидва наближення коректно відображають основні ефекти пористого середовища на фазову діаграму газ-рідина, а саме, зі зменшенням пористості критична точка зсувається в напрямку нижчих густин плин і нижчих температур, а область співіснування звужується. При фіксованій пористості критична густина і критична температура збільшуються зі збільшенням розміру матричних частинок і прямують до значень плин ОПМ в об'ємі. При цьому, значення критичних температур, отримані у вищому наближенні, є нижчими, а критичні густини є вищими, ніж відповідні критичні параметри, отримані в НХФ.
- Для ПМ плин з асиметрією в розмірах і зарядах іонів отримано явний вираз для хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку, який враховує потрібні кореляції між іонами. На основі цього виразу обчислено криві співіснування газ-рідина і критичні параметри для моновалентного ПМ плин з асиметрією в розмірах іонів і ПМ плин з асиметрією в розмірах і валентностях ($z = 2$) іонів. Досліджено їх поведінку в залежності від пористості матриці і для різних співвідношень між розмірами іонів і матричних частинок.

- Отримані результати демонструють поведінку критичних параметрів, яка є спільною для зарядо-симетричного та зарядо-асиметричного випадків: (ii) обидва критичні параметри є нижчими, коли пористість зменшується; (ii) при фіксованій пористості, обидва критичні параметри є більшими у випадку матриці, сформованій великими частинками, ніж малими частинками; (iii) збільшення λ веде до пониження критичної температури і критичної густини. Незважаючи на спільні риси, знайдено особливості в поведінці критичних параметрів зарядо-асиметричної іонної рідини в матриці, зокрема, для $z = 2$ вплив присутності матриці є слабшим, ніж у зарядо-симетричному випадку.

На основі розробленого теоретичного формалізму, що поєднує АССН і теорію ТМЧ, досліджено фазову поведінку газ-рідина іонної рідини в матриці із різними параметрами та показано її вплив на парне зв'язування (асоціацію) між протилежно зарядженими іонами. При цьому, отримано наступні результати:

- Виведено аналітичні вирази для хімічного потенціалу та тиску ПМ іонної рідин в неупорядкованій пористій матриці;
- Запропонований підхід узагальнено на випадок двох типів морфологій неупорядкованого пористого середовища. А саме, перша модель матриці розглядалася як рівноважна система ТК, а друга – як хаотично розташовані в просторі ТК, що перетинаються.
- Розроблений теоретичний формалізм розвинуто для опису ПМ іонної рідини із розмірно асиметричними частинками протилежного заряду.
- Чисельно розраховано низку фазових діаграм газ-рідина іонної рідини в неупорядкованих матрицях із різними значеннями пористості, розмірів матричних частинок та двох типів морфології пористої структури. Досліджено вплив згаданих параметрів на критичні параметри фазового переходу. Показано, що зменшення пористості матриці приводить до звуження області співіснування, а також до пониження критичної температури та критичної густини. В свою чергу, збільшення розмірів матричних частинок при фіксованій пористості спричинює ріст цих критичних параметрів. При розгляді двох типів морфології ма-

триці, тобто рівноважної системи ТК і хаотично розташованих ТК, що перетинаються, спостережено, що в другому випадку критичні параметри іонної рідини вищі ніж в першому при однакових значеннях пористості та розмірів матричних частинок.

- Досліджено вплив пористої матриці на процес зв'язування (асоціації) іонів в пари в області фазового переходу та поза ним. Спостережено, що зменшення пористості матриці приводить до збільшення концентрації зв'язаних іонів, тобто до посилення асоціації. Крім того, показано, що ступінь дисоціації вздовж гілки кривої співіснування газової фази змінюється монотонно із температурою. З іншого боку, вздовж кривої співіснування рідинної фази ця залежність може проявляти немонотонний характер.
- Отримано фазові діаграми газ-рідина для іонної рідини із різними розмірами катіонів та аніонів, а також проаналізовано вплив розмірної асиметрії на критичні параметри. Показано, що збільшення асиметрії знижує критичну температуру і густину іонної рідини. При чому при менших значеннях пористості матриці, цей ефект посилюється. Разом з тим, концентрація зв'язаних іонів також суттєво зростає.

РОЗДІЛ 5

ПЛИН БІЛЯ ТВЕРДОЇ СТІНКИ: ТЕОРЕТИКО-ПОЛЬОВИЙ ПІДХІД ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

5.1. Вступ

Просторове обмеження у вигляді одної чи двох паралельних твердих стінок спричинює неоднорідність плин у напрямку перпендикулярному до площини цих стінок. Дослідження поведінки плинів та вплив просторового обмеження на структурні властивості плин у актуальне з точки зору багатьох прикладних застосувань, в тому числі у гетерогенному каталізі, при адсорбції газів у пористих середовищах, у розробці колоїдних наноструктурованих матеріалів тощо. Поведінка в таких системах визначається конкуренцією між зовнішнім потенціалом, індукованим поверхнею, та міжчастинковими взаємодіями, що спричинює поверхневі явища такі, як змочування, адсорбція, капілярна конденсація та ін. Колоїдні системи, до яких відносяться функціоналізовані полімерами наночастинки, макромоллекули, міцелярні системи, мікрогелі характеризуються м'якою відштовхувальною взаємодією між частинками. В залежності від природи частинок, між ними може виникати і пряма взаємодія типу ван-дер-ваальсівських сил, кулонівської, дипольної або магнітної взаємодії. Крім того, вони здатні також притягатися між собою за рахунок ефективних сил, що виникають опосередковано через присутність розчинника в системі (наприклад через сили збіднення – depletion forces). Врахування ефектів просторового обмеження є особливо важливим для орієнтаційно неоднорідних плинів типу рідких кристалів, які проявляють надзвичайну

чутливість до зовнішніх чинників. Зокрема, присутність просторового обмеження сильно впливає на орієнтаційну впорядкованість в рідкокристалічних фазах нематогенних плинів. Різноманітність явищ, що можуть виникати в колоїдних плинах в наслідок просторового обмеження, становить фундаментальну проблему, яка сьогодні активно вивчається дослідницькими групами, які розробляють теоретичні підходи та проводять комп'ютерне моделювання.

Одним із найбільш перспективних методів вивчення плинів, що знаходиться у просторовому обмеженні твердої стінки, є теоретико-польовий підхід, ідеї якого були закладені в роботах Бадіалі та його групи [167, 311–313] при вивченні систем із кулонівською взаємодією. Потім цей формалізм був розвинутий на випадок частинок із потенціалом Юкави в роботах [168, 314] та подвійним потенціалом Юкави [169]. Паралельно, теоретико-польовий підхід розроблявся для опису плинів із орієнтаційно-залежною взаємодією типу моделі Майєра-Заупе [160, 170, 315]. Проте, в згаданих роботах не проводилося порівняння із даними комп'ютерного моделювання, що не давало можливості оцінити точність результатів, які отримувалися в рамках запропонованих теорій.

Цей розділ присвячений застосуванню та розвитку теоретико-польового підходу для опису трьох моделей плинів, міжчастинкова взаємодія яких описується: (i) подвійним потенціалом Юкави (ПЮ), (ii) осцилюючим потенціалом Юкави (ОЮ) та (iii) потенціалом типу Майєра-Заупе (МЗ). Слід зауважити, що плин із потенціалом ОЮ біля твердої стінки розглядається вперше. Також, вперше, теоретико-польовий підхід було розвинуто для опису плинів із таким парним потенціалом. Отримані результати порівнювались із даними комп'ютерного моделювання, що виконувалося в даній роботі із використанням методу Монте-Карло [255]. Раніше дослідження методами комп'ютерного моделювання не проводилися для жодної із згаданих моделей. Мета дослідження полягає у перевірці точності теоретико-польового підходу у різних наближеннях при описі структурних властивостей плинів ПЮ, ОЮ та МЗ в об'ємі та біля твердої стінки, покращенню цього підходу та виявленню нових явищ. Поєднання у цій роботі теорії та комп'ютерного моделювання дозволило виявити недоліки теоретико-польового

підходу та поправити його оригінальне формулювання для розглянутих плинів. Проведені нові розрахунки вказують на явища, які не спостерігалися у попередніх дослідженнях.

Результати дослідження, представлені у цьому розділі, були опубліковані в статтях [316–318].

5.2. Плин із подвійним потенціалом Юкави

У цій частині розділу методом теорії поля досліджується ізотропний плин із притягальним і відштовхувальним потенціалами Юкави (див. р-ня (1.7)), відомий також як подвійний потенціал Юкави (ПЮ). Дослідження, які проводилися раніше, якщо розглядали комбінацію потенціалів Юкави для опису міжчастинкової взаємодії, то, як правило, доповнювали її жорстким короткодійним відштовхуванням типу твердого кору. У нашому випадку, відштовхування моделюється доволі таки м'яким потенціалом Юкави, що, в свою чергу, спричинює ефекти, які в юкавівських плинах із твердим кором не спостерігаються. Крім того, ми вивчаємо плин із потенціалом ПЮ як в об'ємі, так і в просторовому обмеженні біля твердої стінки.

Дане дослідження ґрунтується на теорії, яка вперше була викладена в роботі [169]. Значна частина теорії та формули, що використовуються в цьому розділі, представлені в оглядовій частині дисертації в підрозділі 1.5.1.

Для зручності перепишемо потенціал ПЮ у безрозмірних одиницях:

$$v(r^*) = \frac{\omega}{r^*} \exp(-\tau r^*) - \frac{1}{r^*} \exp(-r^*) \quad (5.1)$$

Тоді, властивості досліджуваної системи можна задати чотирма параметрами, де $\rho^* = \rho_b/\alpha_2^3$ – це густина, $T^* = -1/(\beta A_2 \alpha_2)$ – температура, $\omega = A_1/|A_2|$ та $\tau = \alpha_1/\alpha_2$ – параметри парного потенціалу (5.1). Останні два параметри пов'язані з формою міжчастинкової взаємодії. Нижче наведено три типи міжчастинкової взаємодії при $\omega = 3, \tau = 1.498$; $\omega = 2, \tau = 1.35$; $\omega = 2.5, \tau = 1.355$. Форму відповідних взаємодій представлено на Рис. 5.1.

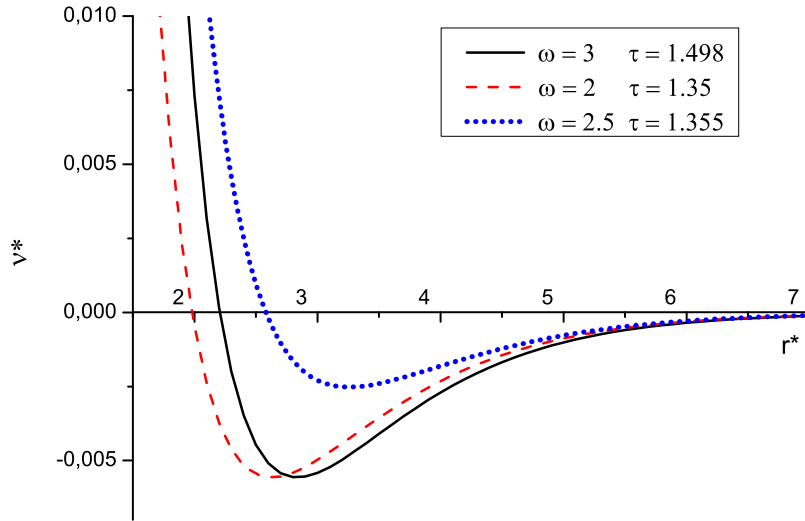


Рис. 5.1. Потенціал міжчастинкової взаємодії (1.7) для різних значень ω та τ .

При описі термодинамічних і структурних властивостей плинку із потенціалом ПЮ можна окремо виділити внески від наближення середнього поля (НСП) та флуктуаційний внесок. Нами показано, що в об'ємному випадку даний підхід призводить до неправильного опису парної функції розподілу (ПФР) на малих міжчастинкових відстанях. Це в свою чергу призводить до некоректної поведінки профілю густини та коефіцієнту адсорбції на малих відстанях до поверхні. Для покращення ПФР в об'ємі, застосовується експоненційне наближення, яке дає правильні результати на малих відстанях і збігається з попередніми результатами на великих відстанях. За допомогою цього наближення та контактної теореми розраховується об'ємний тиск і покращується опис профілю густини на малих відстанях. Якість отриманих результатів контролюється порівнянням із даними комп'ютерного моделювання.

5.2.1. Парна кореляційна функція в об'ємі

Парну кореляційну функцію у гаусовому наближенні можна представити у вигляді

$$g^b(r) = 1 + h_+^b(r), \quad (5.2)$$

де $h_+^b(r)$ задане виразом (1.34). Однак, на малих відстанях $h_+^b(r)$ має кулонівську форму і $h_+^b(r) \rightarrow -\infty$ при $r \rightarrow 0$. Щоб уникнути цієї нефізичної поведінки, використаємо експоненційну форму

$$g^b(r) = \exp[h_+^b(r)] \quad (5.3)$$

замість форми (5.2).

На Рис. 5.2 представлено поведінку ПКФ при різних температурах для моделі з $\omega = 2, \tau = 1.35$. Надалі позначення “МС” відповідатиме результатам комп’ютерного моделювання методом Монте-Карло (МК), “Ехр” – наближенню (5.3) і “RDF” – наближенню (5.2). Як бачимо, експоненційна форма забезпечує правильну поведінку $g^b(r)$ на малих відстанях і дуже добре відтворює результати, задані виразом (5.2) на великих відстанях. Отримані результати також добре узгоджуються з даними комп’ютерного моделювання.

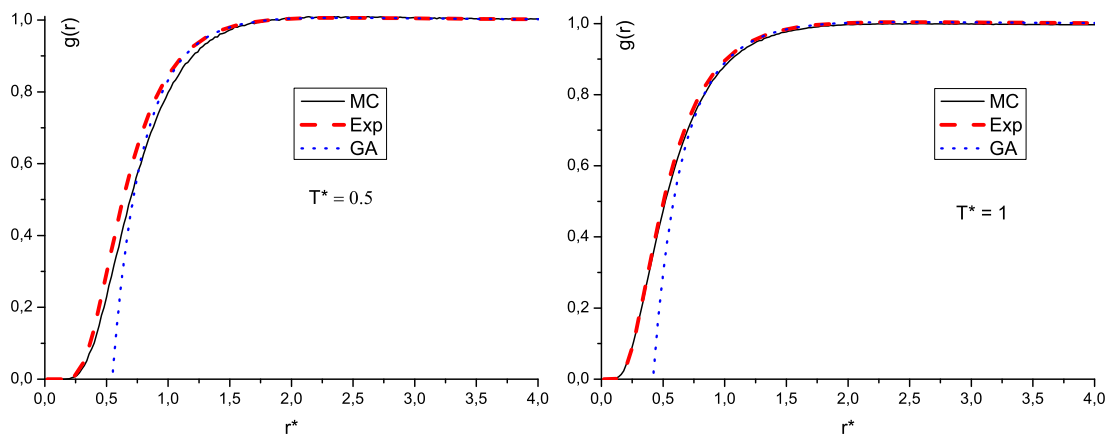


Рис. 5.2. Порівняння теоретичних наближень для радіальної функції розподілу з даними комп’ютерного моделювання (МС) при різних температурах.

Поведінка $g^b(r)$ при різних температурах та густинах зображена на Рис. 5.3. Як бачимо, зі зменшенням температури перший пік $g^b(r)$ збільшується і зміщується до менших відстаней. При фіксованій T^* зі збільшенням густини плин у перший пік $g^b(r)$ зменшується і зміщується до менших відстаней. Така поведінка $g^b(r)$ є наслідком м’якості досліджуваної моделі. Зазначимо також, що зі зменшенням температури дані теорії та комп’ютерного моделювання узгоджуються

гірше. Висота першого піку у результатах комп'ютерного моделювання зростає швидше ніж в теорії.

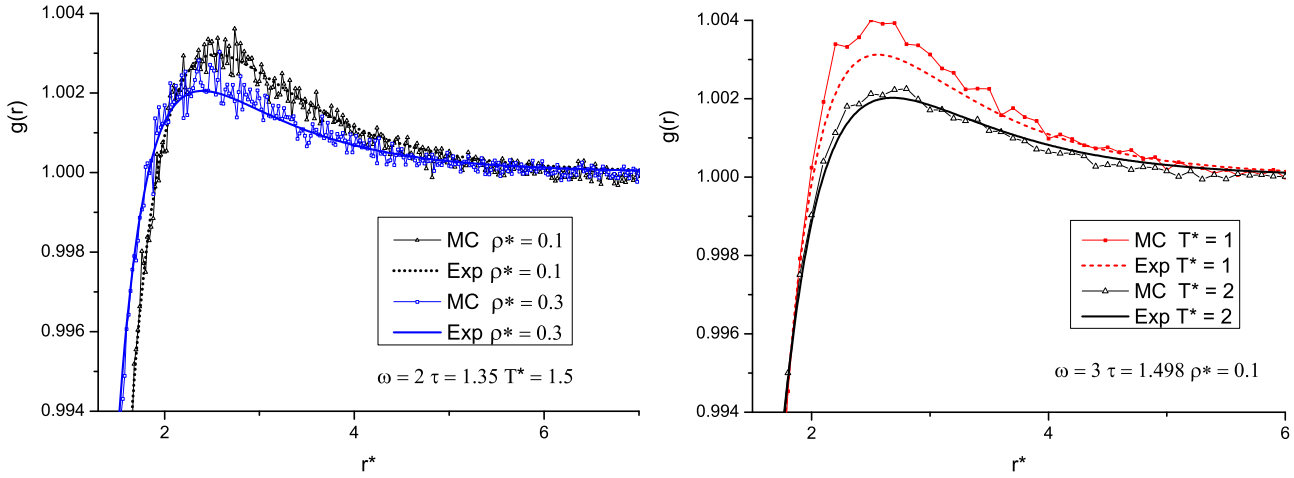


Рис. 5.3. Порівняння теоретичних наближень для радіальної функції розподілу з даними комп'ютерного моделювання (МС) при різних густинах (ліворуч) та різних температурах (праворуч) .

5.2.2. Профіль густини

Як було зазначено вище, профіль густини (ПГ) $\rho(z)$ можна представити у вигляді суми двох доданків. Перший відповідає наближенню середнього поля (МФА) і його можна отримати з чисельного розв'язку інтегро-диференціального рівняння (1.20). З Рис. 5.4 видно, що чисельний розв'язок цього рівняння дуже добре інтерполюється лінійним наближенням (1.21), але крім області низьких температур. Гаусовий доданок $\rho^{fluct}(z)$, який отриманий із неоднорідного інтегрального рівняння Орнштейна-Церніке із крайовою умовою Рімана, хоч і задовольняє умови контактної теореми, призводить до сильного перебільшення ролі флуктуацій. Зокрема, він дає непередбачений на комп'ютерному експерименті максимум ПГ і сильно занижене контактне значення ПГ. Це обумовлено заниженим значенням тиску, розрахованого згідно рівняння, що відповідає наближенню (5.2). Більш коректне значення тиску відповідало б наближенню (5.3). Його можна розрахувати [139] з рівняння

$$\frac{\beta P}{\rho_b} = 1 - \frac{2}{3}\pi\beta \int_0^\infty \frac{\partial v(r)}{\partial r} g^b(r) r^3 dr. \quad (5.4)$$

Використовуючи розраховане таким чином значення тиску і користуючись контактною теоремою для ПГ, нами було підправлено ПГ на малих відстанях починаючи з точки z_0 , що відповідає точці перегину ПГ, отриманого в наближенні (1.39). Таким чином покладемо

$$\rho(z) = \rho(0) + az + bz^2 + cz^3, \quad z < z_0, \quad (5.5)$$

де $\rho(0)$ згідно контактної теореми визначається тиском, розрахованим з рівняння (5.4), а константи a , b , c визначаються значенням функції $\rho(z)$ та її першої і другої похідних в точці перегину $z = z_0$. При інтерполяції $\rho(z)$ на область $z < z_0$ виявилось, що більш коректним є узагальнення типу Паде-апроксиманти у формі

$$\rho(z) = \rho(0) / [1 + Az + Bz^2 + Cz^3] \quad z < z_0. \quad (5.6)$$

Така форма і була використана при розрахунку ПГ. Результати розрахунку ПГ для моделі з $\omega = 2$, $\tau = 1.35$ при густині $\rho^* = 0.1$ для різних температур представлені на Рис. 5.4. Тут і надалі позначення “MFA Linear” відповідатиме наближенню (1.21), позначення “GF” – внеску від гаусових флуктуацій, розрахованому згідно (1.39). Як видно з рисунка, результати розрахунку ПГ добре узгоджуються з даними комп’ютерного моделювання, отриманих методом Монте-Карло (МК).

На Рис. 5.5 представлено залежність ПГ від температури T^* і густини ρ^* для моделі з параметрами $\omega = 3$, $\tau = 1.498$. Як видно з рисунка, при пониженні температури контактне значення ПГ зростає, а величина мінімуму знижується. Як ми побачимо далі, це може приводити до нетривіальних температурних залежностей коефіцієнта адсорбції. Аналогічно, при фіксованій температурі і підвищенні густини контактне значення ПГ зростає, а величина мінімуму профілю знижується.

5.2.3. Коефіцієнт адсорбції

Коефіцієнт адсорбції (КА) визначається рівнянням (1.43) і характеризує надлишок густини поблизу поверхні відносно об’ємної області. Аналогічно, як і у випадку з ПГ, КА можна представити, як суму середньо-польової складової Γ_{MFA}

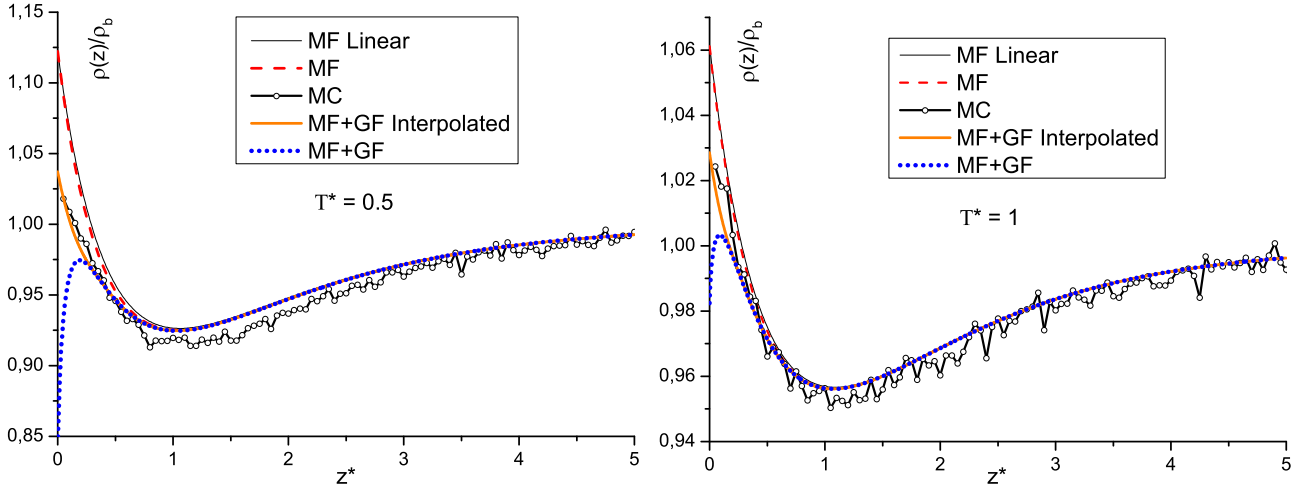


Рис. 5.4. Порівняння теоретичних наближень для профілю густини з даними комп'ютерного моделювання (МС, позначено точки) при різних температурах.

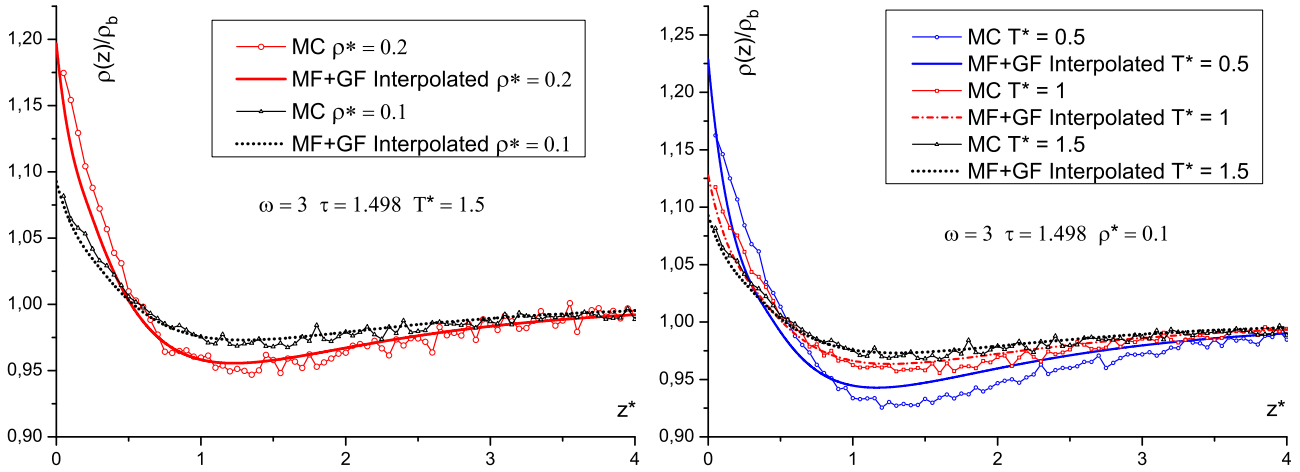


Рис. 5.5. Порівняння експоненційного наближення для профілю густини з даними комп'ютерного моделювання (МС, позначено точками) при різних густинах (ліворуч) та різних температурах (праворуч).

і флуктуаційної складової Γ_{fluct} . Як було зазначено в роботі [169], у лінеаризованому НСП внесок від Γ_{MFA} може бути додатнім або від'ємним, а внесок від Γ_{fluct} є від'ємним [168, 169] в рамках наближення (1.45).

Розглянемо випадок, коли внесок від Γ_{MFA} є додатнім. Як видно з Рис. 5.6, лінеаризоване НСП завищує внесок Γ_{MFA} і різниця між лінеаризованим та нелінеаризованим наближеннями зростає зі збільшенням густини або зменшенням температури. Флуктуаційний внесок Γ_{fluct} є від'ємним. Конкуренція між Γ_{MFA} і Γ_{fluct} зумовлює немонотонну залежність КА від температури при фіксованій гу-

стині і від густини при фіксованій температурі. З Рис. 5.6 видно, що роль флуктуаційної складової зростає при зменшенні температури і при збільшенні густини. В результаті, при певних значеннях температури ізотерма адсорбції як функція об'ємної густини поводить себе немонотонно. У праці [319] аналогічний результат було отримано для плинну твердих кульок із подвійним потенціалом Юкави в рамках теорії функціоналу густини та комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло.

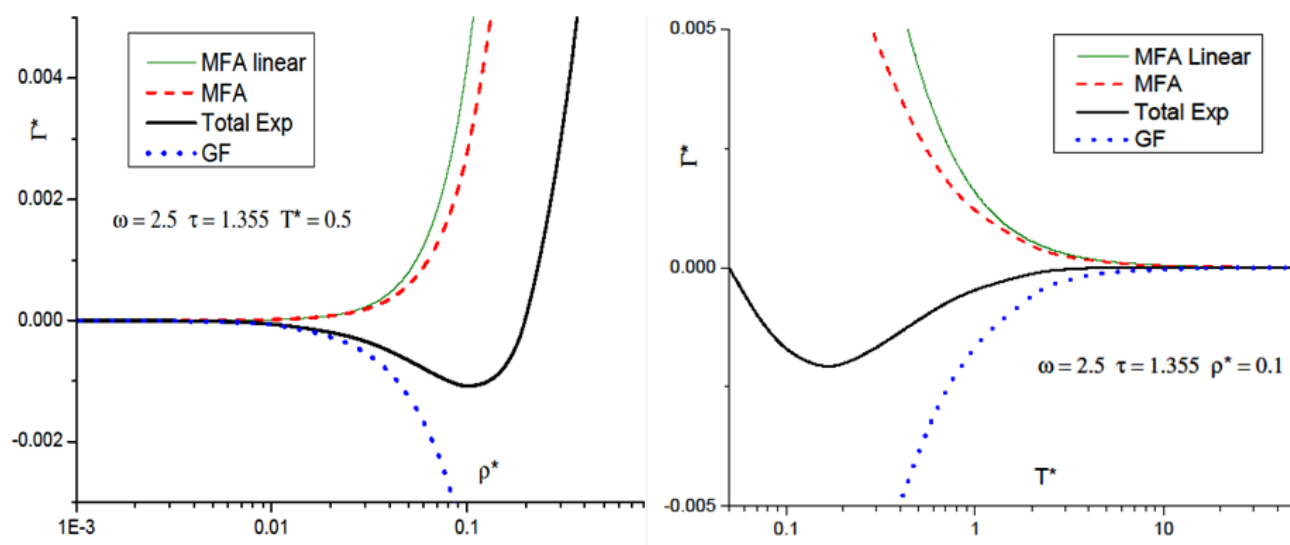


Рис. 5.6. Залежність безрозмірного коефіцієнту адсорбції $\Gamma^* = \Gamma/\alpha^2$ від густини (ліворуч) та температури (праворуч).

5.3. Плин із осцилюючим потенціалом взаємодії

Досліджено клас рідин, потенціал парної взаємодії яких має осцилюючу природу. Такого роду взаємодія є ефективною і виникає в колоїдних системах за рахунок збіднювальних сил (depletion forces), що спричиняються наявністю в системі розчинника, розміри молекул якого є суттєво меншими ніж розміри колоїдних частинок. Для врахування такого роду парного потенціалу запропоновано формалізм в рамках теоретико-польового підходу [168, 316]. З метою перевірки точності теоретичного опису проведено комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло [232]. Розглянуто декілька наближень для опису плинну із осцилюючим потенціалом та проведено відповідний аналіз. Отримано парні кореляційні

функції розподілу такого плин у об'ємній фазі та поблизу твердої стінки. Також виконано теоретичні розрахунки для коефіцієнту адсорбції плин на твердій стінці у вигляді його залежності від температури та густини. Зауважено якісно відмінну поведінку отриманих залежностей при різному виборі запропонованих наближень.

5.3.1. Модель

Нами розглянуто ізотропний плин обмежений твердою поверхнею (або двома поверхнями), міжчастинкова взаємодія якого описується експоненційно затухаючим осцилюючим потенціалом

$$\nu(r_{12}) = \frac{\varepsilon}{r_{12}} \exp(-\alpha_x r_{12}) \cos(\alpha_y r_{12} + \phi), \quad (5.7)$$

де r_{12} позначає відстань між частинками 1 і 2, ε – амплітуда, α_x – обернений радіус затухання, $2\pi/\alpha_y$ – період, і ϕ – фаза осциляції. Слід зауважити, що цей потенціал є добутком звичайного потенціалу Юкави та періодичної функції (косинус), яка задає осциляції. Тому, тут і надалі представлений потенціал будемо називати потенціалом “осцилюючого Юкави” (ОЮ), а плин із такого роду міжчастинковою взаємодією – ОЮ плин.

Запропонований потенціал можна також представити як суму двох комплексно-спряжених потенціалів Юкави

$$\nu(r) = \nu_1(r) + \nu_2(r) = \frac{\varepsilon_1}{r} e^{-\alpha_1 r} + \frac{\varepsilon_2}{r} e^{-\alpha_2 r} \quad (5.8)$$

із комплексно-спряженими амплітудами $\varepsilon_{1,2}$ і комплексно-спряженими оберненими радіусами затухання $\alpha_{1,2}$.

Для подальших розрахунків в деяких випадках зручно користуватися комплексними величинами, а в інших випадках – дійсними. З огляду на це введемо наступну систему позначень: індекси “1” і “2” позначатимуть комплексні величини, при цьому “1” відповідатиме плюсу перед уявною частиною, а “2” – мінусу. Індекси “ x ” та “ y ” позначатимуть відповідно дійсну та уявну складові таких величин. Наприклад, обернені радіуси затухання потенціалу (5.8) можна представити

у вигляді $\alpha_1 = \alpha_x + i\alpha_y$ і $\alpha_2 = \alpha_x - i\alpha_y$. Аналогічно використовуватимемо великі літери з індексами x та y для позначення дійсних та уявних складових квадратів відповідних величин. У випадку обернених радіусів затухання, таким чином, можна записати $\alpha_1^2 = A_x + iA_y$, $\alpha_2^2 = A_x - iA_y$, де $A_x = \alpha_x^2 - \alpha_y^2$, $A_y = 2\alpha_x\alpha_y$.

5.3.2. Наближення середнього поля

Наближення середнього поля відповідає умові (5.10), яка для досліджуваної моделі приводить до рівняння

$$\ln \frac{\rho(r_1)}{\rho_b} + V_1(r_1) + V_2(r_1) = \lambda, \quad (5.9)$$

де потенціали $V_j(r_1)$ означені як

$$V_j(r_1) = \beta \int \rho(r_2) \frac{\varepsilon_j}{r_{12}} \exp(-\alpha_j r_{12}) dr_2, \quad j = 1, 2. \quad (5.10)$$

Оскільки, потенціали $V_1(r_1)$ і $V_2(r_1)$ є комплексними, введемо також дійсні потенціали $V_+(r_1)$ і $V_-(r_1)$ такі, що

$$\begin{aligned} V_+(r_1) &= V_1(r_1) + V_2(r_1) = \beta \int \rho(r_2) \frac{\varepsilon}{r_{12}} \exp(-\alpha_x r_{12}) \cos(\alpha_y r_{12} + \varphi) dr_2, \\ V_-(r_1) &= i[V_1(r_1) - V_2(r_1)] = \beta \int \rho(r_2) \frac{\varepsilon}{r_{12}} \exp(-\alpha_x r_{12}) \sin(\alpha_y r_{12} + \varphi) dr_2. \end{aligned} \quad (5.11)$$

В об'ємній фазі ці потенціали мають значення

$$V_{+b} = \frac{2(A_x K_x + A_y K_y)}{A_x^2 + A_y^2}; \quad V_{-b} = \frac{2(A_y K_x - A_x K_y)}{A_x^2 + A_y^2}, \quad (5.12)$$

де $K_x = 2\pi\rho_b\beta\varepsilon \cos\phi$, $K_y = -2\pi\rho_b\beta\varepsilon \sin\phi$. Діючи градієнтом на рівняння (5.9) отримаємо рівність

$$\nabla\rho(r) = \rho(r) [E_1(r) + E_2(r)], \quad (5.13)$$

де ми означили еквіваленти електричного поля у вигляді

$$E_j(r_1) \equiv -\nabla V_j(r_1). \quad (5.14)$$

Виходячи з властивостей потенціалу Юкави можна записати наступні рівності

$$\begin{aligned}\Delta V_1(r) &= A_x V_1(r) + i A_y V_1(r) - (K_x + i K_y) \frac{\rho(r)}{\rho_b}, \\ \Delta V_2(r) &= A_x V_2(r) - i A_y V_2(r) - (K_x - i K_y) \frac{\rho(r)}{\rho_b},\end{aligned}\quad (5.15)$$

де $\Delta = \nabla^2$ – оператор Лапласа. Підстановка виразів для $\rho(r)$ з рівнянь (5.15) у правий бік р-ня (5.13) і врахування трансляційної інваріантності у паралельному до поверхні напрямі приводить до виразу

$$\begin{aligned}\frac{d}{dz} \left[\frac{\rho(z)}{\rho_b} - \frac{1}{4(K_x^2 + K_y^2)} \{ K_x (E_+^2(z) - E_-^2(z)) + 2K_y E_+(z) E_-(z) \right. \\ \left. + (A_x K_x + A_y K_y) (V_+^2(z) - V_-^2(z)) - 2(A_x K_y - A_y K_x) V_+(z) V_-(z) \} \right] = 0,\end{aligned}\quad (5.16)$$

де z позначає відстань між частинкою і поверхнею.

5.3.3. Контактна теорема

В об'ємній фазі маємо $\rho(z) \rightarrow \rho_b$, $E_j(z) \rightarrow 0$, $V_j(z) \rightarrow V_{jb}$. З рівняння (5.16) випливає, що вираз у квадратних дужках є константою. В об'ємній фазі значення цього інваріанту складає $1 + (K_x A_x + K_y A_y) / (A_x^2 + A_y^2)$ і відповідає тиску $\beta P / \rho_b$ в рамках НСП:

$$\beta P = \rho_b \left(1 + \frac{K_x A_x + K_y A_y}{A_x^2 + A_y^2} \right). \quad (5.17)$$

За межами системи, де $\rho(z) = 0$, існує ще один інваріант, який відповідає виразу у фігурних дужках в рівнянні (5.16). Його значення рівне нулеві далеко від поверхні і, відповідно, також на самій поверхні. Враховуючи неперервність потенціалів та їхніх похідних (див. р-ня (5.15)), бачимо, що його значення рівне нулеві також відразу всередині системи при $z = 0_+$, тобто

$$\begin{aligned}\frac{\rho(0_+)}{\rho_b} - \frac{1}{4(K_x^2 + K_y^2)} \{ K_x (E_+^2(0_+) - E_-^2(0_+)) + 2K_y E_+(0_+) E_-(0_+) \\ + (A_x K_x + A_y K_y) (V_+^2(0_+) - V_-^2(0_+)) \\ - 2(A_x K_y - A_y K_x) V_+(0_+) V_-(0_+) \} = \frac{\rho(0_+)}{\rho_b}.\end{aligned}\quad (5.18)$$

Оскільки, цей вираз є сталим, він доводить дійсність, так званої, контактної теореми (КТ)

$$\rho(0_+) = \beta P. \quad (5.19)$$

5.3.4. Профілі густини

Рівняння (5.13)-(5.15) утворюють систему п'яти диференціальних рівнянь з невідомими функціями $\rho(z)$, $E_+(z)$, $E_-(z)$, $V_+(z)$, $V_-(z)$:

$$\frac{\partial \rho(z)}{\partial z} = \rho(z) E_+(z), \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial V_{\pm}(z)}{\partial z} = -E_{\pm}(z), \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial E_+(z)}{\partial z} = -A_x V_+(z) - A_y V_-(z) + 2K_x \frac{\rho(z)}{\rho_b}, \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial E_-(z)}{\partial z} = -A_x V_-(z) + A_y V_+(z) - 2K_y \frac{\rho(z)}{\rho_b} \quad (5.23)$$

Рівняння (5.20)-(5.23) нами розв'язано чисельно. З р-ня (5.9), поклавши $\lambda = V_{+b}$, отримаємо

$$\rho(z) = \rho_b \exp(-V_+(z) + V_{+b}). \quad (5.24)$$

Як показано в роботі [316], р-ня (5.24) можна розв'язати аналітично у лінеаризованому наближенні, використовуючи контактну теорему в якості граничної умови. У цьому наближенні функція $\rho(z)$ з правого боку р-ня (5.20) замінюється на ρ_b . В результаті, замість системи рівнянь (5.20)-(5.23) отримаємо лінеаризовану систему, яка зводиться до системи двох рівнянь, яку можна записати у матричному вигляді

$$E''(z) = H E(z), \quad (5.25)$$

де

$$E = \begin{pmatrix} E_+(z) \\ E_-(z) \end{pmatrix}; \quad E''(z) = \frac{d^2}{dz^2} E(z); \quad H = \begin{pmatrix} 2K_x + A_x & A_y \\ -2K_y - A_y & A_x \end{pmatrix}. \quad (5.26)$$

Запишемо матрицю H наступним чином

$$H = P D P^{-1}, \quad (5.27)$$

де $D = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 \end{pmatrix}$ – діагональна матриця із власними значеннями

$$\lambda_{1,2}^2 = K_x + A_x \pm \sqrt{K_x^2 - A_y^2 - 2A_y K_y} \quad (5.28)$$

а матриця P рівна

$$P = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda_1^2 - A_x}{2K_y + A_y} & 1 \\ 1 & -\frac{2K_y + A_y}{\lambda_2^2 - A_x} \end{pmatrix}. \quad (5.29)$$

Надалі обмежимося випадком, коли власні значення (5.28) є комплексно-спряженими, що відповідає умові $2A_y K_y > K_x^2 - A_y^2$. Тоді власні значення λ_j^2 і їхні корені λ_j можна записати наступним чином

$$\lambda_{1,2}^2 = \Lambda_x \pm i\Lambda_y; \quad \lambda_{1,2} = \lambda_x \pm i\lambda_y, \quad (5.30)$$

де $\Lambda_x = K_x + A_x$; $\Lambda_y = (-K_x^2 + 2A_y K_y + A_y^2)^{1/2}$;

$$\begin{aligned} \lambda_x &= \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2} + \Lambda_x \right)^{\frac{1}{2}}; \\ \lambda_y &= \frac{1}{2i}(\lambda_1 - \lambda_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2} - \Lambda_x \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Розв'язок системи (5.25) приводить до наступного результату для профілю густини

$$\begin{aligned} \frac{\rho^{MF}(z)}{\rho_b} &= 1 + \frac{\text{sign}(Q_y) (Q_x^2 + Q_y^2)^{1/2} \exp[-\lambda_x z]}{2(A_x^2 + A_y^2)\Lambda_y} \cos \left(\lambda_y z + \arctan \frac{Q_x}{Q_y} \right) \\ &= 1 + \frac{\exp[-\lambda_x z]}{2(A_x^2 + A_y^2)\Lambda_y} [Q_y \cos(\lambda_y z) - Q_x \sin(\lambda_y z)], \end{aligned} \quad (5.32)$$

де $Q_x = \Lambda_x(\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + A_x^2 + A_y^2) - 2(\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2)A_x$; $Q_y = \Lambda_y(\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 - A_x^2 - A_y^2)$.

З рівнянь (5.32) випливає, що параметри λ_x і λ_y характеризують екранування відповідно затухаючої та осцилюючої складових міжчастинкової взаємодії. Звернемо увагу на особливий випадок коли параметр $\Lambda_y \rightarrow 0$. У такому режимі, залежно від знаку параметра Λ_x , спостерігаються два різні типи поведінки профілю. При $\Lambda_x < 0$ маємо, що $\lambda_x \rightarrow 0$ і частота осциляцій λ_y прямує до мінімального значення. Це означає, що ефект затухання є дуже слабким, а осциляції стають далекосяжними і з великою амплітудою. З іншого боку, при $\Lambda_x > 0$ р-ня (5.32) набуває форми

$\frac{\rho(z)}{\rho_b} = 1 + \frac{(K_x^2 + 2A_x K_x - A_y^2)}{2(A_x^2 + A_y^2)} \exp(-z\sqrt{K_x + A_x})$. У цьому випадку осциляції стають незначними і профіль густини експоненційно затухає.

5.3.5. Ефекти флуктуацій і кореляцій

У даному параграфі проводиться дослідження досліджуваної системи за межами наближення середнього поля шляхом врахування квадратичних флуктуацій поля густини. З цією метою теоретико-польовий гамільтоніан розвинуто у функціональний ряд Тейлора навколо середньо-польової густини, поклавши $\rho(r) = \rho^{MF}(r) + \delta\rho(r)$. Викладена надалі теорія базується на обмеженні такого ряду квадратичним доданком. Деталі відповідних розрахунків наведено в роботах [168, 314, 316], нижче ж ми подаємо основні результати дослідження.

Кореляційна функція

Знаходження парної кореляційної функції (ПКФ) $h(r_1, r_2)$ зводиться до розв'язку інтегрального рівняння типу згортки (див. роботи [314, 316]) із граничною умовою Рімана [171]. З розв'язку цього рівняння отримано наступний аналітичний вираз для Фур'є-образу $h_+(K, \mu_1, \mu_2)$ ПКФ:

$$h_+(K, \mu_1, \mu_2) = -\frac{2 [K_x \mu_2^2 + A_x(K) K_x + A_y K_y]}{\rho_b \prod_{j=1}^2 [\mu_2 - i\alpha_j(K)][\mu_2 + i\lambda_j(K)]} \times \left(\prod_{j=1}^2 \frac{\mu_1 + i\alpha_j(K)}{\mu_1 + i\lambda_j(K)} \right) \delta_+(\mu_1 + \mu_2), \quad (5.33)$$

де μ, K – складові хвильового вектора k відповідно у перпендикулярному і паралельному до поверхні напрямках, $\delta_+(\mu_1 + \mu_2)$ – одностороння дельта-функція Дірака, $\lambda_{1,2}$ задано виразами (5.28), і

$$\alpha_{1,2}(K) = \alpha_x(K) \pm i\alpha_y(K); \quad \lambda_{1,2}(K) = \lambda_x(K) \pm i\lambda_y(K); \quad (5.34)$$

$$\alpha_x(K) = \frac{1}{2} (\alpha_1(K) + \alpha_2(K)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(A_x + K^2)^2 + A_y^2} + A_x + K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.35)$$

$$\alpha_y(K) = \frac{1}{2i} (\alpha_1(K) - \alpha_2(K)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(A_x + K^2)^2 + A_y^2} - A_x - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.36)$$

$$\lambda_x(K) = \frac{1}{2}(\lambda_1(K) + \lambda_2(K)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\Lambda_x + K^2)^2 + \Lambda_y^2} + \Lambda_x + K^2 \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (5.37)$$

$$\lambda_y(K) = \frac{1}{2i}(\lambda_1(K) - \lambda_2(K)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\Lambda_x + K^2)^2 + \Lambda_y^2} - \Lambda_x - K^2 \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (5.38)$$

$$A_x(K) = A_x + K^2; \quad \Lambda_x(K) = \Lambda_x + K^2. \quad (5.39)$$

За допомогою зворотнього Фур'є-перетворення виразу (5.33) отримано вираз для ПКФ у r -просторі. Цей вираз містить два доданки, які відповідають просторово однорідній об'ємній складовій $h_+^b(r_{12})$ і неоднорідній поверхневій складовій $h_+^{inh}(r_{12}, z_1 z_2)$:

$$h_+(r_{12}, z_1, z_2) = h_+^b(r_{12}) + h_+^{inh}(R_{12}, z_1 z_2). \quad (5.40)$$

Об'ємна складова рівна

$$h_+^b(r_{12}) = \frac{e^{-\lambda_x r_{12}}}{2\pi \rho_b r_{12}} \left[-K_x \cos(\lambda_y r_{12}) + \frac{[K_x^2 - A_y K_y]}{\Lambda_y} \sin(\lambda_y r_{12}) \right], \quad (5.41)$$

а поверхнева частина рівна

$$\begin{aligned} h_+^{inh}(R_{12}, z_1 z_2) = & \frac{1}{4\pi \rho_b} \int_0^\infty \frac{K J_0(K R_{12}) dK e^{-\lambda_x(K)(z_1+z_2)}}{\lambda_y^2(K) D(K)} \\ & \times \left\{ \frac{N_1 \cos[\lambda_y(K)(z_1 - z_2)]}{\lambda_x(K)} - \frac{N_2 \sin[\lambda_y(K)(z_1 - z_2)]}{\lambda_x(K)} \right. \\ & \left. + \frac{N_3(K) \cos[\lambda_y(K)(z_1 + z_2)]}{\|\lambda_1^2(K)\|} + \frac{N_4(K) \sin[\lambda_y(K)(z_1 + z_2)]}{\|\lambda_1^2(K)\|} \right\}, \quad (5.42) \end{aligned}$$

де $J_0(K R_{12}) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\phi e^{i K R_{12} \cos \phi}$ – функція Бесселя першого роду, а відповідні коефіцієнти у підінтегральній функції будуть

$$\begin{aligned} D(K) \equiv & (\|\lambda_1^2(K)\| + \|\alpha_1^2(K)\|)^2 + 4\alpha_x(K)\lambda_x(K) (\|\lambda_1^2(K)\| + \|\alpha_1^2(K)\|) \\ & + 2(\Lambda_x + K^2) \|\alpha_1^2(K)\| + 2(A_x + K^2) \|\lambda_1^2(K)\| \end{aligned} \quad (5.43)$$

$$N_1 \equiv [\Sigma_{A\kappa} - K_x \Lambda_x] [K_x^2 - \Lambda_y^2 + A_y^2] - 2K_x^2 \Lambda_y^2; \quad (5.44)$$

$$N_2 \equiv K_x \Lambda_y [K_x - \Lambda_y^2 + A_y^2 + 2(K_x \Lambda_x - \Sigma_{A\kappa})]; \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned} N_3(K) \equiv & D_0(K)(K_x \Lambda_x - \Sigma_{A\kappa}) + D_1(K) [K_x(\Lambda_x \lambda_x(K) + \Lambda_y \lambda_y(K)) - \Sigma_{A\kappa} \lambda_x(K)] \\ & + D_2(K) [K_x (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_x K^2) - \Sigma_{A\kappa} (\Lambda_x + K^2)]; \end{aligned} \quad (5.46)$$

$$N_4(K) \equiv D_0(K)K_x\Lambda_y + D_1(K)(K_x[\Lambda_y\lambda_x(K) - \Lambda_x\lambda_y(K)] + \Sigma_{A\kappa}\lambda_y(K)) \\ + D_2(K)(K_x\Lambda_yK^2 + \Lambda_y\Sigma_{A\kappa}); \quad (5.47)$$

$$\Sigma_{A\kappa} \equiv A_xK_x + A_yK_y; \quad (5.48)$$

$$D_0(K) \equiv 2\|\lambda_1^2(K)\|\alpha_x(K)(\|\lambda_1^2(K)\| - \|\alpha_1^2(K)\|); \quad (5.49)$$

$$D_1(K) \equiv (\|\lambda_1^2(K)\| - \|\alpha_1^2(K)\|)^2 + 2\|\alpha_1^2(K)\|(\Lambda_x + K^2) \\ - 2\|\lambda_1^2(K)\|(A_x + K^2); \quad (5.50)$$

$$D_2(K) \equiv 2\alpha_x(K)(\|\alpha_1^2(K)\| - \|\lambda_1^2(K)\|); \quad (5.51)$$

$$\lambda_1^2(K) = \lambda_1^2 + K^2 = \Lambda_x(K) + i\Lambda_y; \quad (5.52)$$

$$\|\lambda_1^2(K)\| = \lambda_1(K)\lambda_2(K) = \lambda_x^2(K) + \lambda_y^2(K) = \sqrt{(\Lambda_x + K^2)^2 + \Lambda_y^2}; \quad (5.53)$$

$$\|\alpha_1^2(K)\| = \alpha_x^2(K) + \alpha_y^2(K) = \sqrt{(A_x + K^2)^2 + A_y^2}. \quad (5.54)$$

Профіль густини і контактна теорема

У гаусовому наближенні профіль густини (ПГ) складається з середньопольового $\rho^{MF}(z)$ та флуктуаційного $\rho^{GF}(z)$ доданків

$$\rho(z) = \rho^{MF}(z) + \rho^{GF}(z). \quad (5.55)$$

У теорії поля флуктуаційний внесок у ПГ відповідає одночастинковій незвідній діаграмі [320, 321], і може бути знайдений із наступного співвідношення:

$$\frac{\rho^{GF}(z_1)}{\rho_b} = \frac{1}{2} [h_+(R, z_1, z_2) - h_+^b(R, z_1, z_2)] \Big|_{\substack{z_2 \rightarrow z_1 \\ R \rightarrow 0}} \quad (5.56)$$

$$= \int_0^\infty \frac{K dK e^{-2\lambda_x(K)z}}{8\pi\rho_b\lambda_y^2(K)D(K)} \\ \times \left\{ \frac{N_1}{\lambda_x(K)} + \frac{N_3(K) \cos[2\lambda_y(K)z]}{\|\lambda_1^2(K)\|} + \frac{N_4(K) \sin[2\lambda_y(K)z]}{\|\lambda_1^2(K)\|} \right\}, \quad (5.57)$$

де коефіцієнти підінтегральної функції задано рівняннями (5.43)-(5.51).

Як і середньо-польовий профіль, гаусовий доданок містить осцилюючу частину, яка характеризується частотою коливання $2\lambda_y(K)$, і експоненційно затухаючу частину, яка характеризується оберненим радіусом затухання $2\lambda_x(K)$. Для

СП профілю ці величини складали відповідно λ_y та λ_x , і залежно від знаку параметра Λ_x роль кожного ефекту була визначальною для особливого режиму з $\Lambda_y \rightarrow 0$. З рівнянь (5.37)-(5.38) видно, що аналогічна поведінка має місце і для гаусового доданку ПГ.

Поклавши $z = 0$ у виразі (5.56), після низки алгебраїчних спрощень, отримуємо наступне контактне значення густини

$$\rho^{GF}(0_+) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty K dK [2\alpha_x(K) - \lambda_x(K) - \frac{(A_x + K^2)^2 + A_y^2 + (\Lambda_x + K^2)^2 + \Lambda_y^2 + 2\|\lambda_1^2(K)\|(A_x + K^2)}{4\|\lambda_1^2(K)\|\lambda_x(K)}] . \quad (5.58)$$

Порівнюючи вираз (5.58) із виразом для об'ємного тиску, можна переконатися, що ці вирази еквівалентні. Таким чином, ми показали, що флуктуаційна частина ПГ задовільняє умові контактної теореми

$$\rho^{GF}(0_+) = \beta P^{GF}. \quad (5.59)$$

Коефіцієнт адсорбції

Для досліджуваної моделі розраховано коефіцієнт адсорбції (КА)

$$\Gamma = \int_0^\infty dz [\rho(z) - \rho_b] = \Gamma_{MF} + \Gamma_{GF} \quad (5.60)$$

відповідно до різних наближень середньо-польового профілю густини, які було представлено у попередніх параграфах. Зокрема, внесок від нелінійного СП розраховано чисельно, а від лінійного СП (5.32) маємо

$$\Gamma_{LMF} = \frac{\rho_b [Q_y \lambda_x - Q_x \lambda_y]}{2(\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^2 \Lambda_y \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + 2(A_x K_x + A_y K_y)}}, \quad (5.61)$$

де коефіцієнти Q_x і Q_y наведено у виразах (5.3.4). З рівності (5.58) виведено алгебраїчний вираз для флуктуаційного внеску у КА

$$\Gamma^{GF} = \frac{\lambda_x^2}{8\pi} + \frac{A_x}{16\pi} - \frac{\lambda_x \alpha_x}{4\pi} - \frac{(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + A_x)^2 + A_y^2}{64\pi \lambda_x^2} + \frac{\alpha_x (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \alpha_x^2 + \alpha_y^2)}{16\pi \lambda_x}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{(\Lambda_x - A_x)}{8\pi} \ln[4\lambda_x] + \frac{(\Lambda_x - A_x)}{16\pi} \ln \left[\frac{(\Lambda_x + \alpha_x^2 + \alpha_y^2 + 2\alpha_x\lambda_x)^2 + (\Lambda_y + 2\alpha_x\lambda_y)^2}{\lambda_x^2 + \lambda_y^2} \right] \\
& + \frac{(\Lambda_x - A_x)^2 - \Lambda_y^2 + A_y^2}{16\pi\Lambda_y} \left(\arctan \left[\frac{\Lambda_y + 2\alpha_x\lambda_y}{\Lambda_x + \alpha_x^2 + \alpha_y^2 + 2\alpha_x\lambda_x} \right] - \arctan \left[\frac{\lambda_y}{\lambda_x} \right] \right). \quad (5.62)
\end{aligned}$$

5.3.6. Обговорення результатів

Нами показано, що теоретико-польовий підхід дозволяє однаково отримати опис осцилюючого юкавівського (ОЮ) плинну як в просторі комплексних, так і в просторі дійсних величин. Проте, для числових розрахунків більш зручним є оперувати дійсними величинами. Тому, всі наші обчислення виконувалися із використанням виразів виведених у дійсному просторі, в якому парний потенціал взаємодії має форму потенціалу помноженого на косинус залежний від відстані між частинками (5.7). Цей потенціал у приведених одиницях має наступний вигляд:

$$u(r) = \frac{\omega}{r^*} \exp(-r^*) \cos(\tau r^* + \phi) \quad (5.63)$$

де ω , τ і ϕ – параметри потенціалу, які характеризують амплітуду потенціалу, частоту та фазу осциляцій відповідно. Таким чином, ми позбулися одного із параметрів (a_x), який відповідає за швидкість затухання потенціалу, встановивши його незмінним впродовж всього нашого дослідження. Кожен із решти трьох параметрів може якісно змінювати парну взаємодію між частинками в системі. Наприклад, частота осциляцій потенціалу ОЮ визначається параметром τ , а рівень амплітуди задається за допомогою ω . Параметр ϕ контролює фазу осциляцій і має суттєвий вплив на відштовхувальну складову потенціалу на малих відстанях. Загалом, нами розглянуто 4 набори параметрів потенціалу ОЮ (Таблиця 5.1). На Рис. 5.7 показано графіки цих потенціалів, що дозволяє отримати уявлення про якісні особливості кожного із них (Моделі М1-М4). Слід зауважити, що у нашому дослідженні продемонстровано результати лише для моделей М1 і М2, на прикладі яких найкращим чином видно застосовність та ефективність запропонованого теоретичного підходу, а також показано вплив частоти осциляції по-

Табл. 5.1. Модельні параметри взаємодії потенціалу ОЮ.

Model	ω	τ	ϕ	r_c^*
M1	0.35	π	0.0	5.5
M2	0.35	2π	$-\pi/2$	6.0
M3	1.47954	2π	$-\pi/2$	6.0
M4	5.83974	π	$-\pi/2$	12.0

тенціалу ОЮ на структурні характеристики досліджуваного плин у в об'ємі та в просторі обмеженого твердою стінкою. Крім теоретичних розрахунків, в даній

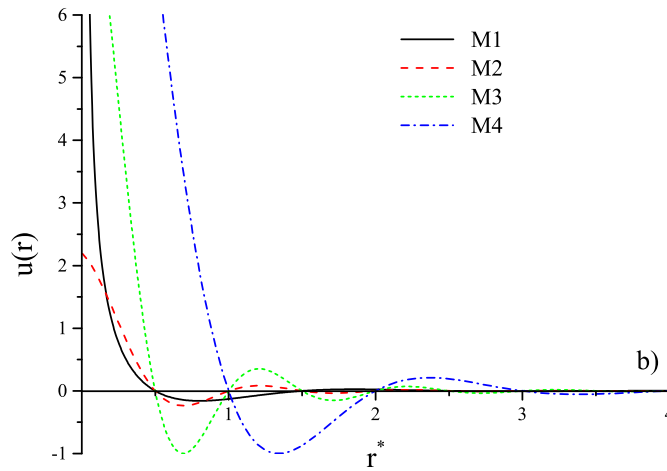


Рис. 5.7. Потенціал парної взаємодії ОЮ плин у із використанням різних параметрів.

роботі проведено комп'ютерне моделювання, що дозволяє перевірити точність різних наближень, які використовуються в нашій теорії. Комп'ютерні моделювання проводилися методом Монте-Карло у канонічному ансамблі. Розмір комірки моделювання у безрозмірних одиницях був вибраний $L_x = L_y = 12.0$ і $L_z = 18.0$. Враховуючи, що радіус обрізання потенціалу становив $r_c = 5.5$ в моделі M1 і $r_c = 6.0$ в моделі M2, цих розмірів повинно вистарчати, щоб граничні умови не мали суттєвого впливу на отримувані результати. Слід зауважити, що при вивченні плин у в об'ємі, граничні умови застосовувались у всіх трьох вимірах. А у випадку наявності просторового обмеження, у вигляді двох твердих стінок паралельних до площини XY, періодичні умови використовувались лише в напрямках осей X і Y. Густина плин у становила $\rho^* = 1.0$, що відповідало кількості частинок $N = 2592$. Розрахунки проводилися у два етапи: спочатку система врівноважувалася при за-

даній температурі, а потім набиралася статистика для необхідних характеристик. Безпосереднього з комп'ютерного моделювання отримувалися парні функції розподілу плин (в об'ємі) і профілі густини плин між двома твердими стінками. Необхідно сказати, що відстань між стінками $L_z = 18.0$ виявилась достатньо великою, щоб посередині комірки моделювання можна було спостерегти однорідну (об'ємну) фазу плин. Таким чином, отримані результати є еквівалентними до випадку плин, коли він обмежений стінкою лише з одного боку.

Оскільки, комп'ютерне моделювання проводились в канонічному ансамблі, не було змоги зафіксувати густину об'ємної фази в системі ρ_b . Натомість задавалась загальна густина частинок в системі як $\rho = N/V$, де $V = L_x \times L_y \times L_z$ – об'єм комірки моделювання. Густина об'ємної фази встановлювалась в системі самостійно в процесі її врівноваження. Звичайно, це неважливо, якщо система розглядається повністю в об'ємі, бо тоді $\rho_b \equiv \rho$. У випадку ж просторового обмеження, ρ_b стає дещо вищим ніж ρ . Для належного порівняння теорії із комп'ютерним моделюванням, в теоретичних розрахунках підставлялась саме те значення ρ_b , яке було отримано у тому комп'ютерному моделюванні, з якими проводиться порівняння.

Кореляційна функція в об'ємній фазі

Спершу розглянемо випадок об'ємного ОЮ плин при температурах $T^* = 1.5$ і $T^* = 2.0$ в рамках моделей М1 і М2. Використовуючи теоретико-польовий підхід розраховано парні кореляційні функції (ПКФ). У гаусовому наближенні ПКФ можна представити наступним чином

$$g(r) = 1 + h_+^b(r), \quad (5.64)$$

Однак, з виразу 5.45 для $h_+^b(r)$ впливає розбіжність цієї функції на малих відстанях: $h_+^b(r) \rightarrow -\infty$ при $r \rightarrow 0$. Для корекції такої нефізичної поведінки, замість виразу (5.64) використано експоненційну форму [103, 139]

$$g^{exp}(r) = \exp[h_+^b(r)]. \quad (5.65)$$

На Рис. 5.8 показано порівняння цих наближень із результатами комп'ютерного моделювання. Зауважено, що експоненціальне наближення $g^{exp}(r)$ чудово вирішує проблеми із розбіжністю та суттєво покращує результати. Отримані $g^{exp}(r)$ добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання практично на всіх відстанях r як для моделі M1, так і моделі M2 при обидвох температурах. На Рис. 5.8 також приведено парний потенціал у вигляді $u(r) + 1$, що дозволяє співставити осциляції ПКФ і самого потенціалу. Спостережено, що обидві залежності осцилюють синхронно в протифазах. Тобто осциляції потенціалу $u(r)$ прямо визначають осциляції ПКФ.

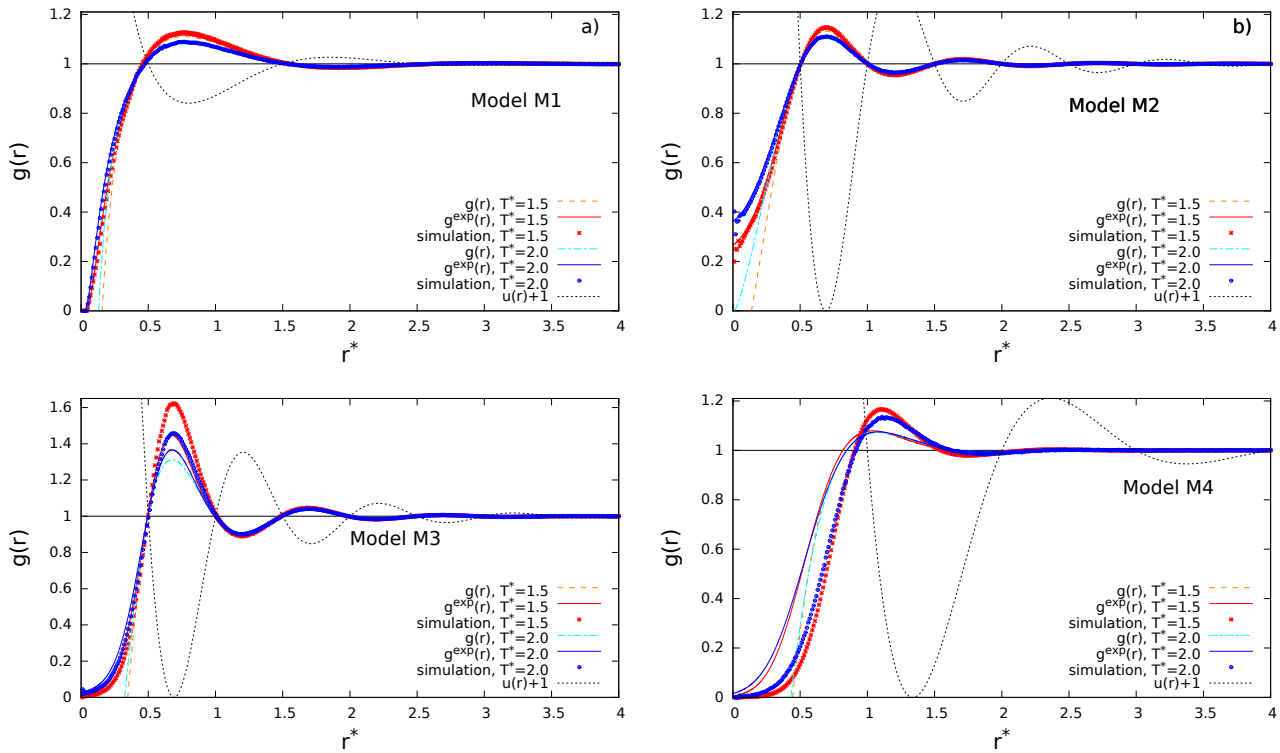


Рис. 5.8. Кореляційна функція розподілу ОЮ плину в об'ємі при температурах $T^*=1.5$ і 2.0 , отримана для моделей M1-M4 в різних наближеннях. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання.

Профіль густини

Профілі густини ОЮ плину розраховані поблизу твердої стінки при різних температурах і в різних наближеннях. Зокрема, використовуючи теоретико-польовий формалізм, отримано $\rho(z)/\rho_b$ за допомогою виразів у лінеаризованому середньо-польовому наближенні (ЛСПН або LMF), звичайному середньо-

польовому наближенні (НСП або MF) та середньому-польовому наближенні доповненого гаусівськими флуктуаціями (MF+GF). На Рис. 5.9 показано, що наближення ЛНСП дуже добре відтворює наближення НСП при заданих параметрах. Проте, обидва цих наближення помітно переоцінюють профілі густини у порівнянні із результатами комп'ютерного моделювання. Також контактне значення на стінці $\rho(0)/\rho_b$ є завищеним. Особливо це стає помітно на прикладі моделі M2.

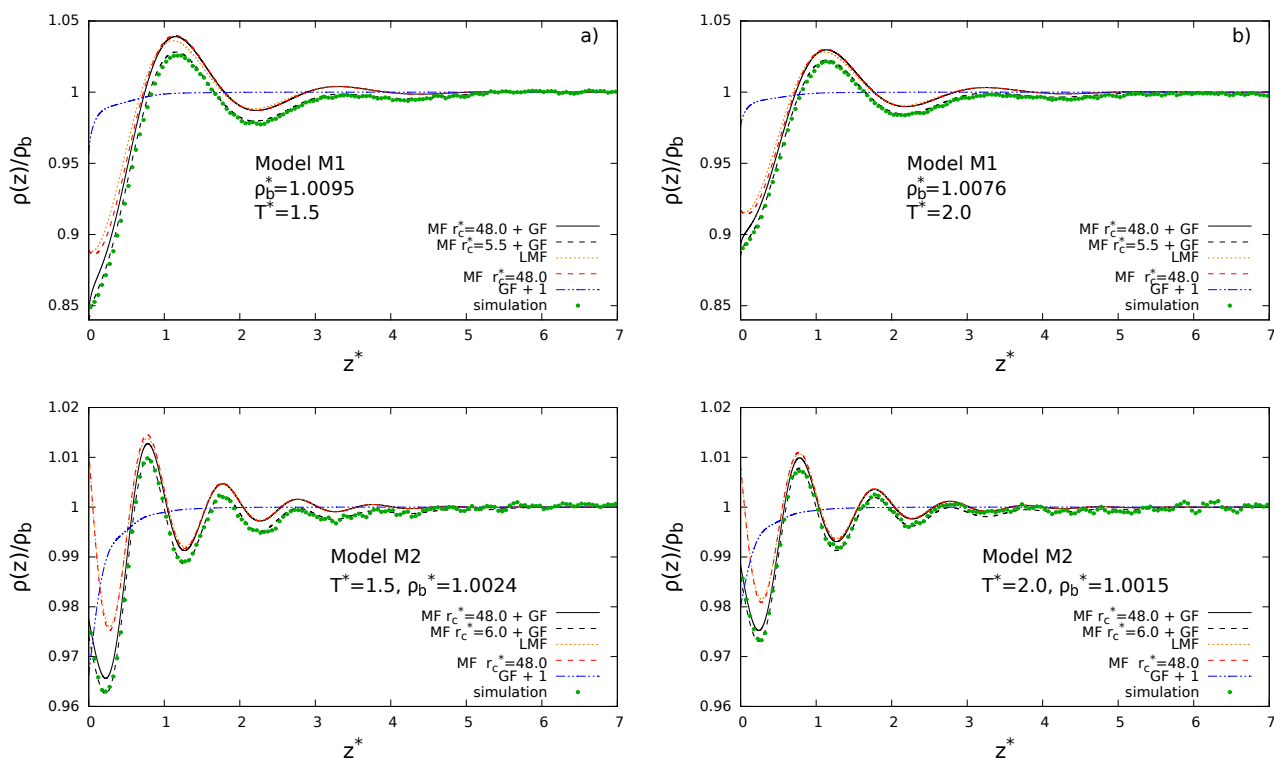


Рис. 5.9. Профілі густини ОЮ плин у поблизу твердої стінки при температурах $T^*=1.5$ і 2.0 , отриманий для моделей M1 і M2 в різних наближеннях. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання.

Врахування гаусівських флуктуацій (MF+GF) успішно усуває недолік середньо-польового наближення (Рис. 5.9). Можна побачити лише незначне відхилення результатів у випадку, коли радіус обрізання потенціалу в теоретичних розрахунках ($r_c = 48.0$) є суттєво більшим ніж в комп'ютерному моделюванні. Проте, якщо взяти однакові радіуси обрізання, то наближення MF+GF (чорна штрихована лінія на Рис. 5.9) повністю співпадає із даними комп'ютерного моделювання (позначено точками на Рис. 5.9). Цей результат свідчить про високу точність запропонованого наближення для моделей M1 і M2 при заданих параме-

трах температури та густини плинину.

Слід зауважити, що при великому радіусі обрізання ($r_c = 48.0$), профіль густини в наближенні MF+GF збігається до звичайного MF при досягненні першого максимуму $\rho(z)/\rho_b$, так як на цих відстанях вклад гаусівських флуктуацій стає незначним. З іншого боку, результати отримані при малому r_c (MF+GF та комп'ютерне моделювання) залишаються дещо нижчими аж до $r^* = 4.0$. При цьому, вони також помітно повільніше виходять на значення густини об'ємного плинину ($\rho(z)/\rho_b = 1$). Отже, таким чином нами додатково показано ефект r_c на $\rho(z)/\rho_b$, що є важливо при використанні представлених моделей та проведені порівняння із результатами отриманими різними методами чи наближеннями. Також спостережено, що при $r_c = 48.0$ вплив обрізання потенціалу ОЮ в рамках моделей M1 і M2 стає несуттєвим і результати стають ідентичними до випадку потенціалу ОЮ без обрізання ($r_c \rightarrow \infty$).

Коефіцієнт адсорбції

Використовуючи отримані нами вирази для коефіцієнту адсорбції Γ (5.60)-(5.62), проведено розрахунки цієї величини для ОЮ плинину біля твердої стінки у вигляді функцій від температури та густини. На Рис. 5.10 (ліворуч) для моделей M1 і M2 показано, що всі запропоновані теоретичні наближення дають монотонно зростаючу залежність коефіцієнту адсорбції від температури при густині плинину $\rho_b^* = 1.0$. При цьому середньо-польове наближення (і LMF, і MF) дає помітно вищі значення ніж наближення, в якому враховані гаусівські флуктуації (MF+GF). Для моделі M1 зауважено, що лінеаризоване наближення LMF дещо відрізняється від наближення MF в сторону збільшення. Для моделі M2 обидва цих наближення співпадають.

Інша ситуація виникає для залежностей коефіцієнту адсорбції від густини. Так, для моделі M1 бачимо немонотонну поведінку із мінімумом в околі $\rho^* = 4.0$ (Рис. 5.10). У той самий час, для моделі M2 спостережено лише монотонне спадання розрахованої характеристики із збільшенням густини. Зменшення адсорбції із ростом густини зумовлене ущільненням системи і, відповідно – до зменшенням

середніх відстаней між частинками, при яких притягання починає грати більшу роль. При певному значенні густини, відстань між частинками стає на стільки малим, що в дію вступає короткодіюче відштовхування, яке поступово посилюється, спричинюючи при цьому протилежний ефект, тому адсорбція починає зростати. На скільки цей ефект буде значним залежить від форми потенціалу на малих відстанях r . Модель M2 володіє ультратрам'яким відштовхуванням, тому цього «відштовхуючого» міжчастинкового ефекту, який призводить до росту адсорбції, не виникає.

Слід також зауважити, що всі наближення якісно не відрізняються один від одного (Рис. 5.10). Найнижчі значення показує наближення MF+GF, далі по мірі зростання – MF і, найвищі значення – наближення LMF. Проте, в області високих густин, лінеаризоване середньо-польове наближення може ставати нижчим ніж MF, що спостерігається у випадку моделі M1.

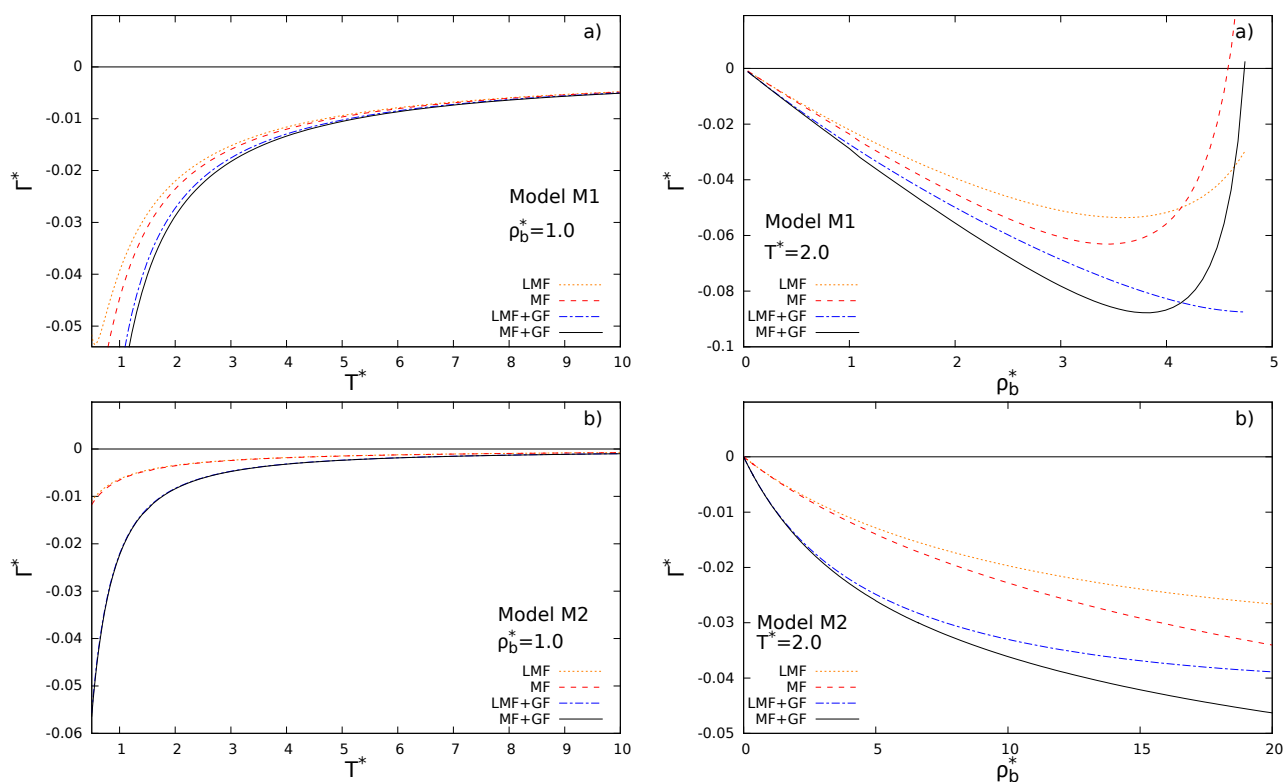


Рис. 5.10. Профілі густини ОЮ плинину поблизу твердої Коефіцієнт адсорбції ОЮ плинину поблизу твердої стінки в залежності від температури (ліворуч) і густини (праворуч).

Температурна залежність коефіцієнту адсорбції корелює із контактним значенням профілю густини ОЮ плинину $\rho(0)/\rho_b$. Із графіків представлених на Рис. 5.9

видно, що при збільшенні температури значення $\rho(0)/\rho_b$ також зростає. В той самий час ми бачимо, що коефіцієнт адсорбції також зростає із температурою.

5.4. Нематичний плин

Подальше ускладнення моделі стосується включення у парний потенціал взаємодії орієнтаційно залежної складової, яка притаманна нематичним плинам. Внаслідок орієнтаційного впорядкування такі системи мають багато унікальних властивостей, розуміння яких відіграє важливу роль в прикладних науках та промисловості. Зокрема, це стосується вивчення та застосування таких речовин, як рідкі кристали, магнітні рідини, макромолекулярні системи із мезогенними групами, анізотропні колоїдні суспензії тощо. Серед явищ, які привертають увагу при дослідженні нематичних плинів в просторових обмеженнях, належить явище зчеплення, яке полягає в орієнтуванні поверхнею нематичного директора в певному напрямі відносно вектора поля [322]. Для того щоб зрозуміти зв'язок між явищем зчеплення і взаємодією між нематичними молекулами та поверхнею застосовувався підхід Гендерсона-Абрагама-Баркера (ГАБ)[323], який розвивався для опису ізотропних плинів біля поверхні [165, 166]. У цьому підході розподіл частинок рідини біля поверхні описується рівнянням Орнштейна-Церніке (ОЦ) «поверхня-частинка», при якому функція розподілу рідини в об'ємі розраховується у середньо-сферичному наближенні (ССН)[159]. Застосування цього методу дозволило оцінити роль орієнтаційно-залежної взаємодії нематичних молекул із поверхнею за наявності зчеплення. Проте, у ССН метод ГАБ некоректно враховує внесок далекосяжних міжмолекулярних взаємодій і, в результаті, не задовільняє точному співвідношенню, відомому як контактна теорема. Цю теорему була сформульовано для ізотропних [324, 325] і нещодавно для анізотропних [315] рідин поблизу поверхні. Відповідно до цієї теореми, контактне значення профілю густини поблизу твердої стінки для електронейтральної рідини визначається тиском рідини в об'ємі. В роботі [315] контактну теорему було сформульовано також для профілю параметра порядку.

Альтернативний метод опису рідин біля твердої поверхні було розвинуто в рамках теорії поля густини. У цій теорії внески від середнього поля та флуктуацій відокремлюються. Теорію було успішно застосовано до іонних рідин [311–313, 326] і до простих рідин із взаємодіями типу Юкави [168, 316] біля твердої поверхні. Було показано, що середньо-польовий опис юкавівського плин у біля твердої поверхні зводиться до розв'язку нелінійного диференціального рівняння з невідомим профілем густини, а врахування флуктуацій зводиться до розв'язку рівняння ОЦ з граничною умовою Рімана. Нещодавно теорію поля густини було застосовано для опису нематичного плин у об'ємі [160, 170] та біля твердої поверхні [327].

У цій частині розділу ми застосовуємо нелінійне середньо-польове наближення для дослідження впливу поверхні на властивості просторово обмеженого нематичного плин. Показано принципову відмінність у поведінці профілю параметра порядку у лінійному та нелінійному середньо-польовому наближеннях. Для перевірки точності цих двох наближень отримані результати порівнюються з оригінальними даними комп'ютерного моделювання.

5.4.1. Теорія для нематичного плин

Розглянемо модель нематогенного плин Майєра-Заупе (МЗ)[161, 162], яка є однією із найпростіших моделей, які описують ізотропно-нематичний фазовий перехід. Для спрощення розглянемо плин точкових одновісних нематогенів, які взаємодіють один з одним за допомогою парного потенціалу

$$\nu(r_{12}, \Omega_1 \Omega_2) = \nu_0(r_{12}) + \nu_2(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}), \quad (5.66)$$

де перший доданок $\nu_0(r_{12}) = (A_0/r_{12}) \exp(-\alpha_0 r_{12})$ описує ізотропне відштовхування, а другий доданок $\nu_2(r_{12}) = (A_2/r_{12}) \exp(-\alpha_2 r_{12})$ - анізотропне притягання між частинками ($A_0 > 0$, $A_2 < 0$), r_{12} позначає відстань між частинками 1 і 2, $\Omega = (\theta, \phi)$ - орієнтації частинок, $P_2(\cos \theta_{12}) = (3 \cos^2 \theta_{12} - 1)/2$ - поліном Лежандра другого роду відносної орієнтації θ_{12} .

Зазвичай у чисельних розрахунках потенціал $\nu(r_{12} \Omega_1 \Omega_2)$ обрізається на ве-

ликих відстанях і внаслідок цього у рівнянні (5.66) $\nu_0(r)$ і $\nu_2(r)$ замінюються величинами $\tilde{\nu}_i(r) = \nu_i(r)$ для $r \leq r_c$ і $\tilde{\nu}_i(r) = 0$ для $r > r_c$, де $i = 0, 2$ і r_c - радіус обрізання.

В рамках формалізму теорії поля Гамільтоніан є функціоналом поля густини і може бути виражений як сума ентропійного та енергетичного доданків

$$\begin{aligned} \beta H[\rho(r, \Omega)] &= \int \rho(r, \Omega) [\ln(\rho(r, \Omega)\Lambda_R\Lambda_T^3) - 1] dr d\Omega \\ &+ \frac{\beta}{2} \int \nu(r_{12}, \Omega_1\Omega_2) \rho(r_1, \Omega_1) \rho(r_2, \Omega_2) dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2, \end{aligned} \quad (5.67)$$

де $\beta = 1/k_B T$ - обернена температура, $d\Omega = (1/4\pi) \sin \theta d\theta d\phi$ - нормований кутовий елемент, $\rho(r, \Omega)$ - густина частинок нормована таким чином, що $\int \rho(r, \Omega) d\Omega = \rho(r)$, Λ_T - довжина теплової хвилі Де Бройля, величина Λ_R^{-1} - обертова статистична сума одної молекули[328].

5.4.2. Наближення середнього поля

У даному розділі обмежимося наближенням середнього поля (НСП або MF), яке є найпростішим наближенням для статистичної суми. У канонічному формалізмі воно відповідає фіксації параметра Лагранжа λ таким чином, що справджується наступне співвідношення для унарної функції розподілу

$$\left. \frac{\delta \beta H[\rho(r, \Omega)]}{\delta \rho(r, \Omega)} \right|_{\rho^{MF}} = \lambda. \quad (5.68)$$

В результаті отримаємо

$$\rho(r_1, \Omega_1) = \rho^{bulk}(\Omega) \exp \left[-\beta \int \nu(r_{12}, \Omega_1\Omega_2) (\rho(r_2, \Omega_2) - \rho^{bulk}(\Omega_2)) dr_2 d\Omega_2 \right], \quad (5.69)$$

де

$$\rho^{bulk}(\Omega) = \rho_b \exp \left[-(\kappa_2^2 S_b / \alpha_2^2) P_2(\cos \theta) \right] / \int_0^1 d \cos \theta \exp \left[-(\kappa_2^2 S_b / \alpha_2^2) P_2(\cos \theta) \right]$$

– унарна функція розподілу для об'ємного нематика в НСП, визначеному в рамках теорії Майєра-Заупе [161, 162], $\kappa_2^2 = 4\pi\rho_b\beta A_2$, ρ_b – значення густини плин

в об'ємі, $S_b = (1/\rho_b) \int_0^1 P_2(\cos \theta) \rho^{bulk}(\Omega) d \cos \theta$ – значення параметра порядку в об'ємі. Після інтегрування по орієнтації Ω_2 отримаємо

$$\frac{\rho(r_1, \Omega_{1n}, \Omega_{wn})}{\rho^{bulk}(\Omega)} = \exp \left[- (V_0(r_1, \Omega_{wn}) - V_0^b) - \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_m Y_{2m}(\Omega_{1n}) (V_{2m}(r_1, \Omega_{wn}) - V_{2m}^b) \right], \quad (5.70)$$

де Ω_{wn} позначає кут між нематичним директором і поверхнею, а СП потенціали

$$V_0(r_1, \Omega_{wn}) = \beta \int \nu_0(r_{12}) \rho(r_2, \Omega_{wn}) dr_2, \quad (5.71)$$

$$V_{2m}(r_1, \Omega_{wn}) = \beta \int \nu_2(r_{12}) S_{2m}(r_2, \Omega_{wn}) dr_2. \quad (5.72)$$

Значення цих потенціалів в об'ємі складають $V_0^b = \chi_0^2/\alpha_0^2$, $V_{20}^b = \chi_2^2 S_b/\alpha_2^2$, $V_{2m}^b = 0$ для $m \neq 0$, де $\chi_0^2 = 4\pi\rho_b\beta A_0$,

$$\rho(r, \Omega_{wn}) = \int \rho(r, \Omega_{1n}, \Omega_{wn}) d\Omega_{1n} \quad (5.73)$$

– профіль густини. Величина

$$S_{2m}(r, \Omega_{wn}) = \frac{1}{\sqrt{5}} \int \rho(r, \Omega_{1n}, \Omega_{wn}) Y_{2m}(\Omega_{1n}) d\Omega_{1n} = \rho(r, \Omega_{wn}) S_{2m}^*(r, \Omega_{wn}), \quad (5.74)$$

де $S_{2m}^*(r, \Omega_{wn})$ – профілі параметра порядку. Далеко від поверхні $S_{20}^*(r, \Omega_{wn}) \rightarrow S_b$, $S_{2m}^*(r, \Omega_{wn}) \rightarrow 0$ при $m \neq 0$. Дія градієнту на рівняння (5.70) приводить до рівняння

$$\frac{1}{\rho(r, \Omega_{1n}, \Omega_{wn})} \nabla \rho(r, \Omega_{1n}, \Omega_{wn}) = E_0(r, \Omega_{wn}) + \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_m Y_{2m}(\Omega_{1n}) E_{2m}(r, \Omega_{wn}), \quad (5.75)$$

де ми означили аналоги електричного поля

$$E_0(r, \Omega_{wn}) \equiv -\nabla V_0(r, \Omega_{wn}); \quad E_{2m}(r, \Omega_{wn}) \equiv -\nabla V_{2m}(r, \Omega_{wn}). \quad (5.76)$$

Властивості потенціалу Юкави дозволяють записати наступні рівності

$$(\Delta - \alpha_0^2) V_0(r, \Omega_{wn}) = -4\pi\beta A_0 \rho(r, \Omega_{wn}); \quad (5.77)$$

$$(\Delta - \alpha_2^2) V_{2m}(r, \Omega_{wn}) = -4\pi\beta A_2 S_{2m}(r, \Omega_{wn}). \quad (5.78)$$

Прості розрахунки показують, що для врахування радіуса обрізання r_c потрібно замінити величини $\varkappa_i^2$ на $\tilde{\varkappa}_i^2$ наступним чином

$$\tilde{\varkappa}_i^2 = 4\pi\rho\beta \int_0^{r_c} \nu_i(r) r^2 dr = \varkappa_i^2 [1 - \exp(-\alpha_i r_c) - \alpha_i r_c \exp(\alpha_i r_c)]. \quad (5.79)$$

5.4.3. Лінеаризоване наближення середнього поля

Внаслідок трансляційної інваріантності системи у паралельному до стінки напрямі, представлені функції залежать лише від відстані z до поверхні. Рівняння (5.75)-(5.77) утворюють систему шести диференціальних рівнянь з невідомими функціями $\rho(r, \Omega_{1n}, \Omega_{wn})$, $S_{2m}(r, \Omega_{wn})$, $E_0(r, \Omega_{wn})$, $E_{2m}(r, \Omega_{wn})$, $V_0(r, \Omega_{wn})$, $V_{2m}(r, \Omega_{wn})$. Зауважимо, що у випадку перпендикулярного напрямку директора відносно поверхні ($\Omega_{wn} = 0$) унарна функція розподілу є аксіально симетричною. В результаті, у даних рівняннях залишаються лише доданки з $m = 0$. Надалі обмежимося у наших розрахунках цим особливим випадком.

Як було показано у роботі [327], отримані диференціальні рівняння можна розв'язати при лінеаризації виразу (5.75)

$$\rho'(z, \Omega) = [E_0(z) + E_{20}(z)P_2(\cos \theta)] \rho^{bulk}(\Omega), \quad (5.80)$$

де штрих позначає похідну по z . Відповідні розв'язки лінеаризованого профілю мають вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\rho(z)}{\rho_b} = 1 - \frac{\lambda_0^2 - \alpha_2^2 - \frac{1}{5}\varkappa_2^2(\langle Y_{20}^2 \rangle_\Omega - \langle Y_{20} \rangle_\Omega^2)}{\varkappa_2^2 S_b} B_1 e^{-\lambda_0 z} \\ - \frac{\lambda_2^2 - \alpha_2^2 - \frac{1}{5}\varkappa_2^2(\langle Y_{20}^2 \rangle_\Omega - \langle Y_{20} \rangle_\Omega^2)}{\varkappa_2^2 S_b} B_2 e^{-\lambda_2 z}, \end{aligned} \quad (5.81)$$

$$\frac{S_{20}(z)}{\rho_b S_b} = 1 - \frac{(\lambda_0^2 - \alpha_2^2)}{\varkappa_2^2 S_b} B_1 e^{-\lambda_0 z} - \frac{(\lambda_2^2 - \alpha_2^2)}{\varkappa_2^2 S_b} B_2 e^{-\lambda_2 z}, \quad (5.82)$$

де

$$B_1 = \frac{\varkappa_2^2 S_b}{2(\lambda_0^2 - \lambda_2^2)} \left(-\frac{\varkappa_0^2}{\alpha_0^2} + \frac{\lambda_2^2 - \alpha_2^2 - (\varkappa_2^2/5)\langle Y_{20}^2 \rangle_\Omega}{\alpha_2^2} \right), \quad (5.83)$$

$$B_2 = -\frac{\varkappa_2^2 S_b}{2\alpha_2^2} - B_1, \quad (5.84)$$

$$\langle Y_{20}^k \rangle_\Omega = (1/\rho_b) \int_0^1 Y_{20}^k(\Omega) \rho^{bulk}(\Omega) d \cos \theta. \quad (5.85)$$

Параметри λ_0 і λ_2

$$\begin{aligned} \lambda_{0,2}^2 &= \frac{1}{2}(\varkappa_0^2 + \alpha_0^2 + \varkappa_2^2 \langle P_2^2(\cos \theta) \rangle + \alpha_2^2) \\ &\pm \sqrt{(\varkappa_0^2 + \alpha_0^2 - \varkappa_2^2 \langle P_2^2(\cos \theta) \rangle - \alpha_2^2)^2 + 4\varkappa_0^2 \varkappa_2^2 S_b^2} \end{aligned} \quad (5.86)$$

збігаються з аналогічними параметрами, які було знайдено в об'ємній фазі при врахуванні гаусових флуктуацій [160] і характеризують екранування відповідно відштовхувальної ізотропної та притягальної анізотропної взаємодій.

Надалі підхід, представлений у даному підрозділі, називатимемо наближенням лінеаризованого середнього поля (ЛСП або LMF). Отримані в рамках цього наближення вирази для $\rho(z)$ і $S_{20}^*(z)$ відповідають випадку безмежного радіусу обрізання $r_c \rightarrow \infty$.

5.4.4. Контактна теорема

Як було показано в роботі [315], профілі густини та параметра порядку задовільняють певним точним співвідношенням, так званим, контактним теоремам. Згідно цих співвідношень, за відсутності взаємодії між поверхнею та частинками контактні значення профілю густини $\rho(z=0)$ та профілю параметра порядку $S_{20}(z=0)$ не залежать від кута Ω_{wn} і рівні

$$\rho(z=0) = \beta \int d\Omega_{1n} P(\Omega_{1n}) = \beta P, \quad (5.87)$$

$$S_{20}(z=0) = \beta \int d\Omega_{1n} P_2(\cos \vartheta) P(\Omega_{1n}), \quad (5.88)$$

де P – тиск в об'ємі, а $P(\Omega_{1n})$ можна розглядати як об'ємний парціальний тиск молекул із певною орієнтацією Ω_{1n} . У НСП для досліджуваної моделі рівності

(5.87) і (5.88) приводять до виразів

$$\frac{\rho(0_+)}{\rho_b} = 1 + \frac{\varkappa_0^2}{2\alpha_0^2} + \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^2} S_b^2; \quad (5.89)$$

$$\frac{S_{20}(0_+)}{S_b \rho_b} = 1 + \frac{\varkappa_0^2}{2\alpha_0^2} + \frac{\varkappa_2^2}{2\alpha_2^2} \langle P_2^2(\cos \theta) \rangle. \quad (5.90)$$

Ці рівності було використано в якості граничних умов для диференціальних рівнянь у ЛНСП. Для врахування радіуса обрізання r_c потрібно замінити $\varkappa_i^2$ на $\tilde{\varkappa}_i^2$ в рівняннях (5.89)-(5.90) згідно рівняння (5.79). Відзначимо, однак, принципову відмінність між точними результатами (5.87)-(5.88) та результатами (5.89)-(5.90) НСП. В роботі [170] було знайдено інваріант

$$\frac{\alpha_0^2}{2\varkappa_0^2} V_0^2(z, \Omega_{wn}) - \frac{1}{2\varkappa_0^2} E_0^2(z, \Omega_{wn}) + \sum_m \left[\frac{\alpha_2^2}{2\varkappa_2^2} V_{2m}^2(z, \Omega_{wn}) - \frac{1}{2\varkappa_2^2} E_{2m}^2(z, \Omega_{wn}) \right],$$

на основі якого було доведено контактну теорему для СП профілю густини немагнетного плин у вигляді рівняння (5.89). Однак, не існує аналогічного доказу контактної теореми для СП профіля параметра порядку. Це означає, що вираз (5.90) неможливо вивести з точного співвідношення (5.88).

5.4.5. Деталі числових розрахунків

Для перевірки представлених теоретичних підходів проведено низку чисельних розрахунків. З цією метою для модельного парного потенціалу (5.66) вибрано наступні значення параметрів: $A_0/|A_2| = 3.0$ і $\alpha_0/\alpha_2 = 1.6$. Зауважимо, що у даній роботі всі літери із зірочкою позначають безрозмірні величини. Наприклад, використовуються безрозмірні відстані $r^* = r\alpha_2$ і $z^* = z\alpha_2$, безрозмірна густина $\rho^* = \rho/\alpha_2^3$ та безрозмірна температура $T^* = kT/(|A_2|\alpha_2)$. Потенціал (5.66) характеризується м'якою відштовхувальною частиною (ізотропний внесок) і невеликою притягальною частиною, яка залежить від відносної орієнтації пари частинок рідини (анізотропний внесок). Також зазначимо, що досліджувана рідина є переважно відштовхувальною, а незначний притягальний внесок впливає, в основному, на орієнтаційні властивості рідини, принаймні за тих умов, які використовувалися

у нашому дослідженні. Зокрема, нами розглядається рідина з густиною $\rho_b^* = 1.0$ у діапазоні температур $T^* = 0.5 - 3.5$. Виявлено, що при цих температурах стан рідини знаходиться далеко від області співіснування “рідина-газ”. Тобто в нашому випадку передбачається можливість лише фазового переходу типу “ізотропний плин – нематичний плин”.

Для знаходження чисельного розв’язку інтегрального рівняння (5.70), отриманого в рамках НСП, застосовано ітераційний метод Пікарда. Задача розглядалася у циліндричних координатах, заданих вздовж осі z у перпендикулярному до поверхні напрямі. Інтегрування по z здійснювалося за правилом трапецій з кроком $\Delta z = 0.02/\alpha_2$, а всі інтеграли по r були взяті аналітично. При інтегруванні по $\cos(\theta)$ було вибрано крок 0.0025. Для врахування присутності твердої поверхні, яка виступала в якості просторового обмеження, розглядалася рідина між двома паралельними стінками, відстань між якими становила $L_z = 36/\alpha_2$.

У дослідженнях використовувалися два радіуси обрізання $r_c = 6.0/\alpha_2$ і $12.0/\alpha_2$. Вибрана відстань була L_z достатньою для досягнення просторової однорідності рідини в центральній частині комірки моделювання між стінками. Присутність твердих стінок задається граничними умовами $\rho(z) = 0$ при $z < 0$ і при $z > L_z$. Розв’язувалося рівняння (5.70) у поєднанні з рівнянням (5.74), в результаті знаходився профіль густини $\rho(z)$ і профіль параметра порядку $S_{20}^*(z)$. Точність цього розв’язку з точки зору стандартного відхилення склала 10^{-5} .

Об’ємне значення параметра порядку S_b використовувалося як у СП так і у ЛСП розрахунках. Ця величина знаходилася за допомогою інтегрального рівняння (5.70). Воно розв’язувалося чисельно ітеративним методом, при цьому точність склала 10^{-12} , а крок інтегрування по $\cos(\theta)$ склав 0.00125. Значення радіусів обрізання при знаходженні S_b становили $r_c = 6.0/\alpha_2$ і $12.0/\alpha_2$.

Проведено порівняння чисельних результатів, розрахованих з наближень СП і ЛСП, із результатами моделювання методом Монте-Карло (МК). З цієї метою було здійснено комп’ютерне моделювання МК у канонічному ансамблі [232] і отримано S_b , $\rho(z)$ та $S_{20}^*(z)$. Систему N_p частинок рідини, взаємодія між якими описується парним потенціалом (5.66) було поміщено у прямокутну комірку роз-

міром $L_x \times L_y \times L_z$, де $L_x = L_y = 24/\alpha_2$ і $L_z = 4r_c$ при $r_c = 6.0/\alpha_2$ і $L_z = 3r_c$ при $r_c = 12.0/\alpha_2$. Для взятого у нашому МК моделюванні L_z просторово однорідна область посередині комірки спостерігається при температурах $T^* = 2.2$ і нижче. Оскільки, ми поклали значення густини плин у об'ємі $\rho_b^* = 1.0$, кількість частинок плин N_p склала 13824 для випадку $r_c = 6.0/\alpha_2$ і 20736 для випадку $r_c = 12.0/\alpha_2$.

Моделювання проводилося із періодичними граничними умовами, які накладалися на три виміри у випадку рідини в об'ємі (тобто просторово однорідної рідини) і на виміри X та Y у випадку рідини між двома твердими стінками. Кожна МК моделювання здійснювалося при постійних температурі та об'ємі і складалася з трьох етапів: 1) врівноваження плин у сильному полі, накладеному вздовж осі Z для надання частинкам плин вибраної орієнтації у перпендикулярному до поверхні напрямі; 2) врівноваження системи, отриманої на попередньому етапі, із вимкнутим полем; 3) вироблення необхідних характеристик для системи, отриманої на другому етапі із вимкнутим полем. Критерієм, який визначав врівноваженість системи, була стабілізація повного параметра порядку у системі, тобто значення параметра порядку коливалося навколо певного середнього значення впродовж значної кількості кроків МК, яка зазвичай становила принаймні 20000. Варто зазначити, що у проведеному моделюванні один крок МК відповідав N_p пробним трансляційним і обертовим рухам.

5.4.6. Результати та обговорення

Просторово однорідний нематичний плин

Параметр порядку просторово однорідного плин МЗ розраховано для температур у діапазоні $T^* = 0.5 - 3.5$ в рамках наближення СП при різних радіусах обрізання (Рис. 5.11). Досліджено вплив радіусу обрізання на результати розрахунків і зокрема вивчалось, при яких r_c^* результати прямують до випадку з $r_c^* \rightarrow \infty$. Ця інформація важлива для порівняння із даними комп'ютерного моделювання, у яких було використано радіус обрізання. Як видно у випадку з

$r_c^* = 6.0$, НСП приводить до значень параметра порядку, які є нижчими ніж у випадках з $r_c^* = 12.0$ і $r_c^* \rightarrow \infty$ для цілої стабільної нематичної області включно з нематично-ізотропним фазовим переходом, який має місце при $S_b < 0.443$ [160] (Рис. 5.11, ліворуч). Також спостережено, що результати для $r_c^* = 12.0$ повністю збігаються з випадком $r_c^* \rightarrow \infty$ (Рис. 5.11, праворуч). Отримані з МК моделювання значення параметра порядку виявилися систематично нижчими порівняно з наближеннями СП (Рис. 5.11, див. точки позначені трикутниками).

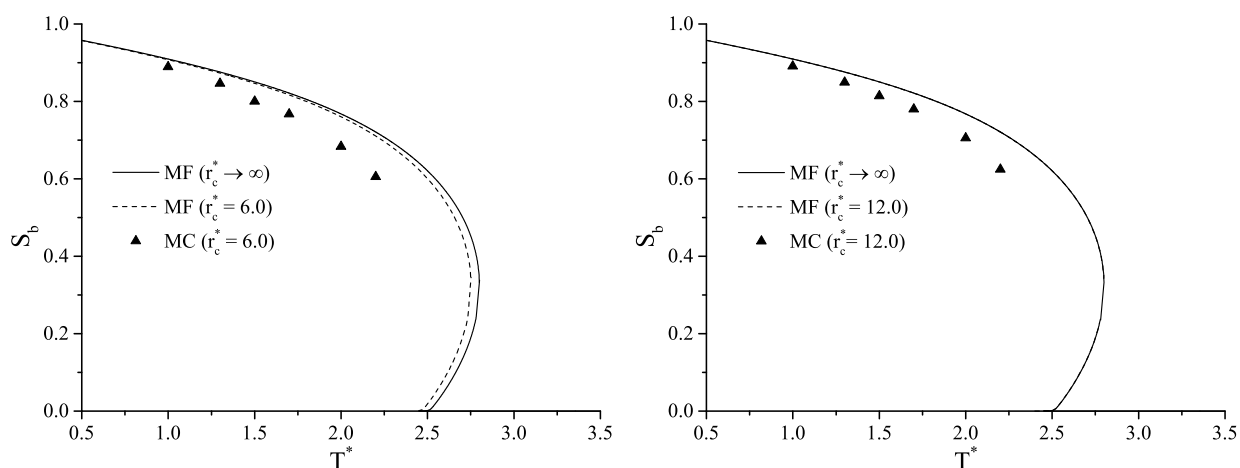


Рис. 5.11. Залежність параметра порядку S_b від температури для просторово однорідного плинну МЗ. Результати отримано у наближенні СП (MF) та методом МК моделювання (MC).

Профілі густини та параметра порядку

Розраховано низку профілів густини для плинну МЗ біля твердої поверхні при різних температурах у діапазоні $T^* = 0.5 - 3.5$. З цією метою застосовувалися наближення ЛСП та СП, які порівнювалися з відповідними даними комп'ютерного моделювання. На Рис. 5.12 представлено два вибрані результати при температурах $T^* = 1.3$ і 2.0 . У НСП та комп'ютерному моделюванні використано радіус обрізання $r_c^* = 12.0$. Як показано вище, це обрізання достатнє для того щоб відповідні результати були співмірні з випадком $r_c^* \rightarrow \infty$. Спостережено, що всі представлені профілі мають однакову якісну поведінку, тобто вони мають чіткий максимум на контакті з поверхнею, тоді з'являється мінімум при $z^* = 0.5 - 1.0$ і при $z^* > 5$ видно, що $\rho^*(z)$ збігається до ρ_b^* коли починається об'ємна область.

Зауважимо, що отримані з НСП і ЛНСП контактні значення практично збігаються – поправкою на радіус обрізання можна знехтувати, в той час як для, отриманого з МК моделювання, $\rho^*(0)$ спостерігається незначна різниця. Більш детальне обговорення контактних значень профілів густини наведено нижче. На даний момент зосередимося на $\rho^*(z)$ на відстанях $z^* > 0$ і на порівнянні результатів теоретичних підходів з даними МК моделювання. Як видно, на малих відстанях z^* ЛНСП узгоджується з моделюванням краще ніж НСП, в той час як НСП описує $\rho^*(z)$ краще на відстанях z^* поблизу мінімуму функції $\rho^*(z)$ і вище. Більше того, при всіх розглянутих температурах z^* -розташування мінімуму функції $\rho^*(z)$ дуже близьке у НСП до даних МК, в той час як у ЛНСП воно помітно зсунуте в бік вищих значень.

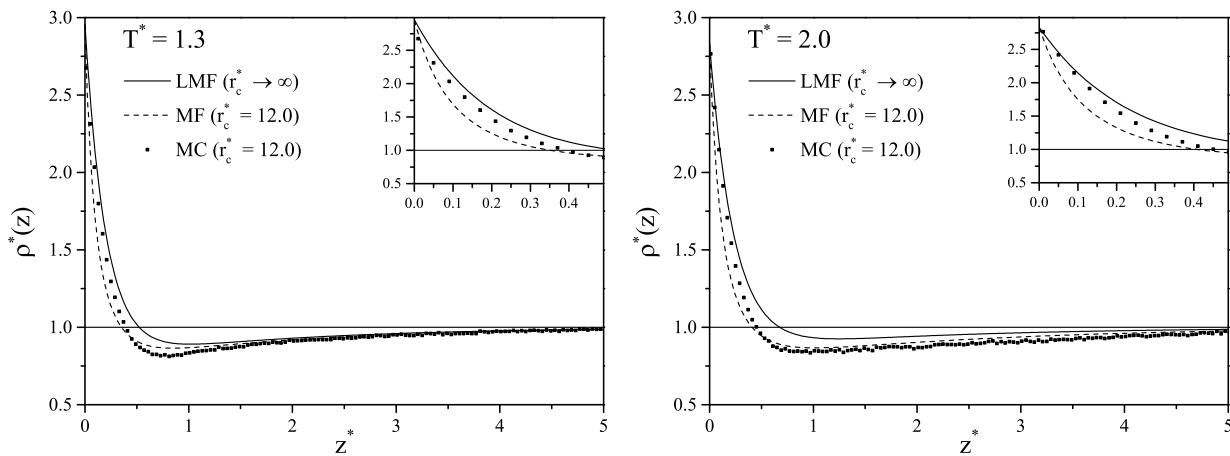


Рис. 5.12. Профілі густини плин МЗ поблизу твердої поверхні. Результати розраховано у наближеннях ЛСП (LMF) і СП (MF) та отримано методом МК моделювання (МК) при температурах $T^* = 1.3$ (ліворуч) і $T^* = 2.0$ (праворуч).

Інша ситуація спостерігається для профілів параметра порядку $S_{20}^*(z)$ обмеженого твердою поверхнею плин МЗ, які представлено на Рис. 5.13 як нормовану величину $\tilde{S}(z) = S_{20}^*(z)/S_b$. Таке представлення наведено з огляду на суттєву розбіжність теорії з даними МК моделювання для об'ємного значення параметра порядку (Рис. 5.11). Нормування дозволяє розглянути всі профілі на одному графіку. Тим не менше, навіть з таким нормуванням спостерігається суттєва якісна та кількісна відмінність не лише між теорією та МК моделювання, але й між наближеннями СП та ЛСП (Рис. 5.13). У ЛНСП точка мінімуму $\tilde{S}(z)$ знаходиться

на відстані $z^* = 0.54$ і $z^* = 0.58$ відповідно при $T^* = 1.3$ і $T^* = 2.0$, в той час як у НСП взагалі не помічено жодного мінімуму. Водночас дані МК моделювання також не вказують на існування мінімуму $\tilde{S}(z)$, і у цьому відношенні результати СП ближчі до результатів моделювання. Тим не менше, усі розглянуті підходи приводять до зовсім різних контактних значень $\tilde{S}(z)$. Контактне значення отримане з МК моделювання є найнижчим, після нього маємо суттєво вище значення розраховане з НСП, і далі найвище значення $\tilde{S}(0)$ близьке до 1.0 розраховане з ЛНСП. У об'ємній області (достатньо далеко від поверхні) усі профілі очікувано збігаються до 1.0. Єдину відмінність можна побачити у швидкості цього збігання, яка є нижчою у НСП ніж у ЛНСП, і є найнижчою в моделюванні. Варто також зауважити, що з пониженням температури швидкість збігання $S_{20}^*(z)$ до S_b (тобто $\tilde{S}(z)$ до 1.0) зменшується.

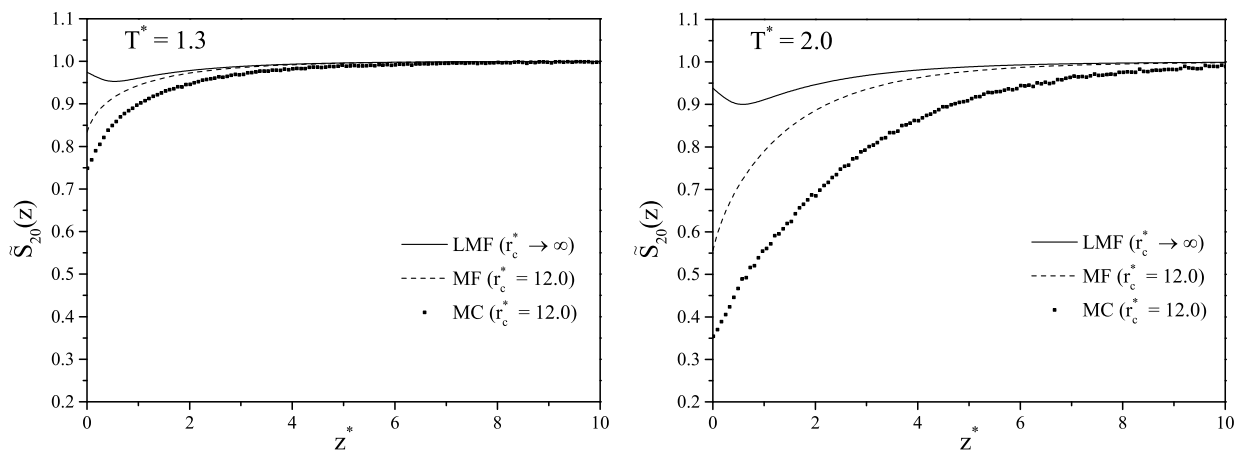


Рис. 5.13. Профілі нормованого параметра порядку $S_{20}^*(z)/S_b$ для плин МЗ поблизу твердої поверхні. Результати розраховано у наближеннях ЛСП і СП та отримано методом МК моделювання (МК) для температури $T^* = 1.3$ (ліворуч) і $T^* = 2.0$ (праворуч).

Перш ніж перейти до обговорення отриманих контактних значень, спробуємо зрозуміти поведінку профілю параметра порядку $S_{20}^*(z)$ і як вона пов'язана з профілем густини $\rho^*(z)$. Перш за все, було помічено, що параметр порядку частинок поблизу поверхні ($z^* \rightarrow 0$) є нижчим за об'ємне значення S_b . Однак, профілі густини (Рис. 5.12) для тих же z^* є вищими ніж в об'ємі. Знаючи відповідну поведінку в об'ємі, де параметр порядку збільшується зі збільшенням густини, можна очікувати що параметр порядку поблизу поверхні також вищий за S_b . Таким чи-

ном маємо суперечність, оскільки обидва наближення СП та МК моделювання передбачають, що $S_{20}^*(z)$ нижче за S_b всюди крім об'ємної області, де ці величини збігаються (Рис. 5.13). Судячи по всьому, ми маємо справу з двома конкуруючими ефектами: згущення частинок плину у приповерхневій області, що збільшує $S_{20}^*(z)$ на малих z^* , і відсутність частинок плину за стінкою, що зменшує $S_{20}^*(z)$. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що для досліджуваної системи останній ефект переважає.

Контактні значення

Виходячи з профілів густини та параметра порядку, розраховано відповідні контактні значення $\rho^*(0)$ і $S_{20}^*(0)$ як функції температури. Окрім наближень ЛСП та СП, застосовано також контактну теорему (КТ або СТ), сформульовану нещодавно у роботах [315, 327]. На основі КТ та рівнянь (5.89) і (5.90) можна передбачити контактні значення $\rho^*(0)$ і $S_{20}^*(0)$. Однак, точність контактних значень, отриманих з КТ, напряму залежить від наближення, у якому отримано тиск. У нашому дослідженні використовувалося значення тиску, яке розраховано у наближенні СП. Тому, очікувався збіг результатів КТ з наближеннями СП і ЛСП.

Розглянемо спочатку залежність контактного значення густини від температури при різних радіусах обрізання $r_c^* = 6.0$ і 12.0 (Рис. 5.14). Як видно, КТ приводить до таких самих результатів як НСП. Незначна відмінність між наближеннями ЛСП і СП (або КТ) з'являється при $r_c^* = 6.0$ (Рис. 5.14, ліворуч). Якщо ж збільшити радіус обрізання до $r_c^* = 12.0$ то результати всіх наближень збігаються (Рис. 5.14, праворуч). Водночас теоретичні підходи та МК моделювання узгоджуються, в основному, лише якісно. Звернемо увагу на немонотонну поведінку контактного значення $\rho^*(0)$, для якого чітко спостерігається наявність мінімуму як в МК моделюванні, так і в теорії. Для кращого розуміння цього ефекту проаналізуємо більш детально залежність контактного значення густини від температури.

З Рис. 5.14 видно, що при низьких температурах $\rho^*(0)$ є великим і зменшується при зменшенні температури. Це пов'язано із зменшенням відштовхувального

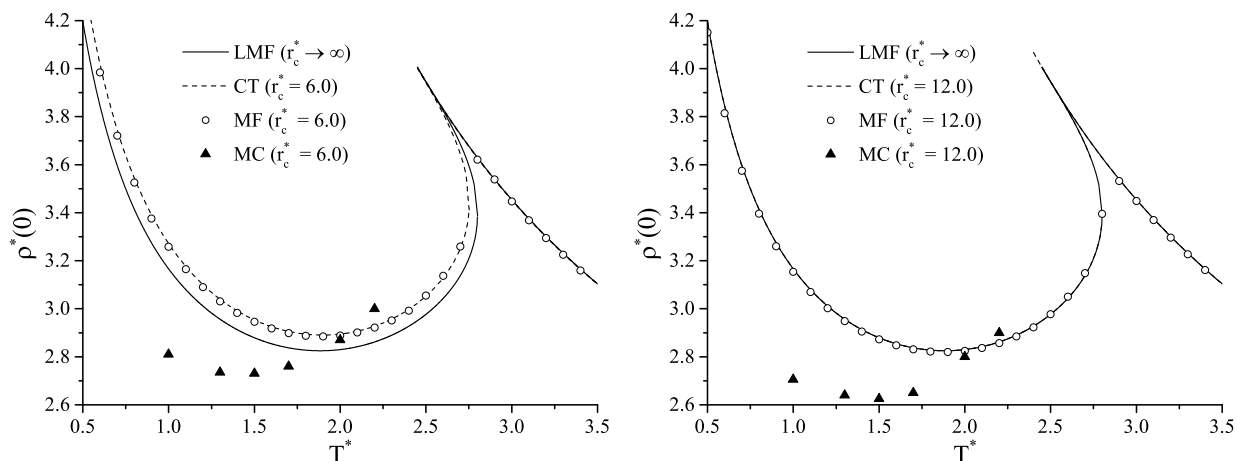


Рис. 5.14. Залежність контактного значення профілю густини від температури. Кожна крива відповідає певному застосованому методу. Використано два радіуси обрізання $r_c = 6.0$ (ліворуч) і $r_c = 12.0$ (праворуч). Точками позначено результати комп'ютерного МК моделювання.

вкладу у парному потенціалі (5.66). Оскільки, у нашій моделі використовується м'яка відштовхувальна взаємодія, вона послаблюється при збільшенні температури. Також у нашій моделі притягальна частина парного потенціалу є досить слабкою і впливає, в основному, на орієнтаційні властивості частинок плинну. Водночас, відносна орієнтація може опосередковано посилювати вклад від відштовхування шляхом зменшення вкладу від притягання. Таким чином, у певній точці фазової діаграми відштовхування стає сильнішим, зумовлюючи збільшення контактного значення $\rho^*(0)$. Цей ефект спостерігається на Рис. 5.14 при температурі $T^* = 1.885$, де $\rho^*(0)$ досягає мінімуму і починає швидко зростати доки рідина не стає повністю ізотропною ($S_{20}^*(z) = 0$). В ізотропній фазі частинки плинну повністю орієнтаційно неупорядковані і подальше збільшення температури приводить до послаблення відштовхування, в результаті маємо неперервне зменшення $\rho^*(0)$ при високих температурах. Варто зазначити, що представлене пояснення стосується виключно моделей із парним потенціалом, який містить доданок із м'яким відштовхуванням у поєднанні з притягальним потенціалом. У випадку твердої відштовхувальної взаємодії залежність від температури може бути протилежною і ефект орієнтаційного впорядкування може бути зовсім іншим.

Поведінка контактного значення параметра порядку є менш зрозумілою по-

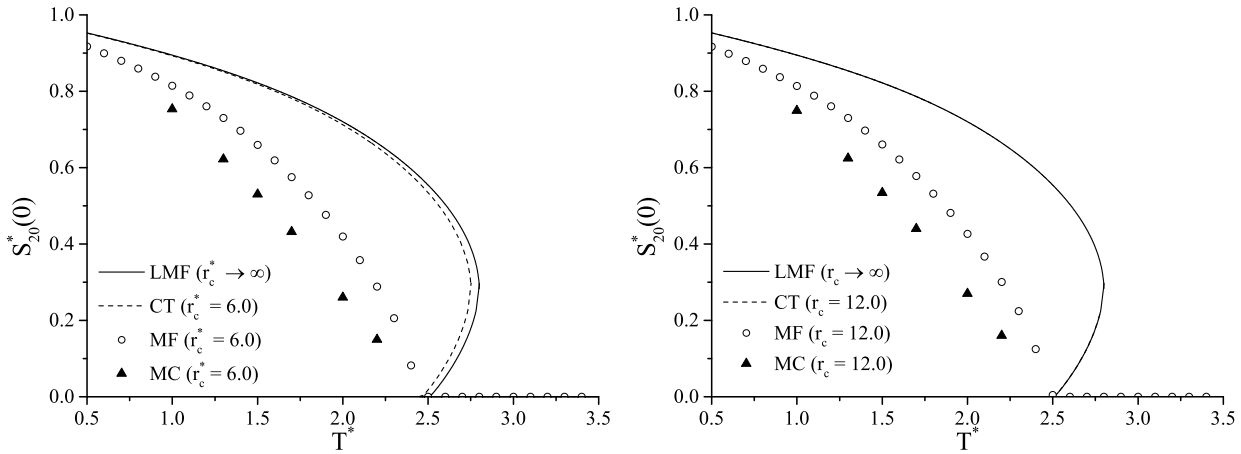


Рис. 5.15. Залежність контактного значення профілю параметра порядку від температури. Кожна крива відповідає певному застосованому методу. Використано два радіуси обрізання $r_c = 6.0$ (ліворуч) і $r_c = 12.0$ (праворуч). Точками позначено результати комп'ютерного МК моделювання.

рівняно з поведінкою контактного значення профілю густини. Перш за все, як вже було показано, має місце істотна розбіжність між наближеннями СП та ЛСП (Рис. 5.13). Є також розбіжність при порівнянні контактних значень $S_{20}^*(0)$ отриманих у наближеннях СП і ЛСП із значеннями, які розраховані з КТ. Як видно з Рис. 5.15 результати СП істотно відрізняються від результатів ЛСП і КТ. Цілковита узгодженість між ЛСП і КТ пояснюється вибором граничних умов при розв'язку ЛНСП, в якості яких було використано КТ (5.88). Відмінність між КТ і ЛНСП можна побачити лише у випадку $r_c^* = 6.0$ (Рис. 5.15, ліворуч). При $r_c^* = 12.0$ отримані з КТ і ЛСП контактні значення параметра порядку плинну МЗ повністю збігаються. Водночас НСП дає набагато нижче значення $S_{20}^*(0)$, однак воно ближче до результатів моделювання ніж КТ і ЛСП. Ми припускаємо, що різниця між підходами КТ і СП пов'язана із недостатнім описом об'ємного тиску, який використовувався у КТ. Для знаходження цього тиску було застосовано загальний віріальний вираз у НСП. Для покращення отриманих з КТ (чи ЛНСП) результатів слід враховувати доданки вищих порядків, наприклад доданки які пов'язані з гаусовими флуктуаціями [160]. Зауважимо також, що на відміну від результатів КТ і ЛНСП, отримані з НСП і моделювання результати для $S_{20}^*(0)$ спадають до нуля перш ніж досягається критична область, таким чином для них

відсутня опукла частина фазової діаграми. З цього випливає, що у критичній області на контакті з поверхнею відсутнє орієнтаційне впорядкування частинок рідини.

5.5. Висновки

В рамках теоретико-польового підходу виконано дослідження парних кореляційних функцій, профілів густини та коефієнтів адсорбції просторово-обмеженого плинну із міжчастинковою взаємодією типу подвійного юкавівського потенціалу. Перевірено, що отримані числові результати добре узгоджуються із даними комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Показано, що флуктуаційні внески покращують опис профілів густини плинну та приводять до якісно відмінної залежності ізотерм адсорбцій від густини та температури ніж це передбачалося нижчими наближеннями, зокрема спостережено немонотонну поведінку для таких характеристик.

Запропоновано опис модель плинну із осцилюючим парним потенціалом в рамках теоретико-польового підходу. Досліджено вплив просторового обмеження у вигляді твердої стінки на даний плин при різних густинах та температурах. Порівнюючи із даними комп'ютерного моделювання, показано, що наближення середнього поля помітно переоцінює структурне впорядкування частинок біля поверхні, а врахування гаусівських флуктуацій суттєво покращує результати. Виявлена можливість немонотонної поведінки коефіцієнта адсорбції в залежності від густини плинну.

Використовуючи теоретико-польовий підхід проведено дослідження структурних властивостей нематогенного плинну обмеженого твердою поверхнею. Для профілю густини отримано кількісне узгодження результатів отриманих в наближенні середнього поля з результатами контактної теореми та якісне узгодження з даними комп'ютерного моделювання. Виявлено немонотонну залежність контактного значення профілю густини, що пояснюється конкуренцією м'якого відштовхування та анізотропного протягання, і це якісно узгоджується з даними комп'ютерного моделювання.

РОЗДІЛ 6

ПЛИН БІЛЯ СТІНОК, ЩО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОЛІМЕРНИМИ ЩІТКАМИ

6.1. Вступ

Розробка нових методів у матеріалознавстві відкриває можливості для виготовлення твердих поверхонь із нанесеними на них регулярними нано- та мікρο-структурами [329]. Одним із таких методів покривання поверхні функціональними полімерними плівками, що дозволяє керувати властивостями рідин (сумішей) на нано- та мікρο-масштабі. Раніше, теоретичні дослідження таких процесів ґрунтувалися головним чином на таких методах моделювання, як Монте-Карло та молекулярна динаміка. Проте, вони є ресурсоємкими і малоефективними для опису складних мезофазних формувань, який потребує розгляду систем на великих просторових та часових масштабах. Тому, останнім часом стрімкого розвитку набув метод дисипативної динаміки, який оперує описом на рівні мезоскопічних частинок (фрагмент із 5-10 мономерів вуглеводневого ланцюжка, кластер молекул розчинника тощо). Перевагою дисипативної динаміки є коректний опис гідродинамічної границі, що досягається завдяки збереженню сумарного імпульсу системи. А відсутність твердого відштовхування призводить до швидкого зрівноваження досліджуваної системи, що особливо важливо при описі дво- та багатосортних систем, схильних до мікρο- та макрофазового розшарування. Ще одна практична цінність – можливість суттєвого збільшення кроку інтегрування рівнянь руху (порівняно із моделюванням на молекулярному рівні). Сили, які діють на кожную частинку, включають консервативні, дисипативні (сили тертя), випадкові та сили

зв'язків між мономерами в ланцюжках.

У даному розділі, представлено результати комп'ютерного моделювання мікрофазного розшарування одно- і дво- компонентного плин у порі функціоналізований неноструктурованими полімерними щітками. Для цього, використано мезоскопічний метод дисипативної динаміки (ДД). Показано, які морфології фаз можуть виникати в залежності від геометрії та розмірів такого наноstrukturування в умовах просторового обмеження. В рамках проведеного дослідження розглянуто дві моделі просторового обмеження, в якому знаходиться плин. Перша модель описує просторове обмеження у вигляді двох твердих стінок, які покриті періодичними смугами полімерних щіток. В іншій моделі використовується тверда стінка, покрита пористою полімерною плівкою або ж мембраною, яка також моделюється полімерною щіткою із відповідною поверхневою структурою. Проте, у цьому випадку, ми більше зосереджуємо свою увагу на процесі набрякання самої полімерної щітки і порівнюємо отримані результати із експериментом.

Результати цього розділу опубліковані в роботах [330–332].

6.2. Модель та деталі комп'ютерного моделювання

Досліджена модель представляє собою одно- або дво- компонентний плин сортів A і B , поміщений в пору із стінками, які функціоналізовані смугами полімерної щітки і складаються із мономерів сорту A . Розміри комірки моделювання в напрямках осей декартових координат становлять L_x , L_y і L_z . При цьому, періодичні умови накладені в напрямках X - і Y - координат, а дві непроникні стінки утворюють обмежений простір в напрямку Z -координат. Відстань між стінками визначається параметром d , під яким ми розуміємо розмір пори. Стінки функціоналізовані лінійними полімерними ланцюжками шляхом причеплення одного із їх кінців до поверхні стінки таким чином, щоб утворювати періодичну послідовність смуг полімерних щіток у напрямку осі X . При цьому, ширина смуг, до яких причеплені полімери, і ширина смуг без полімерів є однаковою та задається параметром w . Смуги, розташовані на обох стінках, розташовані синфазно або протифазно,

тобто покриті полімерами ділянки стінок знаходяться одна навпроти іншої, або навпаки – покриті ділянки стінок знаходяться навпроти непокритих Рис. 6.1. Слід зауважити, що вздовж осі Y стінки пори є однорідними. Об'єм між стінками пори заповнений частинками мономерів відповідних сортів, що представляють плин.

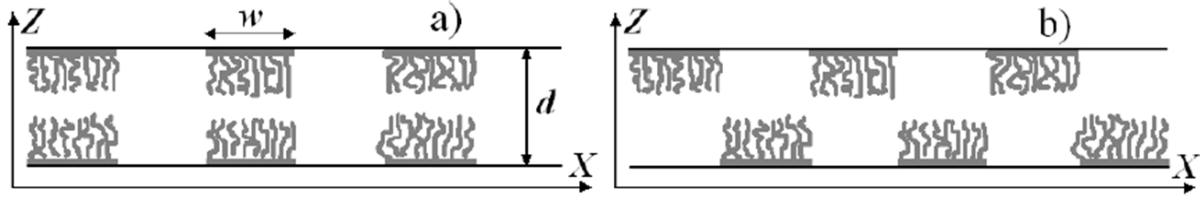


Рис. 6.1. Геометрія пори товщиною d із стінками, які функціоналізовані смугами полімерної щітки шириною w . Ліворуч – синфазне розташування смуг, праворуч – протифазне.

Для моделювання представленої системи використано метод дисипативної динаміки, запропонований Грутом та Вореном [247], який був розвинутий в даній роботі на випадок непроникних стінок просторового обмеження і причеплених до стінок полімерних ланцюжків. Полімерні ланцюжки представляють собою частинки з'єднані між собою гармонічними зв'язками:

$$\mathbf{F}_{ij}^B = -kr_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (6.1)$$

де $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ є векторами, що сполучають центри i -ої та j -ої частинок, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ і k є параметром пружності цього зв'язка. Крім того, взаємодія між всіма частинками в системі, і полімеру, і плину, описується сумою трьох парних сил [247]:

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (6.2)$$

а саме консервативною $\mathbf{F}_{ij}^C$, дисипативною $\mathbf{F}_{ij}^D$ та випадковою $\mathbf{F}_{ij}^R$ силами [247],

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a(1 - r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (6.3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (6.4)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\Delta t^{-1/2}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (6.5)$$

де $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$, $\mathbf{v}_i$ і $\mathbf{v}_j$ – це швидкості частинок, θ_{ij} – випадкове число, $\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$, $\langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{il} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t')$. Виходячи із виконання умови детального балансу та згідно до [333], амплітуди дисипативної і випадкової сил є пов'язані співвідношеннями $w^D(r_{ij}) = (w^R(r_{ij}))^2$ і $\sigma^2 = 2\gamma$. Для $w^D(r_{ij})$ зазвичай використовується аналітична форма у наступному вигляді

$$w^D(r_{ij}) = (w^R(r_{ij}))^2 = \begin{cases} (1 - r_{ij})^2, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1. \end{cases} \quad (6.6)$$

У всіх вище згаданих виразах використано стандартні параметри для методу ДД, які, в свою чергу, як і інші величини (довжина, маса, час та енергія) в наших розрахунках, виражаються в загально прийнятих приведених одиницях. А саме, загальна числова густина частинок в системі встановлена рівною $\rho = 3$, параметр тертя – $\gamma = 6.75$, коефіцієнт жорсткості зв'язку між частинками в полімерах – $k = 4$. Параметр a в консервативній силі визначає максимальне відштовхування між двома частинками, яке може виникнути при повному проникненні однієї частинку в іншу ($r_{ij} = 0$). Цей параметр слідує із ефективної взаємодії між частинками в системі і залежить від густини та температури.

Нами розглядається два сорти частинок, А і В. У випадку частинок однакового сорту використано наступні параметри консервативної взаємодії – $a_{AA} = a_{BB} = 25$, а для опису взаємодії між різними сортами – $a_{AB} = 40$. Параметр a_{AB} дозволяє регулювати здатність до змішування сорту А і В, і його можна пов'язати із параметром Флорі-Хагінса [247]. Задаючи в нашому комп'ютерному моделюванні значення $a_{AB} = 40$, ми моделюємо погану змішуваність сортів А і В. Подібні значення бралися в низці попередніх досліджень, наприклад при вивченні скелінгових властивостей полімерних ланцюжків [334] та фазової поведінки розгалужених кополімерів [335].

Моделюючи просторове обмеження у вигляді твердих стінок, ми повинні виходити із необхідної умови, що частинки в системі (плину і полімеру) ні в якому разі не повинні проникати крізь стінки. Існують декілька підходів реалізації цієї умови. Наприклад, стінки можна представити у вигляді шарів нерухомих частинок, як це було зроблено в роботах [218, 219, 336–339]. Проте, для цього частинки

розташовувались впорядковано у ґратку, а це має свій недолік. Адже впорядкована структура частинок, що формує стінки, може впливати на структуру частинок плин, які знаходяться поблизу [337–339]. В нашому ж дослідженні ми вважаємо, що стінки повинні бути безструктурними. З іншого боку, неупорядковане розташування нерухомих частинок, що формують стінки пор, не гарантує можливості випадкового проникання через них частинок плин. Тому, використано концепцію опису відбивання частинок, запропоновану в [340, 341], яка була доповнена додатковою умовою збереження загального імпульсу в системі. Щоб забезпечити цю умову в даній роботі, запропоновано відповідну модифікацію алгоритму ДД, яка полягає в підрахунку сумарного імпульсу, що передався стінкам в наслідок зіткнення із ними частинок в продовж кроку моделювання, та рівномірний розподіл цього імпульсу по всім частинкам в системі.

Ланцюжки, що моделюють полімери, причеплені одним із своїх кінцевих мономерів до певних точок на поверхні тої чи іншої стінки. Ці точки є випадкового розташовані в межах відповідних смуг із певною поверхневою густиною ρ_g і є фіксованими впродовж всього процесу моделювання. Значення ρ_g не може бути надто великим, бо в такому випадку, полімерна щітка не буде зазнавати значного впливу із сторони плин. З іншого боку, воно не може надто малим, оскільки тоді полімерна щітка буде поводитися, як розведена система майже незалежних полімерів. Шляхом проведення додаткових моделювань для різних значеннях ρ_g було виявлено, що найбільш раціональним значенням для поверхневої густини полімерів є $\rho_g = \rho/3 = 1$. Взаємодія кінцевого мономера в ланцюжку із точкою причеплення до стінки описується таким же чином, як і взаємодія між мономерами всередині ланцюжка (6.1). Параметр пружності також був вибраний таким самим $k_g = k = 4$. При цьому довжина самих ланцюжків була вибрана $L = 20$, тобто кожен ланцюжок складався із 20 частинок мономерів сорту А.

При дослідженні впливу просторового обмеження на плин значну роль відіграє розмір пори, яка задається, у нашому випадку відстанню між стінками $d = L_z$. В залежності від цього параметру кількість частинок могла становити від $N = 64000$ до $3.24 \cdot 10^6$. Комп'ютерне моделювання проводилося із часовим кроком

$\Delta t = 0.04$. Для інтегрування рівнянь руху частинок використовувався модифікований алгоритм Верле у швидкісній формі [247], що враховує присутність стінок. При цьому, перевірено, що сумарний імпульс в системі зберігається із точністю від 10^{-9} для найменшого розміру системи до 10^{-8} – для найбільшого.

Розподіл компонент в системі аналізувався на основі значень локальної густини $\rho_A(x, y, z)$ і $\rho_B(x, y, z)$ для частинок сортів А і В, відповідно. Локальна густина розраховувалась шляхом розбивки комірки моделювання на ґрид кубічних підкомірок розміром $0.75 - 2.0$ в залежності від розміру самої комірки моделювання. Значення локальної густини в підкомірках із координатами (x, y, z) усереднювалось для врівноважених систем, зазвичай впродовж останніх $2 - 5 \cdot 10^4$ кроків моделювання. Для візуального представлення тривимірного розподілу густини компонент А і В використовувалась їх різниця $\rho_{AB}(x, y, z) = \rho_A(x, y, z) - \rho_B(x, y, z)$ у вигляді відповідного кольорового забарвлення. А саме, чим $\rho_{AB}(x, y, z)$ є більш додатнім (більше сорту А) – тим більш насичений синій відтінок, а чим $\rho_{AB}(x, y, z)$ є більш від’ємним (більше сорту В) – тим більш насичений червоний відтінок. Область між фазами компонент сорту А і В ($\rho_{AB}(x, y, z) \sim 0$) позначена сірими відтінками. Для кращої видимості у трьох вимірах, фази, що відповідають $\rho_{AB}(x, y, z) < 0$ (червоний колір), зроблено прозорими.

6.3. Результати комп’ютерного моделювання та обговорення

Важливим аспектом впорядкування багатоконпонентного плин у такій порі є співвідносність характерних масштабів об’ємної фази із масштабами шаблону (у нашому випадку це ширина смуг w). Так, при співпадінні цих характерних розмірів, поверхня-шаблон ініціюватиме формування об’ємної фази, в протилежному випадку виникатиме фрустрація між поверхневою та об’ємною впорядкованими фазами. Кінцева рівноважна морфологія відображає статистичні закономірності поведінки усіх компонент, тому комп’ютерне моделювання є саме тим методом, який дозволяє дослідити цей процес безпосередньо.

6.3.1. Симетрична композиція розчинника

Розглянемо спочатку випадок синфазного розташованих смуг та симетричної суміші із сортів А і В. Довжина полімерних ланцюжків: $L = 20$, мономер ланцюжків вважаються сортом А. Для об'ємної густини частинок $\rho = 3$, поверхневої густини полімерів в смугах $\rho_g = 1$, довжини полімерів $L = 20$ та умови симетричності $N_A = N_B$ знайдено граничну товщину пори $d = 13.33$, при якій існує лише полімерна компонента із частинок А та розчинник із частинок сорту В. Для цієї товщини пори при зміні ширини смуг w отримано таку послідовність наноструктурованих морфологій: ламеларну (lamellar), проміжну та колоноподібну (pillar phase) (Рис. 6.2). При збільшенні товщини пори до $d = 20$, крім них, спостерігається також морфологія, яка складається із ізольованих крапель (droplet) (Рис. 6.2). Зауважено, що при великих товщинах пор d та ширинах смуг w на цю фазу накладаються ефекти об'ємного впорядкування, пов'язані із суттєвим збільшенням областей із співіснуючими частинками розчинника А і В. Схематична фазова діаграма зображена на Рис. 6.3.

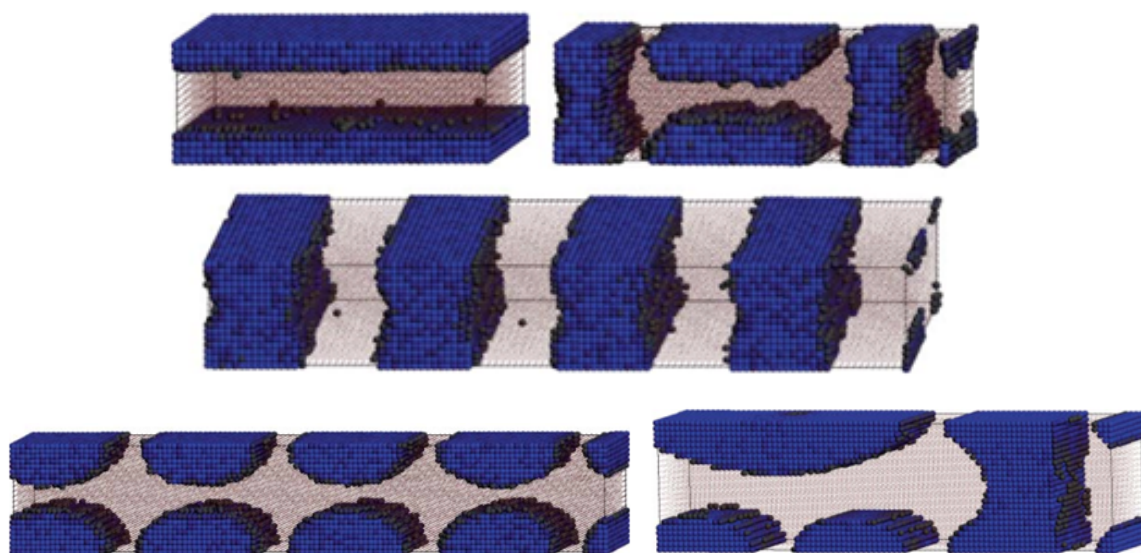


Рис. 6.2. . Ламеларна ($d = 13.333$, $w = 4$, вгорі зліва), проміжна ($d = 13.333$, $w \sim 5$, вгорі праворуч), колоноподібна ($d = 13.333$, $w > 10$, посередині), крапельна наноструктура ($d = 20$, $w = 13$, внизу ліворуч) та ефекти об'ємного впорядкування, накладені на крапельну наноструктуру ($d = 50$, $w = 30$, внизу праворуч).

Мікроструктура отриманих морфологій вивчена шляхом аналізу тензорів

гірації ланцюжків в різних фазах та із профілів локальної густини. Встановлено, що ланцюжки сплюснуті вздовж нормалі до поверхні в ламеларній фазі і суттєво витягнуті вздовж нормалі у колоноподібній фазі. Встановити чітке кіль-

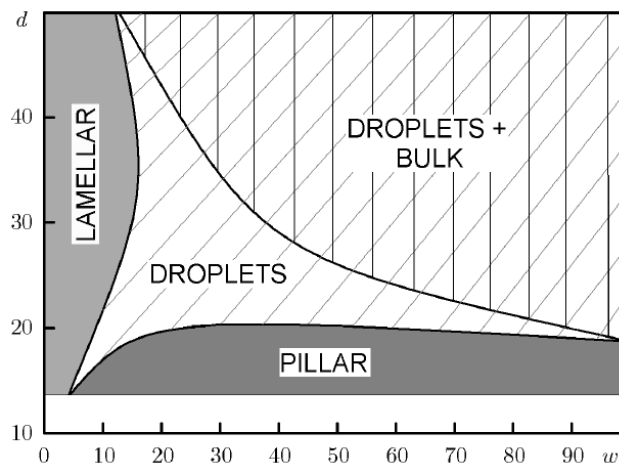


Рис. 6.3. Схематична фазова діаграма симетричної бінарної суміші в порі товщиною d , з наноструктурованими поверхнями, які містять симетричні смуги шириною w , до яких приєднано полімерні ланцюжки довжиною $L = 20$.

кісне розмежування між колоноподібною структурою та морфологією із ізольованими краплями полімера вдалось шляхом побудови профілів локальної густини в паралелепіпедах dx, y, z , які продовжують поверхневі смуги всередину пори ($dx = [0, w], [2w, 3w]$ тощо). Профілі локальної густини для ламеларної та колоноподібної наноструктури зображено на Рис. 6.4 відносно тієї просторової координати, за якою в кожній фазі відбувається просторова модуляція густини.

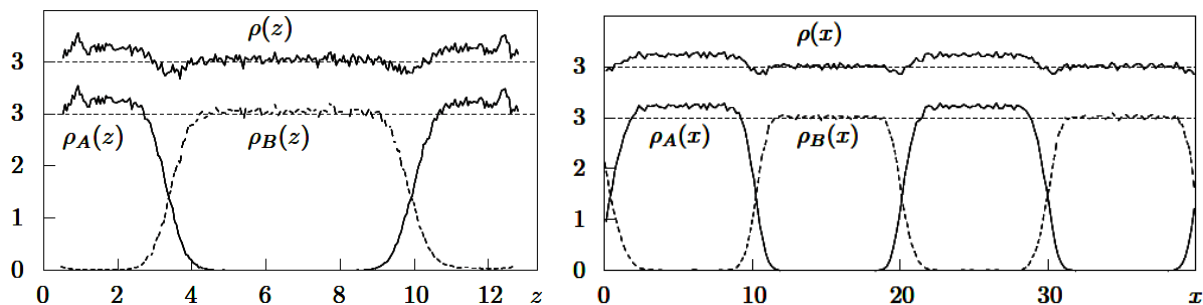


Рис. 6.4. Профілі локальної густини для ламеларної ($d = 13.33$, $w = 4$, ліворуч) та колоноподібної ($d = 13.33$, $w = 1$, праворуч) структур відносно відповідної просторової координати (індекси А, В позначають сорт частинок)

6.3.2. Вивчення впливу композиції розчинника

Для дослідження впливу композиції розчинника на формування морфологій ми розглядали системи, в яких смуги щіток відокремлені по горизонталі та/або по вертикалі на незначну відстань. За фіксованої довжини полімерних ланцюжків ($L = 20$) це означає відносно невеликі системи із розміром порядку $160 \times 50 \times 13$ одиниць довжини та кількістю частинок $0.3 \cdot 10^6$.

Нами показано, що при товщині пори d , ширині смуг w і радіусі гірації полімерних ланцюжків R_g , в області параметрів $d \sim R_g$, $w \sim R_g$ виникає низка наноструктурованих морфологій, сформованих за участі як смуг щітки, так і розчинника. Причиною формування таких морфологій є просторове зближення смуг у горизонтальному і/або вертикальному напрямку при відповідній зміні геометрії пори. Це спостережено у випадку симетричної суміші в термінах загальної кількості частинок сорту А і В. Проте, морфологічні зміни можуть бути викликані і зовсім іншим фактором – композицією розчинника (із сортів А і В) при незмінній геометрії пори. Такі ефекти очікуються при певному рівні наближення смуг в горизонтальному і/або вертикальному напрямках, але недостатньому для їх перекриття при малій кількості компоненти А в суміші. При збільшенні концентрації компоненти А вона може взяти активну участь у формуванні зв'язків між смугами шляхом їх змочування. Механізм, за допомогою якого розчинник виступає посередником у формуванні наноструктурованих морфологій, полягає у його адсорбції полімерною щіткою і, як результат, в її набряканні. Радіус гірації ланцюжків у межах щітки описується законом:

$$R_g = R(l_0(N - 1))^\nu \quad (6.7)$$

де $R = \text{const.}$, l_0 – рівноважна довжина зв'язків між мономерами, N – кількість мономерів, а показник $\nu = 0.5$ для стану полімерного розплаву (ланцюжки щітки не мають контакту з розчинником, щітка в стані колапсу) і $\nu \approx 0.59$ для випадку набряклої щітки (кожен ланцюжок оточений і контактує з добрим розчинником). Обидва вказані стани можуть реалізуватись лише при умові негустої щітки (в

нашому випадку це саме так, поверхнева густина прищеплення ланцюжків $\rho_g = (1/3)\rho$, де ρ -об'ємна густина мономерів у системі).

У першому наборі моделювання використано пори із геометрією $d = 22$, $w = 13$ та синфазним розміщенням смуг та $d = 20$, $w = 13$ із протифазним розміщенням за умови, що пора заповнена однорідним розчинником сорту С. Спочатку розглянуто два граничні типи розчинника відносно полімерної щітки (сорт А) – доброго (параметр відштовхування $a_{AC} = a_{AA} = 25$) та поганого ($a_{AC} = 40$) розчинників. Для кожного граничного типу знайдено середнє значення довжини зв'язку l_0 та середній радіус гірації R_g і застосовано закон скейлінгу (6.7) із значеннями відповідно $\nu = 0.59$ та $\nu = 0.5$. Звідси для кожного випадку знайдено сталу R згідно із (6.7) із практично однаковими значеннями для неї в усіх чотирьох розглянутих випадках (див. Табл. 6.1). Цей результат підтверджує те, що при зміні розчинника від поганого до доброго полімерна щітка переходить із режиму скейлінгу типу “полімерний розплав” у режим “полімера в доброму розчиннику”.

Тепер узагальнимо розгляд на випадок, коли “якість” розчинника плавно змінюється від “поганого” до “доброго”, що відповідає проміжним значенням a_{AC} від 40 вниз до 25. З метою кількісної характеристики морфологій, які утворюватимуться шляхом перекриття смуг щіток, введемо інтеграли їх поздовжнього I_x та поперечного I_z перекриття:

геометрія пори	розчинник	l_0	R_g	R
$d = 22$, синфазна	$a_{AC} = 40$ ($\nu = 0.50$)	0.893	1.909	0.463
	$a_{AC} = 25$ ($\nu = 0.59$)	0.937	2.557	0.468
$d = 20$, протифазна	$a_{AC} = 40$ ($\nu = 0.50$)	0.892	1.909	0.464
	$a_{AC} = 25$ ($\nu = 0.59$)	0.936	2.558	0.468

ється від “поганого” до “доброго”, що відповідає проміжним значенням a_{AC} від 40 вниз до 25. З метою кількісної характеристики морфологій, які утворюватимуться шляхом перекриття смуг щіток, введемо інтеграли їх поздовжнього I_x та поперечного I_z перекриття:

$$I_x = \frac{\sum_{\langle ik \rangle} \int_0^{L_x} \rho_i(x) \rho_k(x) dx}{\sum_{\langle ik \rangle} \int_0^{L_x} dx}, \quad I_z = \frac{\int_0^d \rho_{bot}(z) \rho_{top}(z) dz}{\int_0^d dz}$$

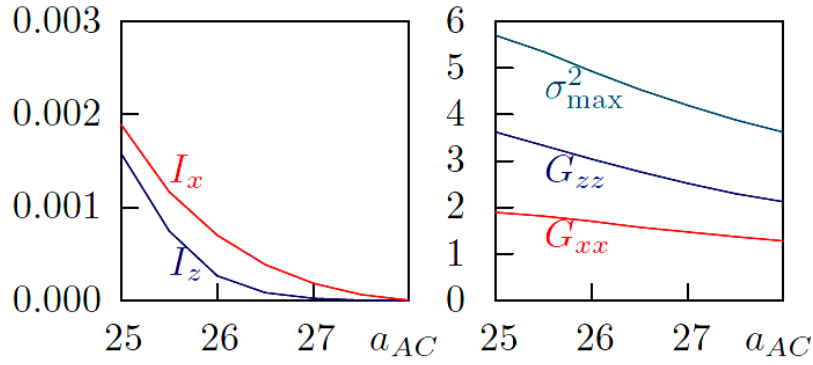


Рис. 6.5. $d = 20$, $w = 13$, протифазне розміщення смуг щітки, поведінка інтегралів перекриття по X та Z , компонент тензора гірації та квадрата головної півосі еквівалентного еліпсоїда ланцюжків щітки при зміні якості розчинника від “поганого” ($a_{AC} = 40$) до “доброго” ($a_{AC} = 25$).

де $\rho_i(x)$ - i -та смуга і сумування для I_x виконується за сусідніми по X смугами $\langle ik \rangle$, які розташовані на тій же поверхні пори, а bot та top позначають відповідно сукупні профілі густин усіх нижніх та верхніх смуг. Метрика полімерних ланцюжків характеризується компонентами тензора гірації:

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_{i,\alpha} - R_{\alpha}) (r_{i,\beta} - R_{\beta})$$

який знаходиться з положень кожного мономера r_i та положення центру мас полімерного ланцюжка R . Результати для інтегралів перекриття та компонент тензора гірації, а також для квадрата головної півосі еквівалентного еліпсоїда $\sigma_{\max}^2$ при плавній зміні якості розчинника подані на Рис. 6.5 ($d = 20$, $w = 13$, протифазне розміщення смуг щітки, див. правий малюнок на Рис. 6.1). Як видно з рисунка, при наближенні a_{AC} до 25, інтеграли перекриття зростають, вказуючи на практично синхронне змикання смуг по обох напрямках (X і Z). Це є результатом набрякання смуг, що підтверджується ростом обох компонент тензора гірації та квадрата максимальної півосі. Суттєвим моментом тут є монотонна зміна усіх вказаних характеристик із пониженням значення a_{AC} .

Перейдемо тепер до випадку, коли пора заповнена розчинником, а саме сумішшю із частинок сортів А і В. Параметр відштовхування різних компонент вибрано постійним: $a_{AB} = 40$, тому зміна композиції суміші (задана часткою компоненти В: f_B) виступає як узагальнений регулятор того, наскільки суміш-

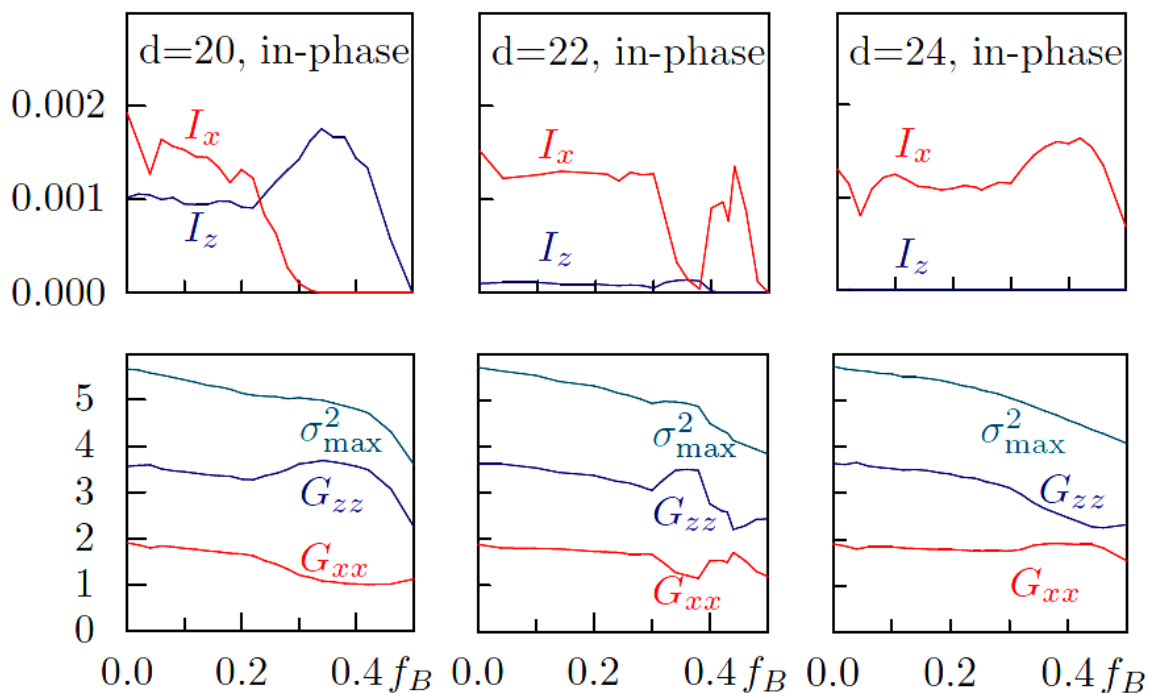


Рис. 6.6. $d = 20, 22, 24$, $w = 13$, синфазне розміщення смуг щітки, поведінка інтегралів перекриття по X та Z , компонент тензора гірації та квадрата головної півосі еквівалентного еліпсоїда ланцюжків щітки при зменшенні частки компоненти В розчинника від 0.5 до 0.0.

розчинник є добрим для щітки. Аналогія із однорідним розчинником типу С, розглянутим раніше, є неповною, оскільки суміш (на відміну від однорідного розчинника) має здатність до розшарування компонент. Це суттєво виявляється у поведінці інтегралів перекриття та компонент радіуса гірації. Для випадку синфазного розташування смуг виконано моделювання для пор із розмірами $d = 20, 22, 24$, $w = 13$. Результати подано на Рис. 6.6 і вони суттєво відрізняються від тих, які спостерігались для випадку однорідного розчинника (Рис. 6.5) через наявність яскраво виражених максимумів для усіх характеристик. Так, при $d = 20$ при зменшенні f_B від 0.5 до 0 спочатку зростає I_z (смуги щітки змикаються в напрямку Z), а при значеннях $f_B = 0.2 - 0.3$ зростає I_x (смуги щітки також змикаються в напрямку X), що супроводжується деяким спадом I_z (частина частинок розчинника перетікає у горизонтальні змички між смугами).

Візуально ці перетворення морфологій зображено для низки характерних значень f_B на Рис. 6.7. Області, де переважає полімер – сині, компонента А роз-

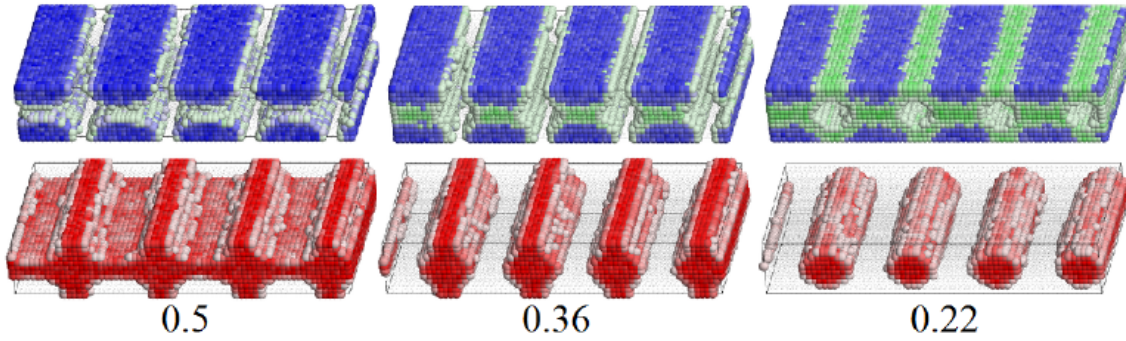


Рис. 6.7. $d = 20$, $w = 13$, синфазне розміщення смуг щітки. Характерні морфології, сформовані за посередництвом розчинника-суміші при різних значеннях f_B . Окремі смуги ($f_B = 0.5$, ліворуч), медійовані розчинником А колони ($f_B = 0.36$, центр), смуги з'єднані по обох осях і, відповідно – порядкові циліндри із компоненти В ($f_B = 0.22$, праворуч).

чинника – зелені, компонента В розчинника – червоні. Для покращення візуалізації та сама морфологія показана двічі, вгорі – частинки типу А (полімер та компонента А розчинника), внизу – компонента В розчинника.

При $d = 22$ ситуація зворотня – при зменшенні f_B від 0.5 до 0 спочатку зростає I_x (смуги щітки зникаються в напрямку X), а потім I_z . При подальшому рості d до 24 відмінні від нуля значення I_z не спостерігаються через достатню віддаленість смуг у напрямку Z для цього розміру пори d . Зауважимо, що, по-перше, змикання смуг у кожному напрямку (ріст I_z або I_x) відбувається синхронно із розтягненням полімерних ланцюжків у відповідному напрямку, що видно із поведінки компонент тензора гірації. Таким чином, пониження ентропії полімерного ланцюжка при його розтягу компенсується пониженням ентальпії взаємодії між частинками сорту А полімера та розчинника при злитті смуг. Відмітимо також, що ланцюжки переорієнтовуються вздовж відповідної осі при відносно малих змінах їх довгих осей (поведінка $\sigma_{\max}^2$ має суттєво менше аномалій ніж G_{kk} і мало відрізняється від випадку однорідного розчинника, Рис. 6.9). По-друге, збільшення I_z , G_{zz} при зміні f_B супроводжується спадом I_x , G_{xx} і навпаки. Таким чином, частинки розчинника динамічно перетікають у простір, вільний від смуг, формуючи таку морфологію, яка є найкращим балансом між ентропійними та ентальпійними вкладками для кожного конкретного значення f_B . Схожа, але навіть багатша на переходи між морфологіями, ситуація спостерігається і для випадку протифа-

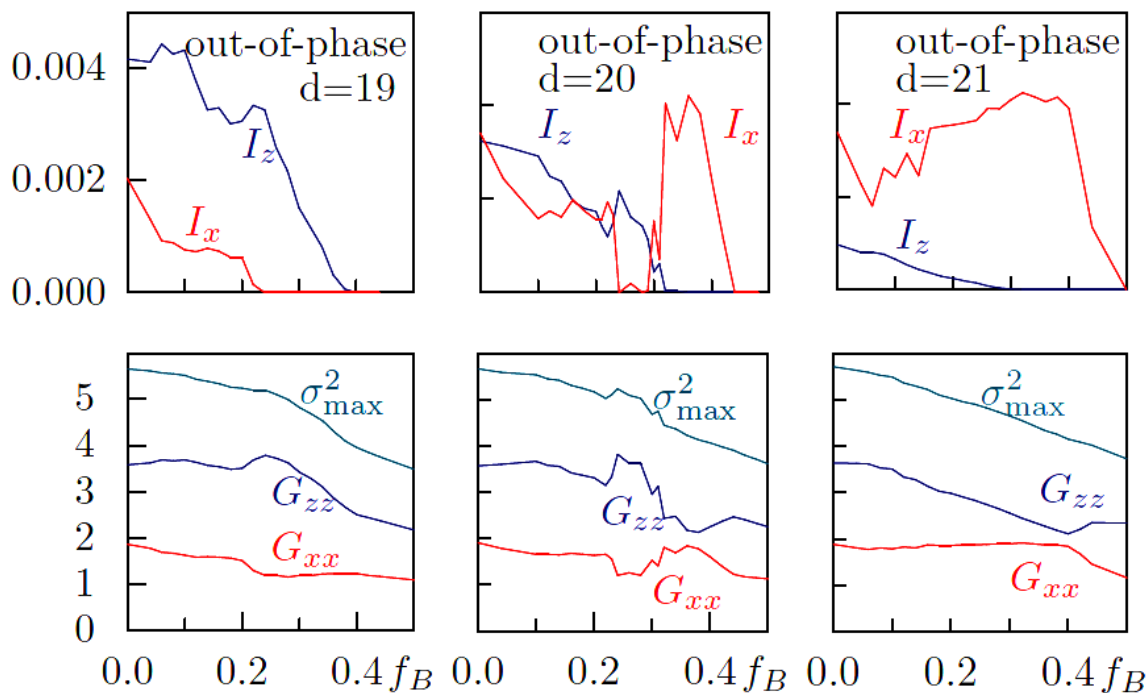


Рис. 6.8. $d = 19, 20, 21$, $w = 13$, протифазне розміщення смуг щітки, поведінка інтегралів перекриття по X та Z , компонент тензора гірації та квадрата головної півосі еквівалентного еліпсоїда ланцюжків щітки при зменшенні частки компоненти В розчинника від 0.5 до 0.

зного розташування смуг (Рис. 6.8).

Для розміру пори $d = 19$ та 21 спостерігаємо аналогічну ситуацію до випадку синфазного розміщення смуг – для $d = 19$ при пониженні f_B від 0.5 до 0 спочатку зростають I_z , G_{zz} , потім – I_x , G_{xx} , для $d = 21$ – навпаки. Середнє (із розглянутих нами) значень $d = 20$ вловлює цікавий ефект переключення морфологій. Так, при $f_B = 0.3 - 0.45$ смуги змикаються вздовж X (медійована розчинником ламеларна фаза (Рис. 6.9, по центру), а при $f_B = 0.2 - 0.3$ формуються змички в напрямку Z за рахунок руйнування змичок вздовж X , які були при $f_B > 0.3$ (Рис. 6.9, праворуч). Таким чином, знову можемо зробити висновок, що суміш-розчинник грає активну роль у формуванні морфологій і для кожної компонентності сприяє пошуку таких структур, які балансують сумарну вільну енергію системи.

Отримані наноструктуровані фази можуть мати технологічне застосування. По-перше, це нанофлюїдика, наприклад, хроматографія (розділення сумішей

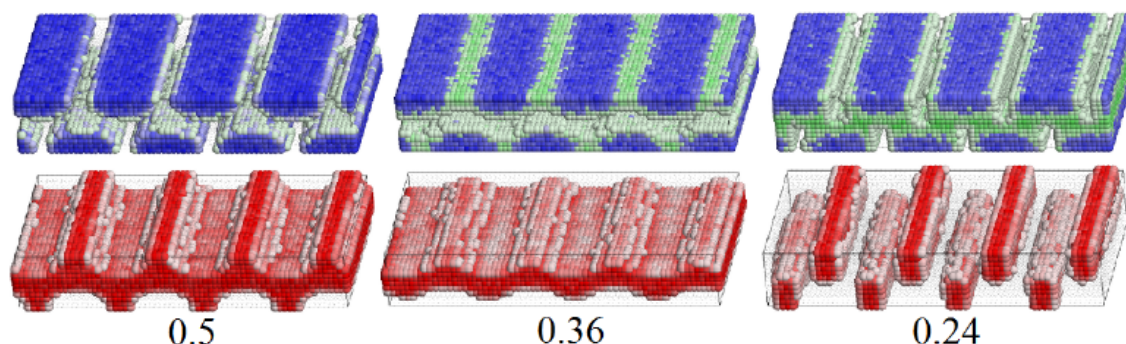


Рис. 6.9. $d = 20$, $w = 13$, протифазне розміщення смуг щітки. Характерні морфології, сформовані за посередництва розчинника-суміші при різних значеннях f_B . Окремі смуги ($f_B = 0.5$, ліворуч), медійована розчинником ламеларна фаза ($f_B = 0.36$, центр), меандр-фаза ($f_B = 0.24$, праворуч).

в потоці шляхом їх пропускання через структуровані пори). Компоненти суміші матимуть різну швидкість проходження залежно від їх ступеня змішування із елементами наноструктурованої пори та характеризуватимуться різною швидкістю на виході із пори. По-друге, як добрий розчинник може бути використано олігомер-крослінкер, за допомогою якого можна зафіксувати хімічно отриману наноструктуру шляхом гелеутворення. Допоміжна компонента (в нашому випадку, типу В) може бути усунена вимиванням для формування нано-каналів, або заповнена іншою компонентою із заданими властивостями (напр., магнітними). Таким чином, отримані нами морфології можуть слугувати як шаблони для виготовлення нанооб'єктів.

6.4. Комп'ютерне моделювання процесу набрякання пористої мембрани

На основі моделі, розробленої для полімерних щіток, причеплених до твердої стінки та таких, що контактують із сумішшю доброго і поганого розчинника, запропоновано модель пористої мембрани. Дана модель покликана описувати процес набрякання стимул-чутливої тонкої мембрани, що складається із ланцюжків полі(2-вінілпіридину) (P2VP). Експериментально показано, що в процесі виготовлення такого роду пористої мембрани, спостерігається процес її набрякання по мірі проникання в неї поліетиленоксиду (PEO), який відіграє роль доброго роз-

чинника. Це, в свою чергу, спричинює збільшення товщини мембрани та зменшення діаметру пор. Метою цього дослідження було відтворити експериментальні результати на якісному рівні, провівши розрахунки за допомогою комп'ютерного моделювання методом дисипативної динаміки (ДД).

6.4.1. Модель і деталі комп'ютерного моделювання

Для дослідження процесу набрякання пористих полімерних плівок проведено комп'ютерне моделювання методом ДД [247]. Для цього нами розроблено мезоскопічну модель мембрани у вигляді полімерної щітки подібну до тої, що використовувалась при вивченні наноструктурованих щіток на поверхні твердих стінок пор [330]. При цьому, як і раніше, ланцюжки полімерів були причеплені одними із своїх кінців до стінки. Проте, на цей раз, полімерною щіткою покривалася лише одна стінка, яка представляла собою субстрат твердого матеріалу, на якій розглядалася мембрана. Довжина полімерних ланцюжків, що склалися із частинок сорту A і представляла собою молекули P2VP, становила $L_z = 20$ (20 частинок сорту A в кожному із ланцюжків). Друга стінка розташовувалася на відстані L_z від першої і відігравала технічну роль, припускаючи, що $L_z = 20$ є достатньою великою, щоб не мати значного впливу мембрану з боку цієї стінки. В процесі дослідження, нами було спостережено, що товщина отриманих мембран завжди була суттєво меншою ніж $L_z = 20$, а ефекти, в наслідок присутності протилежної до мембрани стінки незначними, або ж зовсім відсутні. Ланцюжки полімеру чіплялися рівномірно по всій поверхні стінки (субстрату) розміру $L_x = 150$ і $L_y = 150$ із поверхневою густиною $\rho_s = 2.0$, за виключенням круглих ділянок, що відповідали порам. Розмір цих ділянок визначався діаметром $D = 25$, і вони були розташовані випадково таким чином, щоб відстань між центрами пор не повинна була бути меншою ніж їхній розмір плюс ще деяка невелика буферна зона ($r > D + 0.5$). Кількість таких ділянок (пор) була вибрана 16, що корелює із значеннями поверхневої концентрації пор, яка використовувалась на експерименті, так само як і розміри D – також були взяті відповідно до тих, що спостерігалися

експериментально.

Полімерна щітка сорту A знаходилась в середовищі двокомпонентного плинну, що складався із поганого і доброго розчинників. Молекули плинну моделювалися окремими частинками сорту B і сорту C для поганого і доброго розчинника, відповідно. Завдяки повній незмішуваності частинок сорту A (полімерів) та частинок сорту B (поганого розчинника), поганий розчинник виконував функцію наповнювача простору не зайнятого полімером, забезпечуючи при цьому поверхневий натяг полімерної фази. Добрий розчинник (сорт C) – це молекули РЕО та інші добре розчинні сполуки, які могли бути задіяні в процесі. Концентрація доброго розчинника в системі визначалася параметром $f = N_C / (N_B + N_C)$, де N_B і N_C – кількість частинок поганого і доброго розчинника відповідно. Загальна густина частинок всіх сортів в системі традиційно становила $\rho = 3$. Таким чином, при наявних розмірах системи $L_x = L_y = 150$ і $L_z = 20$, повна кількість частинок в комірі моделювання досягала значення 1350000.

Відповідно до алгоритму ДД, взаємодія між частинками сортів A , B і C описувалась силами (6.1)-(6.5). Більшість параметрів взаємодій між частинками була такою, як і в попередньому дослідженні (див. підрозділ 6.2). Лише консервативні сили були дещо іншими: $a_{AA} = a_{BB} = a_{CC} = 25$, $a_{AB} = a_{BC} = 40$ і $a_{AC} = 15$. Оскільки ці параметри характеризують силу відштовхування між відповідними сортами частинок, то, встановлюючи, великі значення для a_{AB} і a_{BC} , ми визначаємо розчинник B як поганий, а мале значення для a_{AC} характеризує добре розчинну компоненту плинну C в полімерній фазі A .

По мірі додавання доброго розчинника в систему, тобто збільшуючи значення параметру f , спостерігалися зміни в геометрії побудованої пористої мембрани. За рахунок потрапляння доброго розчинника в полімерну фазу, спостерігалось набрякання мембрани, що проявлялося у збільшенні її товщини та зменшенні розмірів пор. У нашому дослідженні ми змінювали кількість доброго розчинника в системі від значень $f = 0$ ("суха" мембрана) до тих значень, при яких пори повністю закриваються. Процес моделювання при заданому параметрі f відбувався у дві стадії. На першій стадії (50000 кількість кроків моделювання) система приво-

дилась у рівновагу, а на другій стадії (наступні 50000 кроків моделювання) відбувався аналіз тривимірного розподілу густини компонент A , B і C , використовуючи траєкторії частинок, які зберігалися кожні 1000 кроків. При цьому, часовий крок становив 0.04 (в одиницях ДД). Щоб отримати тривимірний розподіл густини частинок, система розбивалася у вигляді 3D-гратки кубічних елементів розміром 1.0. Знаючи кількість частинок у кожному такому елементі, розраховувалася їх густина як функція від координат (x, y, z) . Ця густина усереднювалася впродовж 50000 кроків моделювання. Отримані результати дозволили чітко означити інтерфейс між мембраною та поганим розчинником та оцінити характеристичний показник – так званий ступінь набрякlosti: $\kappa = 1/(1 - f_{ms})$. Цим показником оперували дослідники проводячи свої експерименти, і він залежить від концентрації доброго розчинника безпосередньо в полімерній фазі $f_{ms} = n_{ms}/(n_{mp} + n_{ms})$, де n_{ms} – кількість молекул доброго розчинника в мембрані, а n_{mp} – кількість молекул полімеру P2VP, з якої складається ця мембрана.

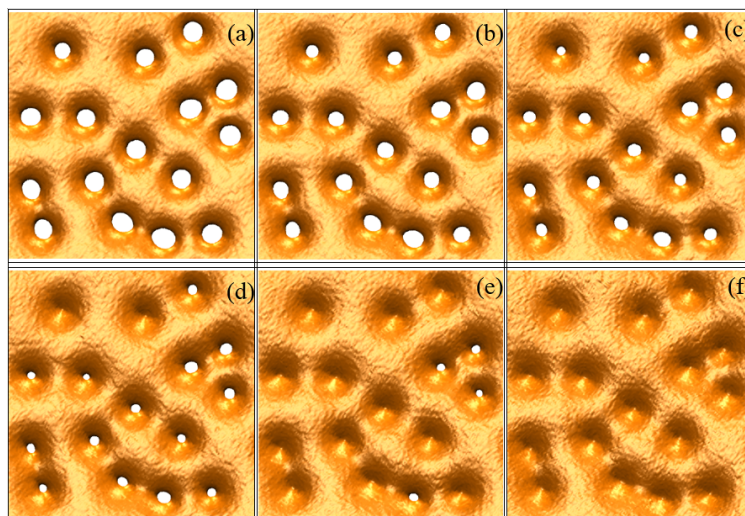


Рис. 6.10. Зображення модельної мембрани (вигляд зверху), отримані із комп'ютерного моделювання при різних значеннях ступеню набрякання, $\kappa = 1/(1 - f_{ms})$: (a) 1.00 (“суха” мембрана), (b) 1.13, (c) 1.26, (d) 1.39, (e) 1.52 та (f) 1.64.

6.4.2. Результати і обговорення

Володіючи розподілом густини, здійснено візуалізацію межі розділу між мембраною і поганим розчинником, використовуючи режими побудови ізоповер-

хонь в програмі VMD [342]. Таким чином, нами отримано вигляд модельованих мембран. На Рис. 6.10 показано такі мембрани при різних κ (вигляд зверху). На представлених рисунках можна прослідкувати, як змінюється діаметр пор із збільшенням кількості доброго розчинника в мембрані. Від самого початку, навіть без розчинника ($\kappa = 0$), зауважено сильну полідисперсність розмірів пор в залежності від їхнього взаємного розташування. По мірі набрякання мембрани дисперсія розмірів пор збільшується (див. Рис. 6.11). Як наслідок, пори звужуються неоднорідно і можуть закриватися при різних κ . При чому, спостережено, що пори закриваються при більших κ в місцях найбільшого їхнього скупчення. Ми пов'язуємо це із дефіцитом полімерної фази, коли пори знаходяться в безпосередній близькості одна до другої.

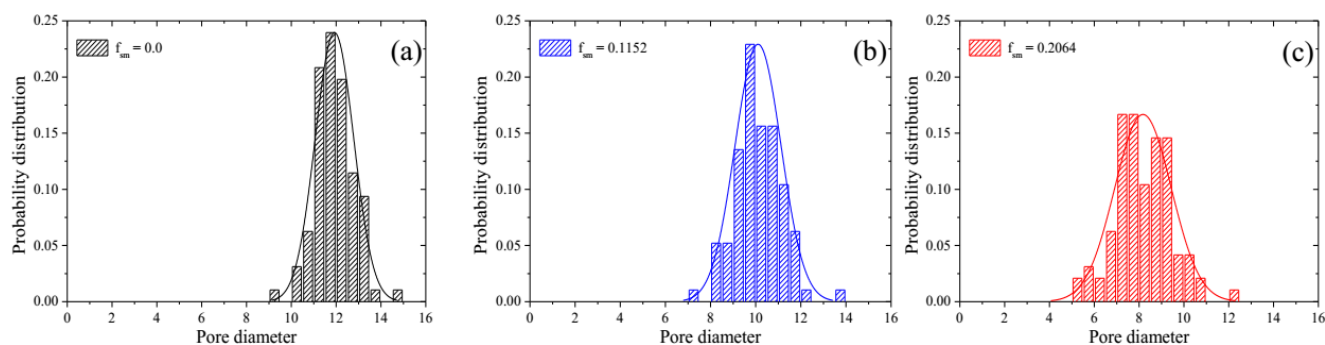


Рис. 6.11. Гістограми розподілу розміру пор (в одиницях ДД), отриманий для мембран представлених на Рис. 6.10 при різних $\kappa = 1/(1 - f_{ms})$: (a) 1.00 (“суха” мембрана), (b) 1.13 і (c) 1.26.

Слід зауважити, що для зменшення статистичної похибки і покращення репрезентативності наших результатів при розрахунку середніх величин було розглянуто шість випадкових конфігурацій пор. Таким чином, обчислюючи середні значення розміру пор, нами було розглянуто шість гістограм їхнього розподілу, пораховано середні значення для кожної із конфігурацій та усереднено по різних конфігураціям. На Рис. 6.12 показано залежність середнього розміру пор мембрани від ступеня набрякання κ .

Розподіл густини використано також для отримання розподілів товщини мембрани вздовж ХУ площини. Перший максимум на такому розподілі співпадає із нульовою товщиною мембрани і відповідає ділянкам мембрани, де розташовані

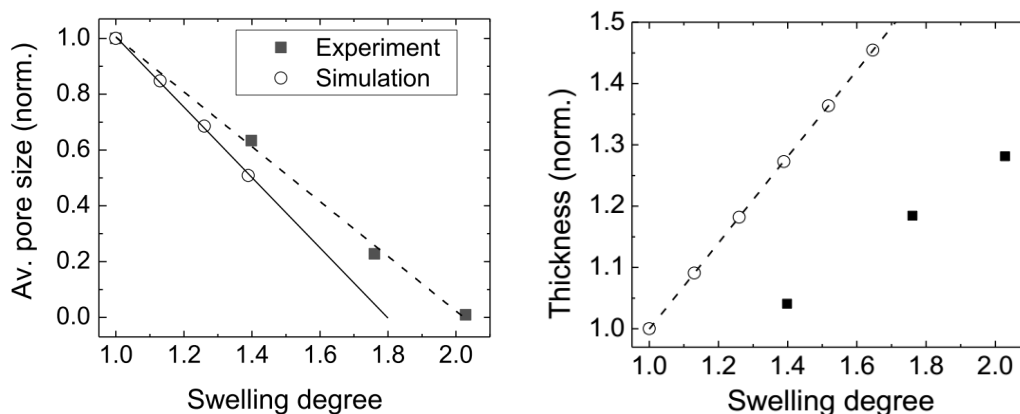


Рис. 6.12. Середній розмір пор (ліворуч) та товщина мембрани (праворуч) в залежності від ступеню набрякання мембрани κ .

пори. Другий максимум відповідає майже плоским ділянкам мембрани, що є власне товщиною мембрани, яка може бути поміряна як відстань між стінкою, до якої кріпиться мембрана, та поверхнею мембрани. На Рис. 6.12 показано залежність товщини мембрани від ступеню її набрякання κ та представлено порівняння цього показника із експериментом. Як видно, в обидвох випадках ця залежність має лінійний характер. Як і у випадку розрахунку розмірів пор, значення для товщини мембрани є результатом усереднення по шести випадкових конфігураціях пор.

6.5. Висновки

Методом комп'ютерного моделювання дисипативної динаміки вивчено процеси розшарування бінарної суміші в порі із наноструктурованими стінками у вигляді смуг полімерних щіток. Встановлено, що в режимі негустої щітки полімерні ланцюжки можуть перемикатися у різні режими залежно від властивостей розчинника-наповнювача. При заповненні поганим розчинником реалізується закон скейлінгу полімерного розплаву, при заповненні добрим розчинником — закон скейлінгу окремого ланцюжка в доброму розчиннику.

Встановлено умови, при яких можуть утворюватися фази тої чи іншої морфології (шаруваті, колоноподібні, змішані, краплеподібні), які визначаються шириною пори та товщиною смуг щіток. Показано, що зміна композиції доброго і поганого розчинника веде до ще більшої різноманітності мезоскопічних фаз,

зокрема, спостережено одновимірне і двовимірне структурування. Спостережено, що при певних співвідношеннях ширини пори та товщини смуг, а також в залежності від взаємного розташування смуг на протилежних стінках, полімерні щітки здатні замикати і розмикати пору при зміні композиції розчинників.

Виконано моделювання для випадку пори, заповненої сумішшю доброго та поганого розчинника, для різної композиції останнього. В цьому випадку розчинник розшаровується, а процес визначається розташуванням смуг щіток. Знайдено, що розчинник-суміш динамічно перемикає морфології при зміні композиції, балансуючи, таким чином, ентропію змішування, ентропію полімерних ланцюжків та ентальпію взаємодії компонент.

Запропоновано опис процесу набрякання пористої мембрани в залежності від кількості доброго розчинника. Розраховано залежності розміру пор та товщини мембрани від кількості розчинника. Отримані результати добре узгоджуються із експериментальними даними на якісному рівні.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розвинуто та застосовано низку теоретичних підходів для опису термодинамічних та структурних властивостей просторово обмеженого плинну. Результати теорії доповнено розрахунками виконаними за допомогою методів, комп'ютерного моделювання.

Головні висновки роботи можна сформулювати у вигляді наступних тверджень:

1. Теорія масштабної частинки узагальнена на випадок опису термодинамічних властивостей твердокулькового плинну в неупорядкованій матриці пористого середовища. Розглянуто декілька моделей неупорядкованого пористого середовища: матриця рівноважної системи твердих сфер, матриця випадково розташованих твердих сфер з перетинанням, губкоподібна матриця та матриця твердих сфероциліндричних частинок. Порівняння із даними комп'ютерного моделювання для хімічного потенціалу плинну в матриці вказує на те, що запропонована теорія забезпечує дуже добрий кількісний опис термодинамічних властивостей в широкому діапазоні параметрів системи.
2. Шляхом порівняльного аналізу термодинамічних властивостей твердокулькового плинну в неупорядкованих матрицях із якісно відмінною морфологічною структурою перевірено ідею так званого морфологічного підходу. На прикладі моделей матриці випадково розташованих твердих сфер з перетинанням і губкоподібної матриці показано, що твердокулковий плин в матрицях із однаковими пористостями та приведеними площами поверхні пор буде володіти однаковими залежностями хімічного потенціалу від густини.
3. В рамках теорії збурень продемонстровано застосовність теорії масштабної

частинки для опису системи відліку при вивченні фазової поведінки газ-рідина простих та сіткоутворюючих рідин. Показано, що отримані фазові діаграми газ-рідина добре узгоджуються із даними комп'ютерного моделювання. Спостережено, що для обох типів плин у просторове обмеження неупорядкованої матриці спричинює звуження області співіснування газ-рідина та пониження критичної температури і густини. І навпаки, збільшення розміру матричних частинок, при фіксованій пористості, спричинює розширення області співіснування та ріст критичних параметрів.

4. В рамках єдиного підходу, що враховує ефекти тричастинкових кореляцій, обчислено фазові діаграми газ-рідина примітивної моделі іонного плин з асиметрією в розмірах і зарядах. Вперше пояснено результати комп'ютерного моделювання, а саме, показано, що при фіксованих валентностях катіонів та аніонів критична температура і критична густина зменшуються і область співіснування газ-рідина звужується зі збільшенням асиметрії в розмірах іонів.
5. В рамках трьох теоретичних підходів (наближення хаотичних фаз, середньосферичного наближення та асоціативного середньосферичного наближення) здійснено порівняльне дослідження фазових діаграм найпростішої моделі іонного розчину з явним врахуванням розчинника. Показано, що, загалом, три наближення дають якісно подібні фазові діаграми: з підвищенням тиску криві співіснування зсуваються в область вищих концентрацій розчинника, проте асоціативне середньосферичне наближення приводить до найкращого кількісного узгодження з даними комп'ютерного моделювання.
6. Розроблено два підходи до опису термодинамічних властивостей, включаючи фазову рівновагу, іонних плинів в неупорядкованих пористих матрицях: мікроскопічний підхід, що дозволяє врахування ефектів кореляцій вищих порядків, і термодинамічний підхід, що використовує ідею іонної асоціації. Обидва підходи поєднуються з теорією масштабної частинки для опису термодинаміки системи відліку. На цій основі вперше вдалося описати вплив

невпорядкованого просторового обмеження на фазові діаграми газ-рідина іонних плинів з асиметрією іонів в розмірах і зарядах.

7. Спостережено, що поряд з рисами, що є спільними для іонних і простих (незаряджених) плинів, такими як зсув критичної точки в бік нижчих температур та густин і звуження кривої співіснування зі зменшенням пористості, фазові діаграми газ-рідина асиметричної примітивної моделі іонного плин у неупорядкованій матриці мають відмінності. Показано, що збільшення асиметрії в розмірах протилежно заряджених іонів веде до пришвидшення зсуву критичної точки і навіть до зникнення фазового переходу у випадку малих матричних частинок, а асиметрія в зарядах може послаблювати вплив матриці.
8. В рамках теоретико-польового підходу виконано дослідження парних кореляційних функцій, профілів густини та коефіцієнтів адсорбції просторово-обмеженого плин з міжчастинковою взаємодією типу подвійного потенціалу Юкави та осцилюючого потенціалу Юкави. Порівняння із даними комп'ютерного моделювання, показало, що наближення середнього поля помітно переоцінює структурне впорядкування частинок біля поверхні, а врахування гаусових флуктуацій суттєво покращує результати. Виявлено можливість немонотонної поведінки коефіцієнта адсорбції в залежності від температури і густини для досліджуваних плинів.
9. Використовуючи теоретико-польовий підхід в наближеннях середнього поля (НСП) та лінеаризованого середнього поля (ЛНСП), досліджено структурні та орієнтаційні властивості нематичного плин, обмеженого твердою поверхнею. Порівняння із даними комп'ютерного моделювання показує, що обидва наближення дають кількісно добре передбачення контактного значення профілю густини плин, хоча сам профіль густини точніше відтворюється в наближенні НСП. З іншого боку, значення профілю параметра порядку, отриманого в наближенні НСП є сильно завищені, хоча його загальна якісна поведінка є подібною до тої, що дає комп'ютерне моделювання. Наближення

ЛНСП не дає добрий опис профілю параметру порядку навіть на якісному рівні. Зауважено, що залежність контактного значення профілю густини нематичного плин у від температури проявляє немонотонну поведінку.

10. За допомогою методу дисипативної динаміки досліджено процеси мікрофазного розшарування бінарної суміші доброго і поганого розчинників в порі із твердими стінками, функціоналізованими полімерними щітками у вигляді послідовних смуг певної товщини. Встановлено умови, при яких можуть утворюватися фази тої чи іншої морфології (шаруваті, колоноподібні, змішані, краплеподібні), які визначалися шириною пори та товщиною смуг щіток. Показано, що зміна композиції доброго і поганого розчинника веде до ще більшої різноманітності мезоскопічних фаз, зокрема, спостережено одновимірне і двовимірне структурування. Спостережено, що при певних співвідношеннях ширини пори та товщини смуг, а також в залежності від взаємного розташування смуг на протилежних стінках, полімерні щітки здатні замикати і розмикати пору при зміні композиції розчинників.
11. Запропоновано опис процесу набрякання пористої мембрани в залежності від кількості доброго розчинника. Розраховано залежності розміру пор та товщини мембрани від кількості розчинника. Показано, що отримані результати добре узгоджуються із експериментальними даними на якісному рівні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lu G., Zhao X. S. Nanoporous Materials, science and engineering, Series of chemical engeneering. — London, UK : Imperial college Press, 2004. — 897 p.
2. Phase separation in confined systems / L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak // Rep. Prog. Phys. — 1999. — Vol. 62. — P. 1573–1659.
3. Borowko M. Computational Methods in Surface and Colloidal Science. — New York, US : Marcel Dekker, 2004. — 984 p.
4. Thompson A. P., Glandt E. D. Polymers in random porous materials: Structure, thermodynamics, and concentration effects // Macromolecules. — 1996. — Vol. 29. — P. 4314–4323.
5. Wong A., Chan M. Liquid-vapor critical point of He4 in aerogel // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 65. — P. 2567–2570.
6. Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N2 in aerogel / A. P. Y. Wong, S. B. Kim, W. I. Goldburg, M. H. W. Chan // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 70. — P. 954–957.
7. Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950°C to 1200°C / D. Huang, C. Guo, M. Zhang, L. Shi // Materials & Design. — 2017. — Vol. 129. — P. 82–90.
8. Madden W. G., Glandt E. D. Distribution functions for fluids in random media // J. Stat. Phys. — 1988. — Vol. 51. — P. 537–558.
9. Madden W. G. Fluid distributions in random media: Arbitrary matrices // J. Chem. Phys. — 1992. — Vol. 96. — P. 5422–5432.
10. 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.
11. Given J. A., Stell G. R. The replica Ornstein-Zernike equations and the structure of partly quenched media // Physica A. — 1994. — Vol. 209. — P. 495–510.
 12. 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. — P. 9621–9625.
 13. 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. — P. 264–279.
 14. Adsorption hysteresis and capillary condensation in disordered porous solids: A density functional study / E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, G. Tarjus // J. Phys.: Condens. Matter. — 2002. — Vol. 14. — P. 9295–9315.
 15. Vega C., Kaminsky R. D., Monson P. A. Adsorption of fluids in disordered porous media from integral equation theory // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 99. — P. 3003–3013.
 16. 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. — P. R29–R32.
 17. 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. — P. 17004–17010.
 18. 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.
 19. Adsorption of a fluid in an aerogel: Integral equation approach / V. Krakoviack, E. Kierlik, M.-L. Rosinberg, G. Tarjus // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 115. — P. 11289–11298.
 20. Patsahan T., Trokhymchuk A., Holovko M. Computer simulations of the dy-

- namic properties of methane in a model silica gel // *Condens. Matter Phys.* — 2003. — Vol. 6. — P. 3–21.
21. Replica Ornstein-Zernike theory for chemically associating fluids with directional forces in disordered porous media: Smith-Nezbeda model in a hard sphere matrix / G.A. Orozco, O. Pizio, S. Sokolowski, A. Trokhymchuk // *Mol. Phys.* — 1997. — Vol. 91. — P. 625–634.
 22. Kovalenko A., Pizio O. The structure and adsorption of the four bonding sites model for associating fluids in disordered porous media from replica Ornstein-Zernike integral equation theory // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 108. — P. 8651–8661.
 23. Hirata F., Kovalenko A. Description of a polar molecular liquid in a disordered microporous material with activating chemical groups by a replica RISM theory // *Condens. Matter Phys.* — 2001. — Vol. 4. — P. 643–678.
 24. Kovalenko A., Hirata F. Molecular description of electrolyte solution in a carbon aerogel electrode // *Condens. Matter Phys.* — 2003. — Vol. 6. — P. 583–609.
 25. Urbic T. Water-like fluid in the presence of Lennard-Jones obstacles: predictions of an associative replica Ornstein-Zernike theory // *J. Mol. Liq.* — 2004. — Vol. 112. — P. 71–80.
 26. 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. — P. 2277–2288.
 27. Archer A. J., Schmidt M., Evans R. Soft core fluid in a quenched matrix of soft core particles: A mobile mixture in a model gel // *Phys. Rev. E.* — 2006. — Vol. 73. — P. 011506.
 28. Effects of porous confinement on the structural properties of the Gaussian core model / D. F. Schwanzer, D. Coslovich, J. Kurzidim, G. Kahl // *Mol. Phys.* — 2009. — Vol. 107. — P. 433–441.
 29. Vink R. L. C. Critical behavior of soft matter fluids in bulk and in random porous media: from Ising to random-field Ising universality // *Soft Matter.* — 2009. — Vol. 5. — P. 4388–4400.

30. Spöler C., Klapp S. H. L. Phase behavior of Stockmayer fluids confined to a nonpolar porous material // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 118. — P. 3628–3638.
31. Spöler C., Klapp S. H. L. Integral equation study of a Stockmayer fluid adsorbed in polar disordered matrices // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 120. — P. 6734–6743.
32. Spöler C., Klapp S. H. L. Vapor-liquid transitions of dipolar fluids in disordered porous media: Performance of angle-averaged potentials // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 121. — P. 9623–9629.
33. Gordon P. A., Glandt E. D. Liquid-liquid equilibrium for fluids confined within random porous materials // J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 105. — P. 4257–4264.
34. Sliwinska-Bartkowiak M., Sowers S. L., Gubbins K. E. Liquid-liquid phase equilibria in porous materials // Langmuir. — 1997. — Vol. 13. — P. 1182–1188.
35. Pellicane G., Caccamo C. Replica Ornstein-Zernike self-consistent theory for mixtures in random pores // Phys. Rev. E. — 2004. — Vol. 69. — P. 061202.
36. 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. — P. 011502.
37. Screening of ion-ion correlations in electrolyte solutions adsorbed in electroneutral disordered matrices of charged particles: Application of replica Ornstein-Zernike equations / B. Hribar, O. Pizio, A. Trokhymchuk, V. Vlachy // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 107. — P. 6335–6341.
38. Ion-ion correlations in electrolyte solutions adsorbed in disordered electroneutral charged matrices from replica Ornstein-Zernike equations / B. Hribar, O. Pizio, A. Trokhymchuk, V. Vlachy // J. Chem. Phys. — 1998. — Vol. 109. — P. 2480–2489.
39. Hribar B., Vlachy V., Pizio O. Structural and thermodynamic properties of electrolyte solutions in hard-sphere confinement: Predictions of the replica integral equation theory // J. Phys. Chem. B. — 2000. — Vol. 104. — P. 4479–

4488.

40. Hribar B., Vlachy V., Pizio O. Equilibrium properties of a model electrolyte adsorbed in quenched disordered charged media: the ROZ theory and GCMC simulations // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — Vol. 105. — P. 4727–4734.
41. Hribar B., Vlachy V., Pizio O. Chemical potential of electrolytes adsorbed in porous media with charged obstacles: Application of the continuum replica methodology // *Mol. Phys.* — 2002. — Vol. 100. — P. 3093–3103.
42. Vlachy V., Hribar B., Pizio O. Replica integral equation theory for partly quenched electrolyte mixtures // *Physica A.* — 2002. — Vol. 314, no. 1–4. — P. 156–161.
43. Adsorption of electrolyte in a templated hard-sphere matrix. predictions of the continuum replica Ornstein-Zernike approach / H. Dominguez, B. Hribar-Lee, V. Vlachy, O. Pizio // *Physica A.* — 2003. — Vol. 324. — P. 469–483.
44. Luksic M., Vlachy V., Pizio O. Modelling electrolyte adsorption in nanoporous materials // *Acta Chim. Slov.* — 2006. — Vol. 53. — P. 292–305.
45. Hribar-Lee B., Luksic M., Vlachy V. Partly-quenched systems containing charges. Structure and dynamics of ions in nanoporous materials // *Annual Reports Section “C” (Physical Chemistry).* — 2011. — Vol. 107. — P. 14–46.
46. Luksic M., Vlachy V., Hribar-Lee B. Modelling the ion-exchange equilibrium in nanoporous materials // *Condens. Matter Phys.* — 2012. — Vol. 15. — P. 1–12.
47. Luksic M., Hribar-Lee B. Structure and thermodynamics of the primitive model electrolyte in a charged matrix: The evaluation of the Madden-Glandt approximation // *Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 1–8.
48. Replica Ornstein-Zernike equations for polydisperse quenched-annealed fluids. Hard spheres in a polydisperse disordered hard sphere matrix / J. Ilnytsky, A. Patrykiewicz, S. Sokolowski, O. Pizio // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — Vol. 103. — P. 868–871.
49. De Leon A., Pizio O., Sokolowski S. Chemical potential of a hard sphere fluid adsorbed in model disordered polydisperse matrices // *J. Colloid Interf. Sci.* — 2006. — Vol. 298. — P. 306–312.

50. Patsahan T., Holovko M. Simple fluid in an attractive, disordered polydisperse matrix // *Condens. Matter Phys.* — 2004. — Vol. 7. — P. 321–330.
51. Adsorption of a hard sphere fluid in disordered microporous quenched matrix of short chain molecules: Integral equations and grand canonical Monte Carlo simulations / B.M. Malo, O. Pizio, A. Trokhymchuk, Y. Duda // *J. Colloid Interf. Sci.* — 1999. — Vol. 211. — P. 387–394.
52. Sarkisov L., Van Tassel P. R. Replica Ornstein-Zernike theory of adsorption in a templated porous material: Interaction site systems // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 123. — P. 164706.
53. Sarkisov L., Van Tassel P. R. Integral equation theory of adsorption in templated materials: Influence of molecular attraction // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — Vol. 111. — P. 15726–15735.
54. Zhao S. L., Dong W., Liu Q. H. Fluids in porous media. II. A new model of templated matrices // *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 127. — P. 144701.
55. Fanti L., Glandt E. Partitioning of spherical solutes into sponge-type materials // *AIChE Journal.* — 1989. — Vol. 35. — P. 1883–1893.
56. Zhao S., Dong W., Liu Q. Fluids in porous media. I. A hard sponge model // *J. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 125. — P. 244703.
57. Schmidt M. Replica density functional theory: an overview // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2005. — Vol. 17. — P. S3481–S3486.
58. Cheung D., Schmidt M. Quenched-annealed density functional theory for interfacial behavior of hard rods at a hard rod matrix // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 131. — P. 214705.
59. Capillary condensation in disordered porous materials: Hysteresis versus equilibrium behavior / E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov, G. Tarjus // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 87. — P. 055701.
60. Landers J., Gor G. Y., Neimark A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* — 2013. — Vol. 437. — P. 3–32.
61. Ornstein-Zernike equations and simulation results for hard-sphere fluids ad-

- sorbed in porous media / E. Lomba, J.A. Given, G. Stell, J.J. Weis, D. Levesque // Phys. Rev. E. — 1993. — Vol. 48. — P. 233–244.
62. Page K., Monson P. Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material // Phys. Rev. E. — 1996. — Vol. 54. — P. 6557–6564.
 63. 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. — P. 7231–7234.
 64. Sarkisov L., Monson P. Computer simulations of phase equilibrium for a fluid confined in a disordered porous structure // Phys. Rev. E. — 2000. — Vol. 61. — P. 7231–7234.
 65. Sarkisov L., Monson P. A. Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and Monte Carlo simulations // Phys. Rev. E. — 2001. — Vol. 65. — P. 011202.
 66. Sarkisov L., Monson P. Hysteresis in Monte Carlo and molecular dynamics simulations of adsorption in porous materials // Langmuir. — 2000. — Vol. 16. — P. 9857–9860.
 67. Sarkisov L., Monson P. A. Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and Monte Carlo simulations // Phys. Rev. E. — 2001. — Vol. 65. — P. 011202.
 68. Siderius D. W., Shen V. K. Use of the grand canonical transition-matrix Monte Carlo method to model gas adsorption in porous materials // J. Phys. Chem. C. — 2013. — Vol. 117. — P. 5861–5872.
 69. 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. — P. 8948–8958.
 70. Brennan J. K., Dong W. Phase transitions of one-component fluids adsorbed in random porous media: Monte Carlo simulations // Phys. Rev. E. — 2003. — Vol. 67. — P. 031503.
 71. 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.
72. Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Dong W. Analytical theory of one- and two-dimensional hard sphere fluids in random porous media // Condens. Matter Phys. — 2010. — Vol. 13, no. 2. — P. 23607: 1–7.
 73. Patsahan T., Holovko M., W. D. Fluids in porous media. III. scaled particle theory // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134, no. 7. — P. 074503.
 74. Holovko M., Patsahan T., Dong W. One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium: scaled particle theory // Condens. Matter Phys. — 2012. — Vol. 15, no. 2. — P. 23607.
 75. Holovko M., Patsahan T., Dong W. Fluids in random porous media: Scaled particle theory // Pure and Appl. Chem. — 2013. — Vol. 85. — P. 115–133.
 76. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory // J. Mol. Liq. — 2014. — Vol. 189. — P. 30–38.
 77. Scaled particle theory for multicomponent hard sphere fluids confined in random porous media / W. Chen, S.L. Zhao, M. Holovko, X.S. Chen, W. Dong // J. Phys. Chem. B. — 2016. — Vol. 120, no. 24. — P. 5491–5504.
 78. Holovko M., Patsahan T., Dong W. On the improvement of SPT2 approach in the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media // Condens. Matter Phys. — 2017. — Vol. 20, no. 3. — P. 33602: 1–14.
 79. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // Chemical Reviews. — 2015. — Vol. 115. — P. 6357–6426.
 80. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices / M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko // Chemical Reviews. — 2017. — Vol. 117. — P. 7190–7239.
 81. Nanoconfined ionic liquids / S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng // Chemical Science. — 2016. — Vol. 117. — P. 6755–6833.
 82. Vekariya R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations // J. Mol. Liq. — 2017. — Vol. 227. — P. 44–60.

83. Buback M., Franck E. Measurements of vapor pressure and critical data of ammonium halides // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1972. — Vol. 76. — P. 350–354.
84. Chieux P., Sienko M. Phase separation and the critical index for liquid-liquid coexistence in the sodium-ammonia system // *J. Chem. Phys.* — 1970. — Vol. 53. — P. 566–570.
85. Singh R., Pitzer K. Near-critical coexistence curve and critical exponent of an ionic fluid // *J. Chem. Phys.* — 1990. — Vol. 92. — P. 6775–6778.
86. Levelt Sengers J. M. H., Given J. A. Critical behaviour of ionic fluids // *Mol. Phys.* — 1993. — Vol. 80, no. 4. — P. 899–913.
87. Novel phase transition behavior in an aqueous electrolyte solution / M.A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V.A. Agayan, J.V. Sengers // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — P. 2336–2339.
88. Gutkowski K., Anisimov M., Sengers J. Crossover criticality in ionic solutions // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 114. — P. 3133–3148.
89. Coulombic and non-coulombic contributions to the criticality of ionic fluids. An experimental approach / H. Weingärtner, M. Kleemeier, S. Wiegand, W. Schröer // *J. Stat. Phys.* — 1995. — Vol. 78. — P. 169–198.
90. Schröer W. W. H. Structure and criticality of ionic fluids // *Pure Appl. Chem.* — 2004. — Vol. 76. — P. 19–27.
91. Schröer W. A short history of phase transitions in ionic fluids // *Contrib. Plasma Phys.* — 2012. — Vol. 52. — P. 78–88.
92. Stillinger F. H. J., Lovett R. Ion-pair theory of concentrated electrolytes. I. Basic concepts // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 48, no. 1. — P. 3858.
93. Пацаган О., Мриглод М. Фазова і критична поведінка іонних плинів // *Укр. фіз. журн. Огляди.* — 2010. — Т. 6. — С. 11–36.
94. Caillol J., Levesque D., Weis J. A Monte Carlo finite size scaling study of charged hard-sphere criticality // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 107. — P. 1565–1575.
95. Yan Q., de Pablo J. Hyper-parallel tempering Monte Carlo: application to the

- Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 111. — P. 9509–9516.
96. The fluid-solid equilibrium for a charged hard sphere model revisited / C.J. Vega, J.L.F. Abascal, C. McBride, F. Bresme // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 119. — P. 964–971.
 97. Luijten E., Fisher M., Panagiotopoulos A. Universality class of criticality in the restricted primitive model electrolyte // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 185701.
 98. Caillol J.-M., Levesque D., Weis J.-J. Critical behavior of the restricted primitive model // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 116. — P. 10794–10800.
 99. Hynninen A.-P., Panagiotopoulos A. Z. Simulations of phase transitions and free energies for ionic systems // Mol. Phys. — 2008. — Vol. 106, no. 16-18. — P. 2039–2051.
 100. Stell G., Wu K. C., Larsen B. Critical point in a fluid of charged hard spheres // Phys. Rev. Lett. — 1976. — Nov. — Vol. 37. — P. 1369–1372.
 101. Stell G. Criticality and phase transitions in ionic fluids // J. Stat. Phys. — 1995. — Vol. 78, no. 1–2. — P. 197–238.
 102. Levin Y., Fisher M. E. Criticality in the hard-sphere ionic fluid // Physica A. — 1996. — Vol. 225, no. 2. — P. 164–220.
 103. Hansen J. P., McDonald I. R. Theory of simple liquids. — London : Academic Press, 2006. — 416 p.
 104. Stell G., Zhou Y. Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 91, no. 6. — P. 3618–3623.
 105. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics // J. Stat. Phys. — 1984. — Vol. 35, no. 1-2. — P. 19–34.
 106. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites // J. Stat. Phys. — 1986. — Vol. 42. — P. 459.
 107. Holovko M. F., Kalyuzhnyi Y. V. On the effects of association in the statistical theory of ionic systems. Analytic solution of the PY-MSA version of the wertheim theory // Mol. Phys. — 1991. — Vol. 73, no. 5. — P. 1145–1157.

108. Bernard O., Blum L. Binding mean spherical approximation for pairing ions: An exponential approximation and thermodynamics // J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 104, no. 12. — P. 4746–4754.
109. Ebeling W. Zur theorie der bjerrumschen ionenassoziation in elektrolyten // Zeitschrift für Physikalische Chemie. — 1968. — Vol. 238O, no. 1.
110. Ebeling W., Grigo M. An analytical calculation of the equation of state and the critical point in a dense classical fluid of charged hard spheres // Ann. Phys. (Leipzig). — 1980. — Vol. 37. — P. 21–30.
111. Kalyuzhnyi Y., Cummings P. Multicomponent mixture of charged hard-sphere chain molecules in the polymer mean-spherical approximation // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 115, no. 1. — P. 540–551.
112. Criticality and phase behavior in the restricted-primitive model electrolyte: Description of ion association / J. Jiang, L. Blum, O. Bernard, J. M. Prausnitz, S. I. Sandler // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 116, no. 18. — P. 7977–7982.
113. Fuoss R. M. Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions // Journal of the American Chemical Society. — 1958. — oct. — Vol. 80, no. 19. — P. 5059–5061.
114. Olaussen K., Stell G. New microscopic approach to the statistical mechanics of chemical association // J. Stat. Phys. — 1991. — Vol. 62, no. 1-2. — P. 221–237.
115. Caillol J.-M., Weis J.-J. Free energy and cluster structure in the coexistence region of the restricted primitive model // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 102, no. 19. — P. 7610–7621.
116. Camp P., Patey G. Ion association and condensation in primitive models of electrolyte solutions // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 111. — P. 9000–9008.
117. Coexistence and criticality in size-asymmetric hard-core electrolytes / J. M. Romero-Enrique, G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos, M. E. Fisher // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85. — P. 4558–4561.
118. Yan Q., de Pablo J. J. Phase equilibria of size-asymmetric primitive model electrolytes // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 86. — P. 2054–2057.
119. Yan Q., de Pablo J. J. Phase equilibria of charge-, size-, and shape-asymmetric

- model electrolytes // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 095504.
120. Yan Q., de Pablo J. J. Effects of charge, size, and shape-asymmetry on the phase behavior of model electrolytes // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 116, no. 7. — P. 2967–2972.
121. Panagiotopoulos A. Z. Critical parameters of the restricted primitive model // J. Chem Phys. — 2002. — Vol. 116, no. 7. — P. 3007–3011.
122. Cheong D. W., Panagiotopoulos A. Z. Critical parameters of unrestricted primitive model electrolytes with charge asymmetries up to 10:1 // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 119, no. 16. — P. 8526–8536.
123. Kim Y. C., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Universality of ionic criticality: Size- and charge-asymmetric electrolytes // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 95. — P. 195703.
124. González-Tovar E. Critical parameters of asymmetric primitive model electrolytes in the mean spherical approximation // Mol. Phys. — 1999. — Vol. 97, no. 11. — P. 1203–1206.
125. Zuckerman D. M., Fisher M. E., Bekiranov S. Asymmetric primitive-model electrolytes: Debye-Hückel theory, criticality, and energy bounds // Phys. Rev. E. — 2001. — Vol. 64, no. 1.
126. Sabir A. K., Bhuiyan L. B., Outhwaite C. W. Influence of ion size and valence on classical ionic criticality // Mol. Phys. — 1998. — Vol. 93, no. 3. — P. 405–409.
127. Outhwaite C. A modified Poisson-Boltzmann approach to homogeneous ionic solutions // Condens. Matter Phys. — 2004. — Vol. 7. — P. 719–733.
128. Caillol J.-M. New mean-field theories for the liquid-vapour transition of charged hard spheres // Mol. Phys. — 2005. — Vol. 103, no. 9. — P. 1271–1283.
129. Netz R., Orland H. Field theory for charged fluids and colloids // Condens. Matter Phys. — 1999. — Vol. 45. — P. 726–732.
130. Fisher M. E., Aqua J.-N., Banerjee S. How multivalency controls ionic criticality // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 95. — P. 135701.
131. Blum L., Bernard O. The general solution of the binding mean spherical ap-

- proximation for pairing ions // J. Stat. Phys. — 1995. — Vol. 79, no. 3-4. — P. 569–583.
132. Ciach A., W.T. G., Stell G. Field theory for size- and charge-asymmetric primitive model of ionic systems: Mean-field stability analysis and pretransitional effects // Phys. Rev. E. — 2007. — Vol. 75. — P. 051505.
 133. Patsahan O., Mryglod I. Functional representation of the grand partition function of a multicomponent system of charged particles // Condens. Matter Phys. — 2006. — Vol. 9. — P. 659–668.
 134. Patsahan O., Mryglod I., Patsahan T. Gas–liquid critical point in ionic fluids // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — Vol. 18. — P. 10223–10235.
 135. Qin Y., Prausnitz J. M. Phase behavior and critical properties of size-asymmetric, primitive-model electrolytes // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 121, no. 7. — P. 3181–3183.
 136. Ciach A., Stell G. Effect of competition between Coulomb and dispersion forces on phase transitions in ionic systems // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 114, no. 8. — P. 3617–3630.
 137. Ciach A., Stell G. Mesoscopic field theory of ionic systems // Int. J. Mod. Phys. B. — 2005. — Vol. 19, no. 21. — P. 3309–3343.
 138. Patsahan O., Mryglod I. A mesoscopic field theory of ionic systems versus a collective variable approach // J. Phys. A. — 2006. — Vol. 39. — P. L583–L588.
 139. ЮХНОВСКИЙ И., ГОЛОВКО М. Статистическая теория классических равновесных систем. — Киев : Наукова думка, 1980. — 372 с.
 140. Panagiotopoulos A. Z., Fisher M. E. Phase transitions in 2:1 and 3:1 hard-core model electrolytes // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 045701.
 141. Patsahan O. Phase behaviour of the restricted primitive model // Condens. Matter Phys. — 2004. — Vol. 7, no. 1. — P. 35.
 142. Kenkare P. U., Hall C. K., Caccamo C. Phase instabilities in charged hard-sphere mixtures. I. Binary mixtures of salt and hard spheres // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 103, no. 18. — P. 8098–8110.
 143. Stillinger F. H. Phase transitions in the Gaussian core system // J. Chem.

- Phys. — 1976. — Vol. 65. — P. 3968.
144. Monson P. A., Gubbins K. E. Equilibrium properties of the Gaussian overlap fluid. Monte Carlo simulation and thermodynamic perturbation theory // J. Phys. Chem. — 1983. — Vol. 87. — P. 2852–2858.
 145. Star polymers viewed as ultrasoft colloidal particles / C. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, B. Ablas, O. Jucknischke, J. Algaier, D. Richter // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 80. — P. 4450.
 146. Camargo M., Likos C. Phase separation in star-linear polymer mixtures // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 130. — P. 204904.
 147. Kalyuzhnyi Y., Cummings P. Phase diagram for the Lennard-Jones fluid modelled by the hard-core Yukawa fluid // Mol. Phys. — 1996. — Vol. 87. — P. 1459–1462.
 148. Tang Y., Tong Z., Lu B.-Y. Analytical equation of state based on the Ornstein-Zernike equation // Fluid Phase Equilib. — 1997. — Vol. 134. — P. 21–42.
 149. Hoppe T. A simplified representation of anisotropic charge distributions within proteins // J. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 138. — P. 174110.
 150. Wu J., Gao J. Stability analysis of three-dimensional colloidal domains: Quadratic fluctuations // J. Phys. Chem. B. — 2005. — Vol. 109. — P. 21342–21349.
 151. Liu Y., Chen W.-R., Chen S.-H. Cluster formation in two-Yukawa fluids // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — P. 044507.
 152. Liu H., Kumar S. K., Sciortino F. Vapor-liquid coexistence of patchy models: Relevance to protein phase behavior // J. Chem. Phys. — 2007. — Vol. 127. — P. 084902.
 153. Jin L., Yu Y.-X., Gao G.-H. A molecular-thermodynamic model for the interactions between globular proteins in aqueous solutions: Applications to bovine serum albumin (BSA), lysozyme, alpha-chymotrypsin, and immuno-gammaglobulins (IgG) solutions // J. Colloid Interface Sci. — 2006. — Vol. 304. — P. 77–83.
 154. Equation of state and liquid-vapor equilibria of one- and two-Yukawa hard-

- sphere chain fluids: Theory and simulation / Y. Kalyuzhnyi, C. McCabe, E. Whitebay, P. Cummings // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 121. — P. 8128.
155. Waisman E. The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities // Mol. Phys. — 1973. — Vol. 25. — P. 145–48.
 156. Yu Y.-X., Jin L. Thermodynamic and structural properties of mixed colloids represented by a hard-core two-Yukawa mixture model fluid: Monte Carlo simulations and an analytical theory // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 128. — P. 014901.
 157. Gazzillo D., Pini D. Self-consistent Ornstein-Zernike approximation (SCOZA) and exact second virial coefficients and their relationship with critical temperature for colloidal or protein suspensions with short-ranged attractive interactions // J. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 139. — P. 164501.
 158. Høye J., Blum L. Solution of the Ornstein-Zernike equation with Yukawa closure for a mixture // J. Stat. Phys. — 1978. — Vol. 19. — P. 317–324.
 159. Holovko M., Sokolovska T. Analytical solution of the Ornstein-Zernike equation with the mean spherical closure for a nematic phase // J. Mol. Liq. — 1999. — Vol. 82. — P. 161–181.
 160. Kravtsiv I., Holovko M., Di Caprio D. Maier-Saupe nematogenic fluid interacting with an isotropic and an anisotropic Yukawa potentials: Field theory description // Mol. Phys. — 2013. — Vol. 111. — P. 1023–1041.
 161. Maier W., Saupe A. Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. Teil I // Z. Naturforsch. A. — 1959. — Vol. 14. — P. 882–889.
 162. Maier W., Saupe A. Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. Teil II // Z. Naturforsch. A. — 1960. — Vol. 15. — P. 287–292.
 163. Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles // Ann. N. Y. Acad. Sci. — 1949. — Vol. 51. — P. 627–659.
 164. Cheung D. L., Schmid F. A density-functional theory study of the confined soft ellipsoid fluid // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 120. — P. 9185.

165. Sokolovska T., Sokolovskii R., Patey G. Surface-induced ordering of nematics in an external field: The strong influence of tilted walls // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92. — P. 185508.
166. Sokolovska T., Sokolovskii R., Patey G. Nematic fluid structure in wall-field geometry // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 122. — P. 034703.
167. Di Caprio D., Badiali J. A formally exact field theory for classical systems at equilibrium // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2008. — Vol. 41. — P. 125401.
168. Yukawa fluid at a hard wall: Field theory description / D. Di Caprio, J. Stafiej, M. Holovko, I. Kravtsiv // *Mol. Phys.* — 2011. — Vol. 109. — P. 695–708.
169. Fluid Interacting with a Two-Yukawa Potential at a Hard Wall: Field Theory Treatment / I. Kravtsiv, M. Holovko, D. Di Caprio, J. Stafiej // Preprint: ICMP-13-01E. — 2013.
170. Holovko M., Di Caprio D., Kravtsiv I. Maier-Saupe nematogenic fluid: Field theoretical approach // *Condens. Matter Phys.* — 2011. — Vol. 14. — P. 33605.
171. Gahov F., Cherski Y. Convolution-Type Equations. — Moscow : Nauka, 1978. — 296 p.
172. De Gennes P. Wetting: statics and dynamics // *Rev. Mod. Phys.* — 1985. — Vol. 57. — P. 827–863.
173. Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications / R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Ruhe. — New York : Wiley, 2004. — 501 p.
174. Polyelectrolyte brushes / J. R  he, M. Ballauff, M. Biesalski, P. Dziezok, F. Grohn, D. Johannsmann, N. Houbenov, N. Hugenberg, R. Konradi, S. Minko, M. Motornov, R. R. Netz, M. Schmidt, C. Seidel, M. Stamm, T. Stephan, D. Usov, H. N. Zhang // *Adv. Polym. Sci.* — 2004. — Vol. 165. — P. 79–150.
175. Naji A., Seidel C., Netz R. Charged polymer brushes // *Adv. Polym. Sci.* — 2006. — Vol. 198. — P. 149–183.
176. Klushin L. I., Skvortsov A. M. Unconventional phase transitions in a constrained single polymer chain // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2011. — Vol. 44. — P. 473001.

177. Binder K., Kreer T., Milchev A. Polymer brushes under flow and in other out-of-equilibrium conditions // *Soft Matter*. — 2011. — Vol. 7. — P. 7159–7172.
178. Descas R., Sommer J.-U., Blumen A. Grafted polymer chains interacting with substrates: Computer simulations and scaling // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2008. — Vol. 17. — P. 429–453.
179. Garbassi F., Morra M., Occhiello E. *Polymer Surfaces: From Physics to Technology*. — New York : John Wiley & Sons, 1998. — 510 p.
180. Klein J. Chemistry. Repair or replacement – a joint perspective // *Science*. — 2009. — Vol. 323. — P. 47–48.
181. Hucknall A., Rangarajan S., Chilkoti A. In pursuit of zero: Polymer brushes that resist the adsorption of proteins // *Adv. Mater.* — 2009. — Vol. 31. — P. 2441–2446.
182. Wang A.-J., Xu J.-J., Chen H.-Y. In pursuit of zero: Polymer brushes that resist the adsorption of proteins // *J. Chromatogr. A*. — 2007. — Vol. 1147. — P. 120–126.
183. Fabrication of silicon/polymer composite nanopost arrays and their sensing applications / Y. Li, J. Zhang, L. Fang, T. Wang, S. Zhu, Y. Li, Z. Wang, L. Zhang, L. Cui, B. Yang // *Small*. — 2011. — Vol. 7. — P. 2769–2774.
184. Minko S. Responsive polymer brushes // *Polym. Rev.* — 2006. — Vol. 46. — P. 397–420.
185. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials / M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko // *Nature Mater.* — 2010. — Vol. 9. — P. 101.
186. Zhou F., Huck W. T. S. Surface grafted polymer brushes as ideal building blocks for “smart“ surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 8. — P. 3815–3823.
187. Brittain W. J., Minko S. A structural definition of polymer brushes // *J. Polym. Sci. A*. — 2007. — Vol. 45. — P. 3505–3512.
188. Dorsey J. H., Dill K. A. The molecular mechanism of retention in reversed-

- phase liquid chromatography // Chem. Rev. — 1989. — Vol. 89. — P. 331–346.
189. Thermoresponsive surface-grafted poly(n-isopropylacrylamide) copolymers: Effect of phase transitions on protein and bacterial attachment / D. Cunliffe, C. de las Heras, C. Alarcón, V. Peters, C. Alexander // Langmuir. — 2003. — Vol. 19. — P. 2888–2899.
 190. Galaev I. Y., Mattiasson B. Poly(n-vinylpyrrolidone) shielding of matrices for dye-affinity chromatography: Improved elution of lactate dehydrogenase from blue sepharose and secondary alcohol dehydrogenase from scarlet sepharose // J. Chromatogr A. — 1994. — Vol. 662. — P. 27–35.
 191. Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description // J. Phys. France. — 1977. — Vol. 38. — P. 983–987.
 192. de Gennes P. G. Conformations of polymers attached to an interface // Macromolecules. — 1980. — Vol. 13. — P. 1069–1075.
 193. Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. Theory of the grafted polymer brush // Macromolecules. — 1988. — Vol. 21. — P. 2610–2619.
 194. Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains / E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, T. M. Birshtein // Macromolecules. — 1991. — Vol. 24. — P. 140–149.
 195. Polymers at Interfaces / G. J. Fleer, A. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent. — London : Chapman and Hall, 1993. — 502 p.
 196. Carignano M. A., Szleifer I. Pressure isotherms, phase transition, instability, and structure of tethered polymers in good, θ , and poor solvents // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100. — P. 3210.
 197. Carignano M. A., Szleifer I. On the structure and pressure of tethered polymer layers in good solvent // Macromolecules. — 1995. — Vol. 28. — P. 3197–3204.
 198. McCoy J. D., Teixeira M. A., Curro J. G. J. Polymeric contributions to entropic surface forces // J. Chem. Phys. — 2001. — Vol. 114. — P. 4289.
 199. Ye Y., McCoy J. D., Curro J. G. J. Application of density functional theory to tethered polymer chains: Effect of intermolecular attractions // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 119. — P. 555.

200. Jiang T., Li Z., Wu J.-Z. Structure and swelling of grafted polyelectrolytes: Predictions from a nonlocal density functional theory // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40. — P. 334–343.
201. Milchev A., Egorov S. A., Binder K. Density functional approach to the adsorption of spherical molecules on a surface modified with attached short chains // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132. — P. 184905–184905.
202. Lai P. Y. Grafted polymer layers with chain exchange: A Monte Carlo simulation // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 669.
203. Grest G. S., Murat M. Structure of grafted polymeric brushes in solvents of varying quality: A molecular dynamics study // *Macromolecules*. — 1993. — Vol. 26. — P. 3108–3117.
204. Weinhold J. D., Kumar S. K. Monte Carlo simulations of end-grafted polymer matrices under poor solvent conditions // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101. — P. 4312.
205. Klatte S. J., Beck T. L. Microscopic simulation of solute transfer in reversed phase liquid chromatography // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 100. — P. 5931.
206. Grest G. S. Grafted polymer brushes in polymeric matrices // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105. — P. 5532.
207. Yarovsky I., Aguilar M. I., Hearn M. T. Response to comment on "influence of the chain length and surface density on the conformation and mobility of n-alkyl ligands chemically immobilized onto a silica surface" // *Anal. Chem.* — 1996. — Vol. 68. — P. 1974–1975.
208. Lippa K. A., Sander L. C., Mountain R. D. Molecular dynamics simulations of alkylsilane stationary-phase order and disorder. 2. effects of temperature and chain length // *Anal. Chem.* — 2005. — Vol. 77. — P. 7862.
209. Ban K., Saito Y., Jinno K. Molecular-dynamics simulation for the characterization of liquid chromatographic stationary phase: effect of temperature // *Anal. Sci.* — 2005. — Vol. 21. — P. 397–402.
210. Entropy of polymer brushes in good solvents: A Monte Carlo study / K. Ohno, T. Sakamoto, T. Mingawa, Y. Okabe // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40. —

P. 723.

211. Rafferty J. L., Siepmann J. I., Schure M. R. Molecular-level comparison of alkylsilane and polar-embedded reversed-phase liquid chromatography systems // *Anal. Chem.* — 2008. — Vol. 80. — P. 6214.
212. Rafferty J. L., Siepmann J. I., Schure M. R. The effects of chain length, embedded polar groups, pressure, and pore shape on structure and retention in reversed-phase liquid chromatography: Molecular-level insights from Monte Carlo simulations // *J. Chromatogr.* — 2009. — Vol. 1216. — P. 2320.
213. MacDowell L. G., Müller M. Adsorption of polymers on a brush: Tuning the order of the wetting phase transition // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 1216. — P. 084907.
214. Simulation of a confined polymer in solution using the dissipative particle dynamics method / Y. Kong, C.W. Manke, W.G. Madden, A.G. Schlijper // *Int. J. Thermophys.* — 1994. — Vol. 15. — P. 1093–1101.
215. Gibson J. B., Chen K., S. C. Simulation of particle adsorption onto a polymer-coated surface using the dissipative particle dynamics method // *J. Colloid Interface Sci.* — 1998. — Vol. 206. — P. 464–474.
216. Saphiannikova M. G., Pryamitsyn V. A., Cosgrove T. Self-consistent brownian dynamics simulation of polymer brushes under shear // *Macromolecules.* — 1998. — Vol. 31. — P. 6662–6668.
217. Malfreyt P., Tildesley D. J. Dissipative particle dynamics simulations of grafted polymer chains between two walls // *Langmuir.* — 2000. — Vol. 16. — P. 4732.
218. Goujon F., Malfreyt P., Tildesley D. J. Dissipative particle dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Applications to polymer brushes // *Chem. Phys. Chem.* — 2004. — Vol. 5. — P. 457.
219. Goujon F., Malfreyt P., Tildesley D. J. The compression of polymer brushes under shear: The friction coefficient as a function of compression, shear rate and the properties of the solvent // *Mol. Phys.* — 2005. — Vol. 103. — P. 2675–2285.
220. Wijmans C. M., Smit B. Simulating tethered polymer layers in shear flow

- with the dissipative particle dynamics technique // *Macromolecules*. — 2002. — Vol. 35. — P. 7138–7148.
221. Static and dynamic properties of the interface between a polymer brush and a melt of identical chains / C. Pastorino, K. Binder, T. Kreer, M. Mueller // *J. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 124. — P. 064902.
 222. Coarse-grained description of a brush-melt interface in equilibrium and under flow / C. Pastorino, K. Binder, T. Kreer, Müller M. // *Macromolecules*. — 2009. — Vol. 42. — P. 401–410.
 223. Patra M., Linse P. Simulation of grafted polymers on nanopatterned surfaces // *Nano Lett.* — 2006. — Vol. 6. — P. 133–137.
 224. Goujon F., Malfreyt P., Tildesley D. J. Mesoscopic simulation of entanglements using dissipative particle dynamics: Application to polymer brushes // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 129. — P. 034902.
 225. Effects of chain architectures on the surface structures of conjugated rod-coil block copolymer brushes / C.-S. Li, W.-C. Wu, Y.-J. Sheng, W.-C. Chen // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 128. — P. 154908.
 226. Petrus P., Lísál M., Brennan J. Self-assembly of symmetric diblock copolymers in planar slits with and without nanopatterns: Insight from dissipative particle dynamics simulations // *Langmuir*. — 2010. — Vol. 26. — P. 3695–3709.
 227. Layered structure in compatible binary polymer brushes with high graft density: A computer simulation study / Y.-H. Xue, H. Liu, Z.-Y. Lu, X.-Z. Liang // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132. — P. 044903.
 228. Frictional forces between strongly compressed, nonentangled polymer brushes: Molecular dynamics simulations and scaling theory / A. Galuschko, L. Spirin, T. Kreer, A. Johner, C. Pastorino, J. Wittmer, J. Baschnagel // *Langmuir*. — 2010. — Vol. 26. — P. 6418–6429.
 229. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances / C. Pastorino, K. Binder, T. Kreer, Müller M. // *Soft Matter*. — 2016. — Vol. 12. — P. 3479–3501.
 230. Hoogerbrugge P. J., Koelman J. M. A. Simulating microscopic hydrodynamic

- phenomena with dissipative particle dynamics // *Europhys. Lett.* — 1992. — Vol. 19. — P. 155.
231. Español P., Warren P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics // *Europhys. Lett.* — 1995. — Vol. 30. — P. 191.
232. Smit B., Frenkel D. *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed. — New York : Academic, 2002. — 664 p.
233. Chu L.-Y. *Smart membranes*. — Cambridge, UK : Royal Society Of Chemistry, 2004. — 426 p.
234. Tunable ultrathin membranes with nonvolatile pore shape memory / H. Kuroki, C. Islam, I. Tokarev, H. Hu, G. Liu, S. Minko // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2015. — Vol. 7. — P. 10401–10406.
235. pH-responsive thin film membranes from poly(2-vinylpyridine): Water vapor-induced formation of a microporous structure / M. Orlov, I. Tokarev, A. Scholl, A. Doran, S. Minko // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40. — P. 2086–2091.
236. Kuroki H., Tokarev I., Minko S. Responsive surfaces for life science applications // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2012. — Vol. 42. — P. 343–372.
237. Stimuli-responsive materials with self-healing antifouling surface via 3D polymer grafting / H. Kuroki, I. Tokarev, D. Nykypanchuk, E. Zhulina, S. Minko // *Adv. Funct. Mater.* — 2013. — Vol. 23. — P. 4593–4600.
238. Kuroki H., Tokarev I., Minko S. Smart responsive materials for water purification: An overview // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2017. — Vol. 5. — P. 22095–22112.
239. Zhulina E. B., Singh C., Balazs A. C. Forming patterned films with tethered diblock copolymers // *Macromolecules*. — 1996. — Vol. 29. — P. 6338–6348.
240. Roan J. R. Soft nanopolyhedra as a route to multivalent nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 248301.
241. Müller M. Phase diagram of a mixed polymer brush // *Phys. Rev. E*. — 2002. — Vol. 65. — P. 30802.
242. Wenning L., Müller M., Binder K. How does the pattern of grafting points influence the structure of one-component and mixed polymer brushes? // *Eu-*

- rophys. Lett. — 2005. — Vol. 71. — P. 639–645.
243. A simulated annealing study of diblock copolymer brushes in selective solvents / Y. Yin, P. Sun, B. Li, T. Chen, Q. Jin, D. Ding, A.-C. Shi // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40. — P. 5161–5170.
 244. Matsen M. W. The standard Gaussian model for block copolymer melts // *J. Phys. Condens. Matter*. — 2002. — Vol. 14. — P. R21–R47.
 245. Müller-Plathe F. Coarse-graining in polymer simulation: From the atomistic to the mesoscopic scale and back // *ChemPhysChem*. — 2002. — Vol. 3. — P. 754–769.
 246. Praprotnik M., Delle Site L., Kremer K. Multiscale simulation of soft matter: From scale bridging to adaptive resolution // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2008. — Vol. 59. — P. 545–571.
 247. Groot R. D., Warren P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 107. — P. 4423.
 248. Chen S., Yong X. Dissipative particle dynamics modeling of hydrogel swelling by osmotic ensemble method // *J. Chem. Phys.* — 2018. — Vol. 149. — P. 094904.
 249. Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L. Statistical mechanics of rigid spheres // *J. Chem. Phys.* — 1959. — Vol. 31, no. 2. — P. 369–380.
 250. 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.
 251. Boublík T. Statistical thermodynamics of convex molecule fluids // *Mol. Phys.* — 1974. — Vol. 27, no. 5. — P. 1415–1427.
 252. Phase behavior and percolation properties of the patchy colloidal fluids in the random porous media / Y. V. Kalyuzhnyi, M. Holovko, T. Patsahan, P. T. Cummings // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2014. — Vol. 5. — P. 4260–4264.
 253. Holovko M., Patsahan T., Shmotolokha V. What is liquid in random porous media: the Barker-Henderson perturbation theory // *Condens. Matter Phys.* —

2015. — Vol. 18, no. 1. — P. 13607.
254. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Thermodynamics of molecular liquids in random porous media: Scaled particle theory and the generalized Van der Waals equation // In: Bulavin L., Lebovka N. (eds) *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*. Springer Proceedings in Physics. — 2015. — Vol. 171. — P. 3–30.
 255. Bolhuis P., Frenkel D. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 106, no. 2. — P. 666–687.
 256. Reich H., Schmidt M. Replica density functional study of one-dimensional hard core fluids in porous media // *J. Stat. Phys.* — 2004. — Vol. 116, no. 5–6. — P. 1683–1702.
 257. Arns H., Knackstedt M., Mecke K. Characterizing the Morphology of disordered materials. In: *Morphology of Condensed Matter Physics and geometry of spatially complex systems* ed. by K. Mecke and D. Stoyan *Lecture notes in physics*. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — 442 p.
 258. Mecke K., Arns C. Fluids in porous media: A morphometric approach // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2005. — Vol. 17, no. 9. — P. S503.
 259. Torquato S. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*. — New York : Springer-Verlag, 2002. — 703 p.
 260. Kac M., Uhlenbeck G. E., Hemmer P. C. On the van der Waals theory of the vapor-liquid equilibrium. I. Discussion of a one-dimensional model // *J. Math. Phys.* — 1963. — Vol. 4. — P. 216.
 261. Lebowitz J., Penrose O. Rigorous treatment of the Van der Waals-Maxwell theory of the liquid-vapor transition // *J. Math. Phys.* — 1966. — Vol. 7. — P. 98.
 262. Barker J., Henderson D. What is "liquid"? Understanding the states of matter // *Rev. Mod. Phys.* — 1976. — Vol. 48. — P. 587.
 263. Alvarez M., Levesque D., Weis J.-J. Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials // *Phys. Rev. E*. — 1999. — Vol. 60. — P. 5495–5504.

264. Network forming fluids: Yukawa square-well m-point model / Y. V. Kalyuzhnyi, C.R. Iacovella, H. Docherty, M. Holovko, P.T. Cummings // J. Stat. Phys. — 2011. — Vol. 145. — P. 481–506.
265. Caillol J.-M., Patsahan O., Mryglod I. The collective variables representation of simple fluids from the point of view of statistical field theory // Condens. Matter Phys. — 2005. — Vol. 8, no. 4. — P. 665.
266. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 54, no. 12. — P. 5237–5247.
267. Patsahan O., Patsahan T. M. Gas-liquid critical point in model ionic fluids with charge and size asymmetry // AIP Conference Proceedings. — 2009. — Vol. 1198. — P. 124–131.
268. Patsahan O. V., Patsahan T. M. Gas-liquid critical parameters of asymmetric models of ionic fluids // Phys. Rev. E. — 2010. — Vol. 81. — P. 031110.
269. Patsahan O., Patsahan T. Phase equilibria of size- and charge-asymmetric primitive models of ionic fluids: The method of collective variables // Condens. Matter Phys. — 2010. — Vol. 13, no. 2. — P. 23004.
270. Patsahan O. V., Patsahan T. M. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids // J. Mol. Liq. — 2011. — Vol. 164. — P. 44–48.
271. Patsahan O. V., Patsahan T. M. Phase behaviour in ionic solutions: restricted primitive model of ionic liquid in explicit neutral solvent // J. Mol. Liq. — 2018. — Vol. 275. — P. 443–451.
272. Ciach A., Stell G. Field-theoretic approach to ionic systems: Criticality and tricriticality // J. Mol. Liq. — 2000. — Vol. 87, no. 2-3. — P. 255–273.
273. Andersen H. C., Chandler D. Mode expansion in equilibrium statistical mechanics. III. Optimized convergence and application to ionic solution theory // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 55, no. 4. — P. 1497–1504.
274. Lebowitz J. L. Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres // Phys. Rev. — 1964. — Feb. — Vol. 133. — P. A895–A899.
275. Lebowitz J. L., Rowlinson J. S. Thermodynamic properties of mixtures of hard

- spheres // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 41, no. 1. — P. 133–138.
276. Liquid-liquid phase transition in solutions of ionic liquids with halide anions: Criticality and corresponding states / A. Butka, V. R. Vale, D. Saracsan, C. Rybarsch, V. C. Weiss, W. Schröer // Pure Appl. Chem. — 2008. — Vol. 80, no. 7. — P. 1613–1630.
277. Schröer W., Vale V. R. Liquid-liquid phase separation in solutions of ionic liquids: phase diagrams, corresponding state analysis and comparison with simulations of the primitive model // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21, no. 42. — P. 424119.
278. Wegner F. J. Corrections to scaling laws // Phys. Rev. B. — 1972. — Vol. 5. — P. 4529–4536.
279. 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.
280. Weiss V. C., Schröer W. Liquid-vapor asymmetry in mean-field theories of simple, polar and ionic fluids // J. Stat. Mech.: Theory E. — 2008. — Vol. 2008, no. 04. — P. P04020.
281. Patsahan O., Mryglod I., Caillol J.-M. Statistical field theory for a multicomponent fluid: The collective variable approach // J. Phys. Stud. — 2007. — Vol. 11. — P. 133–141.
282. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51, no. 2. — P. 635–636.
283. Waisman E., Lebowitz J. L. Exact solution of an integral equation for the structure of a primitive model of electrolytes // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 52, no. 8. — P. 4307–4309.
284. Chandler D., Andersen H. C. Mode expansion in equilibrium statistical mechanics. II. A rapidly convergent theory of ionic solutions // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 54, no. 1. — P. 26–33.
285. Holovko M. Concept of ion association in the theory of electrolyte solutions // Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications. — Springer-

Verlag, 2005. — P. 45–81.

286. Waisman E., Lebowitz J. L. Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. I. Method of solution // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 56, no. 6. — P. 3086–3093.
287. Waisman E., Lebowitz J. L. Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. II. Results // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 56, no. 6. — P. 3093–3099.
288. Blum L. Solution of a model for the solvent-electrolyte interactions in the mean spherical approximation // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 61, no. 5. — P. 2129–2133.
289. Blum L. Mean spherical model for asymmetric electrolytes // Mol. Phys. — 1975. — Vol. 30, no. 5. — P. 1529–1535.
290. Solana J. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. — Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor and Francis Group, 2013. — 377 p.
291. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Effects of disordered porous media on the vapour-liquid phase equilibrium in ionic fluids: application of the association concept // J. Mol. Liq. — 2017. — Vol. 228. — P. 215–223.
292. Raineri F. O., Routh J. P., Stell G. Phase separation in the size-asymmetric primitive model // Le Journal de Physique IV. — 2000. — Vol. 10, no. PR5. — P. 99–104.
293. Rowlinson J. S., Swinton F. L. Liquids and Liquid Mixtures. — London : Butterworth Scientific, 1982. — 328 p.
294. Dittmar H. R., Schröer W. H. Lower critical solution temperature in the metastable region of an ionic solution in a non-polar solvent // J. Phys. Chem. B. — 2009. — Vol. 113, no. 5. — P. 1249–1252.
295. Shelley J. C., Patey G. N. Phase behavior of ionic solutions: Comparison of the primitive and explicit solvent models // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 110, no. 3. — P. 1633–1637.
296. A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in the solvent prim-

- itive model / T. Kristóf, D. Boda, I. Szalai, D. Henderson // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 113, no. 17. — P. 7488–7491.
297. Holovko M. F., Patsahan O., Patsahan T. Vapour-liquid phase diagram for an ionic fluid in a random porous medium // J. Phys.: Condens. Matter. — 2016. — Vol. 28, no. 41. — P. 414003.
298. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Application of the ionic association concept to the study of the phase behaviour of size-asymmetric ionic fluids in disordered porous media // J. Mol. Liq. — 2017. — Vol. 235. — P. 53–59.
299. Patsahan O. V., Patsahan T. M., Holovko M. F. Vapor-liquid phase behavior of a size-asymmetric model of ionic fluids confined in a disordered matrix: The collective-variables-based approach // Phys. Rev. E. — 2018. — Vol. 97. — P. 022109.
300. Patsahan O., Patsahan T., Holovko M. Vapour-liquid critical parameters of a 2:1 primitive model of ionic fluids confined in disordered porous media // J. Mol. Liq. — 2018. — Vol. 270. — P. 97–105.
301. Patsagan O. V., Yukhnovskii I. R. Functional of the grand partition function in the method of collective variables with distinguished reference system. multicomponent system // Theoretical and Mathematical Physics. — 1990. — Vol. 83. — P. 387–395.
302. Given J. A. On the thermodynamics of fluids adsorbed in porous media // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 102, no. 7. — P. 2934–2945.
303. Stell G. Correlation functions and their generating functionals: general relations with applications to the theory of fluids // Phase Transitions and Critical Phenomena. — Vol. 5b. — London : Academic Press, 1975. — P. 205–258.
304. Paschinger E., Kahl G. Structure and thermodynamic properties of a binary liquid in a porous matrix: The formalism // Phys. Rev. E. — 2000. — Vol. 61. — P. 5330–5338.
305. Yukhnovskii I. R., Patsahan O. V. Grand canonical distribution for multicomponent system in the collective variables method // J. Stat. Phys. — 1995. — Vol. 81, no. 3-4. — P. 647–672.

306. Kirkwood J. G., Buff F. P. The statistical mechanical theory of solutions. I // J. Chem. Phys. — 1951. — Vol. 19, no. 6. — P. 774–777.
307. Andersen H. C., Chandler D., Weeks J. D. Roles of repulsive and attractive forces in liquids: The optimized random phase approximation // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 56, no. 8. — P. 3812–3823.
308. Osmotic and activity coefficients of strongly associated electrolytes over large concentration ranges from chemical model calculations / H. Krienke, J. Barthel, M. Holovko, I. Protsykevich, Yu. Kalyushnyi // J. Mol. Liq. — 2000. — Vol. 87, no. 2-3. — P. 191–216.
309. Caillol J. M. A Monte Carlo study of the dielectric constant of the restricted primitive model of electrolytes on the vapor branch of the coexistence line // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 102, no. 13. — P. 5471–5479.
310. Daub C. D., Patey G. N., Camp P. Liquid–vapor criticality in a fluid of charged hard dumbbells // J. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 119, no. 15. — P. 7952–7956.
311. Di Caprio D., Stafiej J., Badiali J. P. A field theory study of the effect of specific interactions in ionic systems: A simple model // J. Chem. Phys. — 1998. — Vol. 108. — P. 8572.
312. Di Caprio D., Stafiej J., Badiali J. P. Field theoretical approach to inhomogeneous ionic systems: Thermodynamic consistency with the contact theorem, Gibbs adsorption and surface tension // Mol. Phys. — 2003. — Vol. 101. — P. 2545–2558.
313. Simple extension of a field theory approach for the description of the double layer accounting for excluded volume effects / D. Di Caprio, M. Valisko, M. Holovko, D. Boda // J. Phys. Chem. C. — 2007. — Vol. 111. — P. 15700–15705.
314. Holovko M., Kravtsiv I., Soviak E. Spatially confined system interacting with Yukawa potential // Condens. Matter Phys. — 2009. — Vol. 12. — P. 137–150.
315. Holovko M., Di Caprio D. Contact theorems for anisotropic fluids near a hard wall // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 142. — P. 014705.
316. Two-Yukawa fluid at a hard wall: Field theory treatment / I. Kravtsiv, T. Pat-

- sahan, M. Holovko, D. Di Caprio // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 142. — P. 194708.
317. Maier-Saupe nematogenic fluid with isotropic Yukawa repulsion at a hard wall: Mean field approximation / M. Holovko, T. Patsahan, I. Kravtsiv, D. Di Caprio // Condens. Matter Phys. — 2016. — Vol. 19. — P. P. 13608:1–11.
318. Oscillating Yukawa fluid at a hard wall: Field theory description / D. Di Caprio, I. Kravtsiv, T. Patsahan, M. Holovko // Mol. Phys. — 2016. — Vol. 114. — P. 2500–2515.
319. Structure and adsorption of a hard-core multi-Yukawa fluid confined in a slitlike pore: Grand canonical Monte Carlo simulation and density functional study / Y. Yu, F. You, Y. Tang, G. Gao, Y. Li // J. Phys. Chem. B. — 2006. — Vol. 110. — P. 334–341.
320. Amit D. Field theory, the renormalization group, and critical phenomena. — Singapore : World Scientific Pub, 1984. — 410 p.
321. Zinn-Justin J. Quantum Field Theory and Critical Phenomena. — Oxford : Academic Press, 2006. — 1054 p.
322. Jerome B. Surface effects and anchoring in liquid crystals // Rep. Prog. Phys. — 1991. — Vol. 54. — P. 391.
323. Henderson D., Abraham F., Barker J. The Ornstein-Zernike equation for a fluid in contact with a surface // Mol. Phys. — 1976. — Vol. 31. — P. 1291–1295.
324. Henderson D., Blum L., Lebowitz J. An exact formula for the contact value of the density profile of a system of charged hard spheres near a charged wall // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. — 1979. — Vol. 102. — P. 315–319.
325. Holovko M., Badiali J. P., di Caprio D. Contact conditions for the charge in the theory of the electrical double layer // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 123. — P. 234705.
326. Di Caprio D., Stafiej J., Borkowska Z. Anomalous temperature dependence of differential capacity at an uncharged interface with Debye-Hückel electrolyte: Field theoretical approach // J. Electroanal. Chem. — 2005. — Vol. 582. — P. 41–49.

327. Holovko M., Kravtsiv I., Di Caprio D. Nematic fluid at a hard wall in the mean field approximation // *Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 14002.
328. Gray C. G., Gubbins K. E. *Theory of Molecular Fluids.* — Oxford : Claredon Press, 1984.
329. Chen T., Amin I., Jordan R. Patterned polymer brushes // *Chem. Soc. Rev.* — 2012. — Vol. 41, no. 8. — P. 3280–3296.
330. Ilnytskyi J. M., Patsahan T., Sokołowski S. Nanostructures in a binary mixture confined in slit-like pores with walls decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes: Dissipative particle dynamics study // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 134. — P. 204903.
331. Ilnytskyi J. M., Sokołowski S., Patsahan T. Dissipative particle dynamics study of solvent mediated transitions in pores decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes // *Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 13606.
332. Biofouling-resistant porous membranes with a precisely adjustable pore diameter via 3D polymer grafting / Hidenori Kuroki, Alexey Gruzd, Igor Tokarev, Taras Patsahan, Jaroslav Ilnytskyi, Karsten Hinrichs, Sergiy Minko // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2019. — Vol. 11, no. 20. — P. 18268–18275.
333. Español P. Dissipative particle dynamics with energy conservation // *EPL.* — 1997. — dec. — Vol. 40, no. 6. — P. 631–636.
334. Ilnytskyi J., Holovatch Y. How does the scaling for the polymer chain in the dissipative particle dynamics hold? // *Condens. Matter Phys.* — 2007. — Vol. 10, no. 4. — P. 1–12.
335. Morphological changes in block copolymer melts due to a variation of intramolecular branching. Dissipative particles dynamics study / J.M. Ilnytskyi, T. Patsahan, M. Holovko, P.E. Krouskop, M.P. Makowski // *Macromolecules.* — 2008. — Vol. 41, no. 24. — P. 9904–9913.
336. Visser D., Hoefsloot H., Iedema P. Comprehensive boundary method for solid walls in dissipative particle dynamics // *J. Comput. Phys.* — 2005. — Vol. 205, no. 2. — P. 626–639.

- 337. Pivkin I., Karniadakis G. A new method to impose no-slip boundary condition-
sin dissipative particle dynamics // J. Comput. Phys. — 2005. — Vol. 207. —
P. 114–128.
- 338. Pivkin I., Karniadakis G. Coarse-graining limits in open and wall-bounded
dissipative particle dynamics systems // J. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 124. —
P. 184101.
- 339. Morphologies of diblock copolymer confined in a slit with patterned surfaces
studied by dissipative particle dynamics / F. Jian, H. Yongmin, L. Honglai,
H. Ying // Front. Chem. Eng. China. — 2007. — Vol. 1. — P. 132–139.
- 340. Simulation of colloid-polymer systems using dissipative particle dynamics /
J.B. Gibson, K. Zhang, K. Chen, S. Chynoweth, C.W. Manke // Mol. Simul. —
1999. — Vol. 23, no. 1. — P. 1–41.
- 341. Boundary models in DPD / M. Revenga, I. Zúñiga, P. Español, I. Pagonabar-
raga // Int. J. Mod. Phys. C. — 1998. — Vol. 9, no. 8. — P. 1319–1328.
- 342. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // J.
Mol. Graphics. — 1996. — Vol. 14. — P. 33–38.

ДОДАТКИ

А. Двочастинкові і тричастинкові кумулянти в довгохвильовій границі. Наближення ПЄ

Використовуючи розв'язок Лебовіца рівняння ПЄ для ТК [274], отримуємо явні вирази для фур'є-образів прямих кореляційних функцій $\tilde{c}_{\alpha\beta}^{HS}(k)$. В довгохвильовій границі вони представляються у вигляді:

$$\rho_+ \tilde{c}_{++}^{HS}(0) = -2\eta_+(4a_+ + 3\beta_+ + 2\gamma_+), \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_- \tilde{c}_{--}^{HS}(0) = -2\eta_-(4a_- + 3\beta_- + 2\gamma_- \lambda^{-3}), \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \sqrt{\rho_+ \rho_-} \tilde{c}_{+-}^{HS}(0) &= -\frac{1}{5!} \{A + B[10\beta_{+-}(4\tilde{a} + 3) + \\ &\quad + 6\gamma_{+-}(5\tilde{a} + 4) + 4\gamma_+(6\tilde{a} + 5)]\}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

де ми ввели такі позначення

$$\eta = \eta_+ + \eta_-, \quad \eta_+ = \frac{x_+ \eta \lambda^3}{x_- + x_+ \lambda^3}, \quad \eta_- = \frac{x_- \eta}{x_- + x_+ \lambda^3}, \quad (\text{A.4})$$

$$\tilde{a} = \frac{1 - \lambda}{2\lambda}, \quad h = \eta \frac{\sqrt{x_+ x_-}}{x_- + x_+ \lambda^3}, \quad x_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} a_+ &= \frac{1}{(1 - \eta)^4} \{1 - \eta^3 + (\eta_+ + \lambda^3 \eta_-)(\eta^2 + 4(1 + \eta)) \\ &\quad - 3\eta_-(1 - \lambda)^2[(1 + \eta_+ + \lambda(1 + \eta_-))(1 - \eta + 3\eta_+) \\ &\quad + \eta_+(1 - \eta)]\}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$a_- = \frac{1}{\lambda^3(1 - \eta)^4} \{\lambda^3(1 - \eta^3) + (\eta_+ + \lambda^3 \eta_-)(\eta^2 + 4(1 + \eta))$$

$$-3\eta_+(1-\lambda)^2[(1+\eta_++\lambda(1+\eta_-))(1-\eta_++3\eta_-)+\lambda\eta_-(1-\eta)]\}, \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \beta_+ &= -6 \left[\eta_+ g_{++}^2 + \frac{1}{4} \eta_- (1+\lambda)^2 \lambda g_{+-}^2 \right], \\ \beta_- &= -6 \left[\eta_- g_{--}^2 + \frac{1}{4} \eta_+ \lambda^{-3} (1+\lambda)^2 g_{+-}^2 \right], \\ \beta_{+-} &= -3\lambda(1-\lambda)(\lambda^{-2}\eta_+ g_{++} + \eta_- g_{--}) g_{+-}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \gamma_+ &= \frac{1}{2} (\eta_+ a_+ + \lambda^3 \eta_- a_-), \\ \gamma_- &= \frac{\gamma_+}{\lambda^3}, \quad \gamma_{+-} = 2\gamma_+ \frac{1-\lambda}{\lambda}, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} g_{++} &= \frac{1}{(1-\eta)^2} \left[1 + \frac{\eta}{2} + \frac{3}{2} \eta_- (\lambda - 1) \right], \\ g_{--} &= \frac{1}{(1-\eta)^2} \left[1 + \frac{\eta}{2} + \frac{3}{2} \eta_+ (\lambda^{-1} - 1) \right], \\ g_{+-} &= \frac{1}{(1-\eta)^2} \left[1 + \frac{3\eta(1-\lambda)}{4(1+\lambda)} (\eta_+ - \eta_-) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$A = \frac{5a_+(1+\lambda)^3 B}{\lambda^3}, \quad B = 4! \sqrt{\lambda^3 \eta_+ \eta_-}. \quad (\text{A.11})$$

Вирази для $S_{\alpha\beta}(k) = \mathfrak{M}_{\alpha\beta}(k)/\sqrt{N_\alpha N_\beta}$ отримуються з рівнянь Орнштейна-Церніке

$$S_{++}(k) = \frac{1 - \rho_- \tilde{c}_{--}^{HS}(k)}{(1 - \rho_+ \tilde{c}_{++}^{HS}(k))(1 - \rho_- \tilde{c}_{--}^{HS}(k)) - \rho_+ \rho_- (\tilde{c}_{+-}^{HS}(k))^2}, \quad (\text{A.12})$$

$$S_{--}(k) = \frac{1 - \rho_+ \tilde{c}_{++}^{HS}(k)}{(1 - \rho_+ \tilde{c}_{++}^{HS}(k))(1 - \rho_- \tilde{c}_{--}^{HS}(k)) - \rho_+ \rho_- (\tilde{c}_{+-}^{HS}(k))^2}, \quad (\text{A.13})$$

$$S_{+-}(k) = \frac{\sqrt{\rho_+ \rho_-} \tilde{c}_{+-}^{HS}(k)}{(1 - \rho_+ \tilde{c}_{++}^{HS}(k))(1 - \rho_- \tilde{c}_{--}^{HS}(k)) - \rho_+ \rho_- (\tilde{c}_{+-}^{HS}(k))^2}. \quad (\text{A.14})$$

Рівняння (A.3)-(A.14) мають бути доповнені умовою електронейтральності.

Явні вирази для $S_{+++}(0,0) = \mathfrak{M}_{+++}(0,0)/N_+$ і $S_{++-}(0,0) = \mathfrak{M}_{++-}(0,0)/N_+$ можуть бути отримані зі співвідношень

$$S_{+++}(0,0) = S_{++}(0) \left[S_{++}(0) + \eta_+ \left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial \eta_+} \right)_{\eta_-} \right]$$

$$+\eta_-\sqrt{\frac{x_+}{x_-}}S_{+-}(0)\left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial\eta_-}\right)_{\eta_+}, \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} S_{++-}(0,0) &= \sqrt{\frac{x_-}{x_+}}\left[S_{++}(0)+\eta_+\left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial\eta_+}\right)_{\eta_-}\right] \\ &\quad +\eta_-S_{--}(0)\left(\frac{\partial S_{++}(0)}{\partial\eta_-}\right)_{\eta_+}. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Вирази для $\mathfrak{M}_{---}(0,0)$ і $\mathfrak{M}_{+--}(0,0)$ отримуються шляхом заміни індексів “+” на індекси “−” і навпаки.

Остаточні формули мають бути доповнені умовою електронейтральності.

Б. Список публікацій здобувача

1. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Gas-liquid critical point in model ionic fluids with charge and size asymmetry // AIP Conf. Proc. 2009. Vol. 1198. P. 124–131.
2. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Phase equilibria of size- and charge-asymmetric primitive models of ionic fluids: the method of collective variables // Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 13. P. 23004:1–10.
3. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Gas-liquid critical parameters of asymmetric models of ionic fluids // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81. P. 031110:1–10.
4. Patsahan T., Holovko M., Dong W. Fluids in porous media: 3. Scaled particle theory // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 074503:1–11.
5. Ilnytskyi J.M., Patsahan T., Sokołowski S. Nanostructures in a binary mixture confined in slit-like pores with walls decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes: Dissipative particle dynamics study // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 204903:1–11.
6. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids // J. Mol. Liq. 2011. Vol. 164. P. 44–48.
7. Holovko M., Patsahan T., Dong W. One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium scaled particle theory // Condens. Matter Phys. 2012. Vol. 15. P. 23607:1–13.
8. Ilnytskyi J.M., Sokołowski S., Patsahan T. Dissipative particle dynamics study of solvent mediated transitions in pores decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes // Condens. Matter Phys. 2013. Vol. 16. P. 13606:1–14.
9. Holovko M., Patsahan T., Dong W. Fluids in random porous media: Scaled particle theory // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85. P. 115–133.
10. Kalyuzhnyi Y.V., Holovko M., Patsahan T., Cummings P.T. Phase behavior

- and percolation properties of the patchy colloidal fluids in the random porous media // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5. P. 4260–4264.
11. 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. P. 13607:1–17.
 12. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Thermodynamics of Molecular Liquids in Random Porous Media: Scaled Particle Theory and the Generalized Van der Waals Equation // In: Bulavin L., Lebovka N. (eds) *Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Springer Proceedings in Physics* 2015. Vol. 171. P. 3–30
 13. Kravtsiv I., Patsahan T., Holovko M., di Caprio D. Two-Yukawa fluid at a hard wall: field theory treatment // *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 142. P. 194708:1–14.
 14. Holovko M., Patsahan T., Kravtsiv I., di Caprio D. Maier-Saupe nematogenic fluid with isotropic Yukawa repulsion at a hard wall: Mean field approximation // *Condens. Matter Phys.* 2016. Vol. 19. P. 13608:1–11.
 15. Di Caprio D., Kravtsiv I., Patsahan T., Holovko M. Oscillating Yukawa fluid at a hard wall: field theory description // *Mol. Phys.* 2016. Vol. 114. P. 2500–2515.
 16. Holovko M.F., Patsahan O., Patsahan T. Vapour-liquid phase diagram for an ionic fluid in a random porous medium // *J. Phys: Condens. Matter* 2016. Vol. 28. P. 414003:1–11.
 17. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Effects of disordered porous media on the vapour-liquid phase equilibrium in ionic fluids: application of the association concept // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 228. P. 215–223.
 18. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Application of the ionic association concept to the study of the phase behaviour of size-asymmetric ionic fluids in disordered porous media // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 235. P. 53–59.
 19. Holovko M., Patsahan T., Dong W. On the improvement of SPT2 approach

- in the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media // *Condens. Matter Phys.* 2017. Vol. 20. P. 33602:1–14.
20. Patsahan O.V., Patsahan T.M., Holovko M.F. Vapor-liquid phase behavior of a size-asymmetric model of ionic fluids confined in a disordered matrix: The collective-variables-based approach // *Phys. Rev. E.* 2018. Vol. 97. P. 022109:1–11.
 21. Patsahan O., Patsahan T., Holovko M. Vapour-liquid critical parameters of a 2:1 primitive model of ionic fluids confined in disordered porous media // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 270. P. 97–105.
 22. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Phase behaviour in ionic solutions: restricted primitive model of ionic liquid in explicit neutral solvent // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 275. P. 443–451.
 23. Kuroki H., Gruzd A., Tokarev I., Patsahan T., Ilnytskyi J., Hinrichs K., Minko S. Biofouling-Resistant Porous Membranes with a Precisely Adjustable Pore Diameter via 3D Polymer Grafting // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2019. Vol. 1120. P. 18268–18275.
 24. Patsahan T. A hard-sphere fluid confined in a hard-sponge matrix: theory and simulation / T. Patsahan, W. Dong // *Thermodynamics 2009*, London (UK), September 23–25, 2009. Book of Abstracts. Imperial College London, U.K., 2009. P. 151.
 25. Patsahan O.V. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // *The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics*, Lviv (Ukraine), April 5–7, 2011. Book of Abstracts. – Lviv, 2011. – P. 135.
 26. Patsahan T. A hard sphere fluid in a random porous media: new approximations in the scaled particle theory / T. Patsahan, M. Holovko // *4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications*, Lviv (Ukraine), July 3–6, 2012. Programme and abstracts. – Lviv, 2012. – P. 161.

27. Yukawa fluids at a hard wall: field theory treatment / M. Holovko, I. Kravtsiv, T. Patsahan, D. di Caprio // Joint EMLG/JMLG Annual Meeting, Platanias-Chania (Greece), September 11–16, 2016. Book of abstracts. – 2016. – P. 90.
28. Patsahan T. Phase behaviour of primitive models of ionic fluids confined in disordered matrices: collective variables approach / T. Patsahan, O. Patsahan, M. Holovko // 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana (Slovenia), July 17–21, 2017. Book of Abstracts. Posters. – Ljubljana, 2017. – P. 1.022.
29. Holovko M. Vapour-liquid phase behaviour of ionic fluids in disordered porous media: application of the scaled particle theory and the ion-association concept / M. Holovko, T. Patsahan, O. Patsahan // 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana (Slovenia), July 17–21, 2017. Book of Abstracts. Posters. – Ljubljana, 2017. – P. 1.006.
30. Patsahan T. Phase behaviour of ionic solutions: the restricted primitive model of ionic liquid in an explicit neutral solvent / T. Patsahan // II CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions, Madrid (Spain), March 7–8, 2018. Book of abstracts. – Madrid, 2018. – P. 7.

В. Апробація результатів дисертації

Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини та загальних семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представлені на міжнародних наукових конференціях, зокрема: Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 23.06-25.06, 2009; Thermodynamics 2009, Imperial College London (U.K.), 23.09-25.09, 2009; Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Kiev (Ukraine), 21.05-24.05, 2010; EMLG-JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids: Modern trends in exploration, understanding and application, Lviv (Ukraine), 5.09-9.09, 2010; 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Lviv (Ukraine), 5.04-7.04, 2011; 32nd International Conference on Solution Chemistry. La Grande Motte (France), 28.08-2.09, 2011; 8th Liquid Matter Conference. Wien (Austria), 6.09-10.09, 2011; 4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications, Lviv (Ukraine), 3.07-6.07, 2012; EMLG/JMLG Annual Meeting 2016, Plataniias-Chania, Crete (Greece) 11.09-16.09, 2016; 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana (Slovenia), 17.07-21.07, 2017; EMLG/JMLG Annual Meeting 2017, Vienna (Austria), 10.09-14.09, 2017; II CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions, Madrid (Spain), 7.03-8.03, 2018.