НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ПАЦАГАН Тарас Миколайович

Mere

УДК 538.9; 536.71; 544.272; 544.774

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

01.04.24 – фізика колоїдних систем

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України, м. Львів.

- Науковий консультант член-кореспондент НАН України, доктор фіз.мат. наук, професор Головко Мирослав Федорович, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, головний науковий співробітник відділу теорії м'якої речовини.
- Офіційні опоненти академік НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор, Бакай Олександр Степанович, Інститут теоретичної фізики ім. І.О. Ахієзера Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут", начальник відділу теорії конденсованих середовищ та ядерної матерії;
 - член-кореспондент НАПН України, доктор фіз.-мат. наук, професор, Чалий Олександр Васильович, Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, завідувач кафедри медичної і біологічної фізики та інформатики;
 - доктор фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, Ковальчук Володимир Іванович, Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, завідувач відділу макрокінетики природних дисперсних систем.

Захист відбудеться «18» березня 2020 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011 Львів, вул. Свєнціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026 Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано «13» лютого 2020 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01, доктор фіз.-мат. наук

А.М. Швайка

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, тощо¹⁾.

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 алюмосилікатах). 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 плину. 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 плинів. Таким чином, навіть без огляду на специфічну взаємодію молекул плину 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 плину із поверхнею пор також має особливий вплив. Адже присутність поверхні спричинює мікроскопічну неоднорідність плину, і його густина поблизу стінки пори стає відмінною від тої, що є посередині пори. Тобто, важливим стає просторовий розподіл плину по відношенню до обмежуючої стінки. Різниця в густинах приводить до різного вкладу у загальні властивості плину в порах. Чим більша питома поверхня стінок пор, тим більший вклад від тої частини плину, що знаходиться біля поверхні. У нанопористих матеріалах

¹⁾ Lu G.Q., Zhao X.S. Nanoporous Materials, Science and Engineering, Imperial college Press, London (2004); Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M., Rep. Prog. Phys. 62 (1999) 1573; Borowko M., Computational Methods in Surface and Colloidal Science, CRC Press (2000).

співвідношення питомої площі поверхні пор до загального об'єму пор є значним, тому для плину в пористих матеріалах ми маємо завжди суперпозицію поведінки молекул плину при різних густинах, навіть якщо не враховувати можливі притягальні взаємодії плину 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, напряму пов'язаний із такою характеристикою як пористість. Виключений об'єм не лише обмежує простір доступний для плину, але й екранує взаємодію між молекулами, послаблює кореляції між ними, що неодмінно спричинює зміни, зокрема, у фазовій поведінці плину. Теоретично показано та експериментально підтверджено, що критична температура фазового переходу газ-рідина в пористому середовищі є суттєво нижчою ніж в об'ємній фазі. Структурні властивості також помітно змінюються за рахунок взаємодії молекул із стінками пор. Окрім впливу на просторовий розподіл плину, наявність стінки пористого середовища позначається 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 цікавив 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 моделювання, 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 плину, поведінка критичних параметрів цього фазового переходу в матриці для іонного плину з асиметрією в розмірах і зарядах, немонотонна поведінка коефіцієнту адсорбції і контактного значення плину 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 плини. 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 невпорядкованих 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 невпорядкованого пористого середовища;
- розвиток теоретичних підходів та їх застосування до вивчення впливу невпорядкованого 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 функціоналізованих 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 невпорядкованому 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 невпорядкованому пористому середовищі, структурні та орієнтаційні властивості частинок плину біля стінок пор, мезоскопічні просторові розподіли плину між стінками пор, функціоналізованих полімерними ланцюжками та процеси набрякання полімерних 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.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- Розвинуто теорію масштабної частинки та запропоновано повністю аналітичний підхід для опису термодинамічних властивостей плину (хімічний потенціал, тиск, стисливість) в невпорядкованій твердокульковій пористій матриці та показано вплив геометричних характеристик такого роду просторового обмеження, зокрема, на хімічний потенціал плину. 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 плину в невпорядкованій матриці узагальнено на випадок просторового обмеження у вигляді твердої губкоподібної матриці та проведено порівняння із комп'ютерним моделюванням.
- Для твердокулькового плину в невпорядкованій 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 в невпорядкованій пористій матриці, завдяки чому досліджено вплив такого просторового обмеження на фазову поведінку плинів із парним потенціалом взаємодії Леннарда-Джонса та сіткоутворюючих

колоїдних систем (т.зв. плямистих плинів).

- Розвинуто метод колективних змінних для опису термодинамічних властивостей та фазової поведінки газ-рідина іонних плинів в рамках примітивної моделі іонної рідини на випадок розмірної та зарядової асиметрії іонів в 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 невпорядкованій 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 теоретикопольового 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

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 невпорядкована 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 невпорядковану пористу матрицю (наприклад TiO_2 або SiO_2), так званих гібридних електролітів. Якісне передбачення фазової поведінки іонних плинів із зарядовою і розмірною асиметрією в невпорядкованих 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 помогти 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 невпорядкованому просторовому обмеженні не лише дав можливість автору досліджувати прості, плямисті та іонні плини, 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 невпорядкованому 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 плину в твердій [4,7,9,19] невпорядкованій 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 плину 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 плину Леннарда-Джонса в об'ємі і твердокульковій матриці;
- при вивченні асоціативного (плямистого) плину 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 плину 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 плину 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 доповідались на таких 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, 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].

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено актуальність теми досліджень, сформульовано мету роботи та відзначено її наукову новизну і практичне значення.

У першому розділі викладено огляд сучасного стану досліджень по задачам, які розглядаються в даній дисертаційній роботі. Відповідно до цього, організована структура цього розділу. 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 невпорядкованих 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 невпорядкованій матриці. Основний акцент робиться на розвитку теорії фазових переходів для різноманітних плинів в такого роду просторових обмеженнях. Відмічено, що ще донедавна основними методам досліджень фазової поведінки плинів в матриці були метод реплічних рівнянь Орнштейна-Церніке (РОЦ)^{2),3)}, а також метод функціоналу густини (МФГ)⁴⁾. Обидва ці методи є достатньо ефективні, але вони є повністю чисельні. Ще донедавна не існувало теорії, яка б пропонувала аналітичний опис термодинаміки плину в невпорядкованій матриці навіть для випадку моделі твердокулькового плину, поки не було сформульовано⁵⁾ ідею такого опису на основі теорії масштабної частинки (ТМЧ)⁶⁾. Пізніше ця ідея була сформульована точніше⁷⁾. І саме теорію ТМЧ було взято за основу в даній дисертаційній роботі та розвинуто на випадок складніших невпорядкованих матриць. А також, використовуючи розвинення цієї теорії та поєднання її із іншими теоріями, було запропоновано опис фазової поведінки для простих, асоціативних рідин та іонних плинів в матриці.

Варто згадати, що в літературі можна також знайти низку робіт присвячених дослідженню фазової поведінки плину в матриці із використанням методів комп'ютерного моделювання. Хоча, в цих результатах зауважено певну неоднозначність, пов'язану із скінченністю розміру комірки моделювання, що приводила до сильної залежності фазової діаграми від конкретно взятої конфігурації матриці⁸⁾.

Вагома частина представленої дисертаційної роботи присвячена фазовій поведінці газ-рідина іонних плинів. Слід відмітити, що фазова поведінка іонного плину в матриці взагалі не вивчалася ні теорією, ні комп'ютерним моделюванням. Проте, вона активно вивчалися для іонних плинів в об'ємі в рамках примітивної моделі іонної рідини, зокрема за допомогою теорії Дебая-Гюкеля, середньо-сферичного наближення та теорій, що враховують ефекти асоціації між протилежно зарядженими іонами. Інша група теорій – це теорії, що використовують функціональні методи, серед них теорія, побудована на базі методу колективних змінних⁹⁾(КЗ). Метод КЗ можна вважати найбільш ефективним для опису примітивного плину (ПМ), зокрема, коли іони володіють розмірною та зарядовою асиметрією. І саме його вибрано в даній роботі в якості основного для розвинення на випадок ПМ плину в матриці.

Наступний підрозділ присвячений огляду досліджень плинів в просторових обмеженнях, що представляють собою дві паралельні тверді стінки. І тут, знову ж

²⁾ Madden W.G., Glandt E.D., J. Stat. Phys. 51 (1988) 537.

³⁾ Given J.A., Stell G.R., Physica A, 209 (1994) 495.

⁴⁾ Kierlik E., Monson P.A., Rosinberg M.L., Sarkisov L., Tarjus G., Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 055701; Landers J., Gor G.Y., Neimark A.V., Coll. Surf. A 437 (2013) 3; Schmidt M., J. Phys.:Cond.Matt. 17 (2005) S3481.

⁵⁾ Holovko M., Dong W., J. Phys. Chem. B 113 (2009) 6360.

⁶⁾ Reiss H., Frisch H.L., Lebowitz J.L. J. Chem. Phys. 31 (1959) 369; Reiss H., Frisch, H.L., Helfand E., Lebowitz J.L., J. Chem. Phys. 32 (1960) 119.

⁷⁾ Patsahan T., Holovko M., Dong W., J. Chem. Phys. 134 (2011) 074503.

⁸⁾ Brennan J.K., Dong W., J.Chem.Phys. 116 (2002) 8948.

⁹⁾ Patsahan O., Mryglod I., Condens. Matter Phys. 9 (2006) 659; Patsahan O., Mryglod I., Patsahan T., J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 10223; Patsahan O.V., Patsahan T.M. Phys. Rev. E 81 (2010) 031110.

таки, найбільш популярними методами для вирішення таких задач є метод інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке та МФГ. Проте, останнім часом, суттєвого розвитку набула теорія на базі теоретико-польового підходу, який дозволяє опис плинів із парною взаємодією типу відштовхувального потенціалу Юкави¹⁰, або подвійного потенціалу Юкави (ПЮ), що включає також притягальну частину¹¹⁾. В рамках цього ж підходу, також було запропоновано теоретичний опис для системи із анізотропною взаємодією типу Майєра-Заупе (МЗ)¹²⁾. Такі моделі та підходи виявилися цікавими і достатньо перспективними, проте потребували детальнішого аналізу та удосконалення. Також, була необхідність порівняння їх результатів із даними комп'ютерного моделювання, що не було зроблено раніше.

В останньому підрозділі огляду обговорюється проблема опису плинів між двома твердими стінками фунціоналізованими наноструктурованими полімерними щітками та цінність такого роду досліджень.

Дослідження, представлене у **другому розділі**, присвячене застосуванню та розвитку теорії масштабної частинки (ТМЧ, англомовний варіант – scaled particle theory, SPT)^{6),13)} для опису плинів, що знаходяться в просторовому обмеженні типу невпорядковане пористе середовище. Такого роду системи розглянуто в рамках моделі Маддена-Гландта ($M\Gamma$)²⁾, яка представляється у вигляді системи рухомих частинок, що моделюють плин, та нерухомих випадково розташованих частинок, які формують пористе середовище, або, так звану, матрицю.

Теорія ТМЧ базується на ідеї вставляння додаткової масштабної твердокулькової частинки із змінним розміром у систему твердих кульок плину. Це еквівалентно утворенню сферичної порожнини вільної від будь-яких інших частинок плину. В оригінальному формулюванні ТМЧ⁶⁾, контактне значення парної функції розподілу частинок плину біля масштабної частинки є ключо-



Рис. 1. Схематичне представлення двох моделей пористого середовища: матриця HS (ліворуч) та матриця OHS (праворуч).

вою величиною теорії. Хоча, таке формулювання не може бути прямо поширене на плини в пористих середовищах^{5),7)}, тому що не існує простого аналогічного співвідношення між тиском і контактним значення функції розподілу для таких систем. У зв'язку з цим, представлено нове формулювання ТМЧ в дещо іншій формі, ніж то було зроблено раніше. Зокрема, розглянуто узагальнення цього наближення для плину при довільній вимірності системи $1 \le n \le 3^{-14}$.

Відправною точкою нового формулювання ТМЧ є розрахунок надлишкового хімічного потенціалу масштабної частинки малого розміру $\mu_s^{\text{ex 5}}$. Для випадку

¹⁰⁾ Di Caprio D., Stafiej J., Holovko M., Kravtsiv I. Mol. Phys. 109 (2011) 695.

¹¹⁾ Kravtsiv I., Holovko M., Di Caprio D., Stafiej J., Preprint: ICMP-13-01E (2013).

¹²⁾ Kravtsiv I., Holovko M., Di Caprio D., Mol. Phys. 111 (2013) 1023.

¹³⁾ Boublik T., Mol. Phys. 27 (1974) 1415.

¹⁴⁾ Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan, T. Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Springer Proceedings in Physics, 171 (2015) 3.

плину в матриці для *n*-вимірної системи такий вираз буде мати наступний вигляд:

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

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

Для масштабної частинки великого (макроскопічного) розміру надлишковий хімічний потенціал μ_s^{ex} визначається із термодинамічних міркувань як робота проти тиску, який діє на масштабну частинку в матриці: $\mu_s^{ex} - \mu_s^0 = w_s(R_s) + P_{in}v_s$, 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 $P_{in} = P/p_0(R_s)$. Так само, як і в об'ємному випадку, функція $w_s(R_s)$ була представлена у вигляді розкладу в ряд:

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

Коефіцієнти цього розкладу знаходяться із умови неперервності μ_s^{ex} та його похідних по R_s в точці $R_s = 0$. Здійснюючи підстановку $R_s = R_1$ у вираз, приведений вище, отримуємо наступне співвідношення між тиском P і надлишковим хімічним потенціалом плину в матриці.

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

де ϕ_0 і ϕ – це геометрична та термодинамічна пористості, відповідно. Геометрична пористість визначає геометричний розмір пустот в матриці по відношенню до загального об'єму і може бути порахована як $\phi_0 = p_0(R_s = 0)$. Термодинамічна пористість залежить від розмірів частинок плину і може бути виражена через хімічний потенціал плину в безмежному розведені, μ_1^0 , як $\phi = \exp(-\beta \mu_1^0)$. Константи A i B, в свою чергу, можна виразити через ϕ_0 , знаючи вираз $p_0(R_s)$. Слід зауважити, що вираз для $p_0(R_s)$ є ключовим при задаванні матриці. Саме він визначає геометрію пористого середовища і термодинаміку плину, які звісно залежать від моделі матриці. У даному дослідженні ми розглядаємо декілька моделей матриці, Рис. 1, зокрема: (і) матриця, що представляє собою звичайну випадкову конфігурацію твердих сфер (hard sphere matrix – HS матриця); (ii) матриця, що представляє собою випадкову конфігурацію твердих сфер, які можуть перетинатися (overlapping hard sphere matrix – OHS матриця). Було показано⁵⁾, що при зникаючи малих R_s , для матриць HS i OHS, $p_0(R_s)$ виражається як $p_0(R_s) = 1 - \eta_0(1 + R_s/R_0)^n$ і $p_0(R_s) = \exp(-\eta_0(1 + R_s/R_0)^n)$, відповідно. Нами запропоноване наступне узагальнене представлення для виразів A і B:

$$A = n - \frac{p_0'}{\phi_0} R_1 + \frac{1}{2} \left[n(n-1) - 2n \frac{p_0'}{\phi_0} R_1 + 2\left(\frac{p_0'}{\phi_0}\right)^2 R_1^2 - \frac{p_0''}{\phi_0} R_1^2 \right], \quad B = \frac{1}{2} \left(n - \frac{p_0'}{\phi_0} R_1 \right)^2.$$
(2)

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 – $p'_0 = \frac{\partial p_0(R_s)}{\partial R_s} \Big|_{R_s=0}$ і $p''_0 = \frac{\partial^2 p_0(R_s)}{\partial R_s^2} \Big|_{R_s=0}$. Кінцеві вирази для хімічного потенціалу опубліковано в роботах ^{7),14)}. Поєднуючи вираз (1) із рівнянням Гібса-Дюгема, отримуємо вирази для хімічного потенціалу, тиску та стисливості твердокулькового плину в матрицях HS і OHS, які були отримані в декількох наближеннях⁷⁾. Показано, що одне із наближень, т.зв. SPT2b забезпечує найкращий опис хімічного потенціалу у порівнянні із комп'ютерним моделюванням Монте-Карло (МК) в області малих та середніх густин плину. При тому, зауважено, що збільшення розміру частинок матриці R_0 відносно розмірів плину R_1 розширяло діапазон густин, при яких узгодження з МК залишалось доволі хорошим. Проте, при розмірах $\tau = R_1/R_0 \sim 1$ теорія потребувала покращення. Особливо це стосувалося області пакування плину, η_1 , близьких до значень термодинамічної пористості матриці ϕ , при яких виникала розбіжність у відповідному логарифмічному доданку при описі хімічного потенціалу. Тому, подальші запропоновані нами наближення усували цей недолік теорії. Серед них наближення SPT2b1, яке дає добру точність для хімічного потенціалу в широкій області густин навіть при $\tau \sim 1$, хоча незначне відхилення таки є помітним, особливо у випадку матриці HS.



Рис. 2. Надлишковий хімічний потенціал для тривимірного плину в матриці двох типів (HS i OHS). Лініями позначено розрахунки аналітичних формул в різних наближеннях теорії ТМЧ. Точками позначено результати комп'ютерного моделювання Монте-Карло (GCMC).

Наступним кроком до покращення був опис термодинамічних властивостей плину при значеннях пакування близьких до щільних, тобто при $\eta_1 = \eta_{max} \leq \phi_0$, де ϕ_0 – геометрична пористість. Очевидно, що пакування частинок плину не може дорівнювати ϕ_0 навіть якби частинки матриці були рухомими. Таке може бути лише в одновимірному просторі (n = 1). Проте, як було показано¹⁵⁾, за рахунок замороженості частинок матриці рівність $\eta_1 = \phi_0$ не виконується навіть при n = 1, пакування η_1 завжди повинно бути дещо нижчою ніж ϕ_0 . Проводячи дослідження для одновимірних систем плину в матриці, нами було введено ще один тип пористості $\phi^* = \eta_{max}$, яка відповідає максимально допустимому пакуванні плину у даній матриці і є комбінацією пористостей ϕ_0 і ϕ , а саме $\phi^* = [\phi \phi_0/(\phi_0 - \phi)] \ln(\phi_0/\phi)$. На основі цього запропоновано нові наближення, які включають в себе цей тип

¹⁵⁾ Reich H., Schmidt M., J. Stat. Phys. 116 (2004) 116.

пористості. І, знову ж, проводячи серію розрахунків за допомогою комп'ютерного моделювання, було показано, що найбільш точним наближенням є SPT2b3*. Оскільки вираз для ϕ^* записано в загальному вигляді, то він може бути використаний у системах будь-якого виміру. Використовуючи узагальнення отриманих формул на випадок трьох вимірів, проведено розрахунки для системи твердокулькового плину в матриці при значеннях пакування близьких до максимальних. На Рис. 2 представлено порівняння результатів різних наближень із комп'ютерним моделюванням при $\sigma_0 = \sigma_1$ і $\phi_0 = 0.843$. Використовуючи ці, доволі жорсткі, параметри матриці, можна стверджувати, що формули для термодинамічних величин, отримані в наближенні SPT2b3*, дають достатньо високу точність при всіх густинах, які є практично важливими при описі плину в матрицях HS і OHS. Порівнюючи з цим результатом, наближення SPT2b1 поступається лише при доволі великих значеннях пакування плину, тому також може успішно використовуватись.

Існує ще один клас невпорядкованих пористих середовищ – це губкоподібні (sponge-like) матриці¹⁶⁾, які представляють собою систему випадково розташованих сферичних порожнин, що перетинаються. В рамках моделі, що описує такі матриці, пористий простір формується внутрішньою областю сфер, а вся решта простору залишається недоступною для плину. Для цієї моделі не було раніше розроблено жодної теорії (ні аналітичної, ні чисельної), яка б давала можливість отримати кінцеві результати. Слід лише згадати аналітичні ре-



Рис. 3. Схематичне представлення моделі губкоподібної матриці.

зультати¹⁷⁾, отримані у вигляді системи інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке. Проте, ця система рівнянь є незамкнутою, і теорія потребує подальшої розробки. Натомість, нам вдалося узагальнити теорію ТМЧ на випадок моделі плину в губкоподібній матриці. Можна зауважити, що ця модель є інверсною до моделі матриці OHS. Ми скористалися цією властивістю, представивши імовірність знаходження вільного об'єму для масштабної частинки зникаюче малого розміру як $p_0(R_s) = 1 - \exp(-\eta_0(1 - R_s/R_0)^n)$. Володіючи цим виразом, відповідно до схеми викладеної вище, було знайдено всі інші величини, в тому числі хімічний потенціал. На Рис. 4 показано порівняння теорії ТМЧ та результатів МК для моделі плину в губкоподібній матриці.

Наступний тип невпорядкованої пористої матриці характерний тим, що її частинки є несферичної форми. Це вперше була зроблена спроба теоретичного опису плину в такій матриці. Тут зручно скористатися розвиненням ТМЧ для системи частинок довільної опуклої форми, запропонованої для об'ємних плинів та їх суміші¹³⁾. Згідно ТМЧ, термодинамічні величини системи опуклих тіл можна виразити в термінах мір, що характеризують їх форму, а саме: об'єм частинки V, площа її поверхні S і середня кривизна цієї поверхні R. У нашій роботі розглянуто випадок циліндричних матричних частинок діаметром σ_0 і довжиною d_0 . Виходячи

¹⁶) Fanti L.A., Glandt E.D., AIChE Journal 35 (1989) 1883.

¹⁷⁾ Zhao S.L., Dong W., Liu Q.H., J. Chem. Phys. 125 (2006) 244703.



Рис. 4. Хімічний потенціал твердокулькового плину в губкоподібній матриці. Лініями позначено результати ТМЧ, а точками – комп'ютерне моделювання.

із міркувань, викладених вище для сферичних частинок, ми розробили узагальнення ТМЧ для плину в невпорядкованій матриці несферичних частинок. Як і раніше, ми спираємось на імовірність знаходження місця для частинки радіуса R_s у відповідній матриці. Для випадку матриці твердих опуклих частинок (матриця HCB) показано, що

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

а для матриці твердих опуклих частинок, що перетинаються (матриця ОНСВ) –

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

Володіючи цими виразами, можна отримати всі необхідні величини для розрахунку термодинамічних властивостей твердокулькового плину в матриці опуклих частинок довільної форми. Зокрема, наведемо тут вирази для геометричної та термодинамічної пористості. Геометрична пористість для НСВ матриці – $\phi_0 = 1 - \eta_0$, а для ОНСВ – $\phi_0 = \exp(-\eta_0)$, де пакування матричних частинок – $\eta_0 = \rho_0 V_0$, а $\rho_0 = N_0/V$ – числова густина матричних частинок. Використовуючи загальний вираз ТМЧ для об'ємного плину опуклих частинок¹³⁾, виведено вираз для хімічного потенціалу в безмежному розведенні плину μ_1^0 в матриці НСВ та виражено через нього термодинамічну пористість. Константи A і B знаходяться із виразів (2). Сам вираз для хімічного потенціалу має вигляд такий самий, як і для випадку матриць HS і OHS. Зокрема, в наближенні SPT2b1

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0)^{SPT2b1} = -\ln(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{\eta_1(\phi_0 - \phi)}{\phi_0\phi(1 - \eta/\phi_0)}.$$
 (5)

На Рис. 5 приведено залежності хімічного потенціалу від пакування плину в матрицях типу ОНСВ. Добре видно, що при даних параметрах маємо дуже добре узгодження теорії ТМЧ із комп'ютерним моделюванням.

Виходячи із міркувань, що термодинаміку плину в матриці можуть визначати лише декілька морфологічних мір, які описують геометрію окремих частинок, виникла ідея знаходження аналогічних мір, які здатні описувати геометрію пори-

14



Рис. 5. Хімічний потенціал твердокулькового плину в залежності від пакування плину. Лініями позначено результати ТМЧ у різних наближення, а точками – комп'ютерне моделювання (МС). Параметри матриці: $\sigma_0 = 2\sigma_1$, $d_0 = 5\sigma_1$ (ліворуч); $\sigma_0 = \sigma_1$, $d_0 = 10\sigma_1$ (праворуч).

стого середовища в цілому. Аналізуючи отримані результати ТМЧ і комп'ютерного моделювання, прийшли до висновку, що такими мірами можуть бути пористість ϕ , площа поверхні пор приведена на одиницю об'єму s, середня кривизна поверхні пор h та середня гаусова кривизна x. Наша гіпотеза полягає в тому, що плин, який знаходиться в геометрично різних пористих середовищах, проте з однаковими морфологічними мірами, буде мати однакову залежність тиску від густини. Нами вперше було перевірено цю гіпотезу на прикладі твердокулькового плину в матриці ОНS і губкоподібній матриці (sp). На Рис. 6 приведено порівняння залежностей хімічних потенціалів для твердокулькового плину у матриці ОHS і губкоподібній матриці (sp). На Рис. 6 приведено порівняння залежностей хімічних потенціалів для твердокулькового плину у матриці OHS і губкоподібній матриці (sp). На Рис. 6 приведено порівняння залежностей хімічних потенціалів для твердокулькового плину у матриці OHS і губкоподібній матриці (sp). На Рис. 6 приведено порівняння залежностей хімічних потенціалів для твердокулькового плину у матриці OHS і губкоподібній матриці (sp). На Рис. 6 приведено порівняння залежностей хімічних потенціалів для твердокулькового плину у матриці OHS і губкоподібній матриці при двох значеннях $\phi = 0.35$ і 0.50 та при різних розмірах матричних частинок $R_0^{OHS} = R_{01}^{OHS} - R_1$ і $R_0^{sp} = R_{01}^{sp} + R_1$. Як видно, представлені залежності дуже добре співпадають в пирокому діапазоні густин, навіть не зважаючи, що було знехтувано мірами, які відповідають за кривизну стінок пор. Врахування кривизни, очевидно, мало б ще краще співвіднести дві різні моделі, що може бути важливо для складніших плинів.



Рис. 6. Залежності хімічного потенціалу від густини твердокулькового плину в матриці OHS (лінії) і губкоподібній матриці (точки) при однакових морфологічних мірах ϕ і s.

Розвинення теорії ТМЧ для опису термодинамічних властивостей твердокулькового плину в різноманітних невпорядкованих матрицях дозволяє розглянути цілий ряд задач, які стосуються плинів із різного роду притягальною взаємодією. В рамках теорії збурень, твердокульковий плин в матриці може виступати в якості системи відліку. В останніх двох підрозділах проілюстровано таке застосування ТМЧ на прикладі простих плинів та асоціативних сіткоутворюючих колоїдних систем, що знаходяться в матриці. Зокрема, поєднуючи ТМЧ із середньо-польовою теорією, на якісному рівні було продемонстровано фазову поведінку газ-рідина плину в матрицях із різною пористістю та різними розмірами матричних частинок. У вигляді фазових діаграм показано, що зменшення пористості приводить до звуження області співіснування газ-рідина та до пониження критичних параметрів температури і густини. З іншого боку, при фіксованій пористості, зауважено, що збільшення розмірів матричних частинок навпаки – спричиноє протилежний ефект. Для опису плину Леннарда-Джонса в матриці було застосовано високотемпературне наближення та теорію збурень Баркера-Хендерсона¹⁸⁾, для яких опис системи відліку забезпечувався теорією ТМЧ. Це вперше, коли вдалося отримати опис фазової поведінки такої системи аналітичним методом. При цьому, отримані результати були не набагато гірші ніж ті, що отримують за допомогою РОЦ рівнянь в середньо-сферичному наближенні.

Для вивчення асоціативних сіткоутворюючих плинів теорія ТМЧ поєднувалася із термодинамічною теорією збурень Вертхайма, розробленою для асоціативних рідин. Розглянуто систему твердкулькових частинок, на поверхні яких розташовано чотири взаємодіючих центри (плями). Такі системи називають плямисті колоїди (patchy colloids). Взаємодія між плямами моделюється потенціалом квадратної ями достатньої глибини, щоб в певному інтервалі температур і густин, такі плини могли асоціювати (зв'язуватись) та утворювати кластери, або ж неперервні (перколяційні) сітки. Крім того, за рахунок притягальної взаємодії між плямами, ці плини проявляють фазову поведінку газ-рідина. Нами було досліджено як невпорядкована матриця (HS i OHS) впливає на фазові переходи газ-рідина, які визначалися із умови рівності тисків і хімічного потенціалу, та як буде мінятися при цьому лінія перколяційного порогу, що розраховувалась в рамках розширеної теорії Флорі-Штокмайєра. В термодинамічній теорії збурень, крім опису тиску і хімічного потенціалу системи відліку, є необхідність у контактному значенні радіальної функції розподілу, яке було розраховане нами аналітично із ТМЧ для плину в матриці. Точність отриманої формули була перевірена шляхом порівняння із комп'ютерним моделюванням.

На Рис. 7 представлено результати для фазової діаграми рідина-газ та перколяційного переходу для чотиривузлової моделі при різних пористостях ϕ_0 . Як видно з рисунку, із зменшенням ϕ_0 область співіснування фаз звужується, а критична точка рухається у напрямку нижчих густин та нижчих температур.

В **третьому розділі** розвивається теорія на базі методу колективних змінних (K3) для опису іонного плину в рамках примітивної моделі (ПМ) іонної рідини. За мету ставиться опис фазової поведінки плину ПМ та отримання коректних залежностей критичних параметрів густини і температури від розмірної і зарядової асиметрії іонів. Для цього застосовується метод знаходження хімічного потенціалу,

¹⁸⁾ Holovko M.F, Patsahan T.M., Shmotolokha V.I., Condens. Matter Phys. 18 (2015) 13607.



Рис. 7. Фазові діаграми газ-рідина та лінія перколяційного порогу плямистих колоїдів в невпорядкованих матрицях HS (суцільна лінія) і OHS (штрихова лінія) із розмірами матричних частинок $\tau = 1$ (a) і $\tau = 1/5$ (b), 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 $\phi_0 = 1$. Суцільна лінія – випадок матриці HS, штрихова – OHS матриця.

спряженого до параметра порядку, запропонований раніше для випадку ПМ іонів однакового розміру⁹⁾. В наступному розділі цей підхід узагальнюється на випадок ПМ плину в невпорядкованій матриці шляхом поєднання методу КЗ і розширення ТМЧ.

В якості моделі розглядається однорідна двокомпонентна система, до складу якої входять N_+ позитивно заряджених іонів (катіонів) 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). Випадок z = 1 і $\sigma_+ = \sigma_-$ відповідає обмеженій примітивній моделі (RPM – restricted primitive model).

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

$$U_{\alpha\beta}(r) = \phi_{\alpha\beta}^{HS}(r) + \phi_{\alpha\beta}^{C}(r), \qquad (6)$$

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 (CB); $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$ – 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 $\lambda = \sigma_+/\sigma_-$ і $z = q_+/|q_-|$. Для регуляризації кулонівського потенціалу $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$ всередині твердого кору використовується схема Вікса-Чандлера-Андерсена.

Використовуючи теорію, розвинуту для випадку багатокомпонентної системи з короткосяжними і далекосяжними (кулонівськими) взаємодіями у великому канонічному ансамблі⁹⁾, велика статистична сума (ВСС) моделі з потенціалом взаємодії (6) представляється у вигляді функціонального інтегралу:

$$\Xi[\nu_{\alpha}] = \Xi_{\rm HS}[\bar{\nu}_{\alpha}] \int (\mathrm{d}\rho) \int (\mathrm{d}\omega) \exp\left\{-\frac{\beta}{2V} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}^{C}_{\alpha\beta}(k) \rho_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{-\mathbf{k},\beta} + \mathrm{i} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{\mathbf{k},\alpha} \right. \\ \left. + \sum_{n\geq 2} \frac{(-\mathrm{i})^{n}}{n!} \sum_{\alpha_{1},\dots,\alpha_{n}} \sum_{\mathbf{k}_{1},\dots,\mathbf{k}_{n}} \mathfrak{M}_{\alpha_{1}\dots\alpha_{n}}(\bar{\nu}_{\alpha};k_{1},\dots,k_{n}) \omega_{\mathbf{k}_{1},\alpha_{1}}\dots\omega_{\mathbf{k}_{n},\alpha_{n}} \delta_{\mathbf{k}_{1}+\dots+\mathbf{k}_{n}} \right\},$$
(7)

де $\Xi_{\rm HS}[\bar{\nu}_{\alpha}]$ – це ВСС системи відліку і $\bar{\nu}_{\alpha}$ – ренормалізований хімічний потенціал частинки сорту α , $\beta = 1/k_BT$ – обернена температура. КЗ $\rho_{{\bf k},\alpha} = \rho^c_{{\bf k},\alpha} - i\rho^s_{{\bf k},\alpha}$ описує значення **k**-ої моди флуктуацій числа частинок сорту α , а змінна $\omega_{{\bf k},\alpha}$ є спряженою до КЗ $\rho_{{\bf k},\alpha}$. (d ρ) і (d ω) є елементами об'ємів фазового простору КЗ, а $\tilde{\phi}^C_{\alpha\beta}(k)$ – фур'є-образ кулонівського потенціалу $\phi^C_{\alpha\beta}(r)$. Слід зауважити, що кумулянт $\mathfrak{M}_{\alpha_1...\alpha_n}$ співпадає з *n*-частинковим структурним фактором СВ і залежить від парцільних хімічних потенціалів повної системи $\bar{\nu}_{\alpha}$. Покладаючи в (7) $\mathfrak{M}_{\alpha_1...\alpha_n} \equiv 0$ для $n \geq 3$, розглядається гаусове наближення ВСС $\Xi[\nu_{\alpha}]$ та проводиться діагоналізація. Власні вектори $\xi_{{\bf k},1}$ і $\xi_{{\bf k},2}$ в довгохвильовій границі мають вигляд:

$$\xi_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}}\rho_{0,Q}, \quad \xi_{0,2} = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}} \left(\frac{1+z^2}{1+z}\rho_{0,N} + \frac{1-z}{1+z}\rho_{0,Q}\right), \tag{8}$$

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 (8), 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 (8). При z = 1, КЗ $\xi_{0,2}$ описує виключно флуктуації густини загального числа частинок. Ми припускаємо, що КЗ $\xi_{0,2}$ є пов'язана з параметром порядку, який виникає нижче критичної точки газ-рідина. Щоб дослідити фазові діаграми газ-рідина асиметричних ПМ, використовується запропонований нами метод⁹⁾. Для цього, у виразі для логарифма ВСС у гаусовому наближенні перейдемо від сортових хімічних потенціалів ν_+ і ν_- до їх лінійних комбінацій

$$\nu_1 = \frac{z\nu_+ - \nu_-}{\sqrt{1+z^2}}, \qquad \nu_2 = \frac{\nu_+ + z\nu_-}{\sqrt{1+z^2}}, \tag{9}$$

де ν_1 і ν_2 є спряженими, відповідно, до КЗ $\xi_{0,1}$ і $\xi_{0,2}$ (8). Далі представимо ν_1 і ν_2 як $\nu_1 = \nu_1^0 + \Delta \nu_1$ і $\nu_2 = \nu_2^0 + \Delta \nu_2$, де ν_1^0 і ν_2^0 – це середньопольові частини ν_1 і ν_2 , а $\Delta \nu_1$ і $\Delta \nu_2$ знаходяться самоузгоджено шляхом поступових наближень, розв'язуючи рівняння для хімічних потенціалів⁹.

У першому нетривіальному наближенні, яке відповідає $\Delta \nu_1 = 0$, $\Delta \nu_2$ матиме вигляд:

де

$$\Delta \nu_{2} = \frac{\sqrt{1+z^{2}}}{2V \left[\mathfrak{M}_{++}+2z\mathfrak{M}_{+-}+z^{2}\mathfrak{M}_{--}\right]} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\det\left[\underline{1}+\Phi_{C}\mathfrak{M}_{2}\right]} \left(\beta \tilde{\phi}_{++}(k) \mathcal{S}_{1}\right) \\ +\beta \tilde{\phi}_{--}(k) \mathcal{S}_{2}+2\beta \tilde{\phi}_{+-}(k) \mathcal{S}_{3}\right), \qquad (10)$$
$$\mathcal{S}_{1} = \mathfrak{M}_{+++}+z\mathfrak{M}_{++-}, \quad \mathcal{S}_{2} = \mathfrak{M}_{+--}+z\mathfrak{M}_{---}, \quad \mathcal{S}_{3} = \mathfrak{M}_{++-}+z\mathfrak{M}_{+--}.$$

Важливо зазначити, що формула (10), крім двочастинкових кумулянтів $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2}$, містять тричастинкові кумулянти $\mathfrak{M}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}$, що включають три- та двочастинкові кореляційні функції СВ. В результаті, повний хімічний потенціал ν_2 , спряжений до параметра порядку, представляється у вигляді: $\nu_2 = \nu_2^{HS} + \nu_2^S + \Delta \nu_2$, $\nu_2^{HS} = (\nu_+^{HS} + z\nu_-^{HS})/\sqrt{1+z^2}$, де ν_+^{HS} (ν_-^{HS}) позначає хімічний потенціал ТК сорту α , який знаходиться у наближенні Перкуса-Євіка, а ν_2^S виражається комбінацією власноенергетичних частин хімічних потенціалів ν_+ і ν_- .

Використовуючи вираз для хімічного потенціалу (10) та побудову Максвелла, обчислено криві співіснування і відповідні критичні параметри для різних значень параметра λ і для z = 1, 2, 3. Приклади результатів проілюстровано на Рис. 8 (ліворуч) для випадку 2:1 моделей (z = 2) з асиметрією в розмірах іонів $\lambda \ge 1$. Як і у моновалентному випадку моделі (z = 1), 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 моделювання¹⁹⁾. Слід зауважити, що результати комп'ютерного моделювання стосовно впливу асиметрії в розмірах іонів на область фазового співіснування газ-рідина були отримані лише для моновалентної ПМ.



Рис. 8. Криві співіснування 2:1 ПМ при різних значеннях $\lambda \ge 1$ (ліворуч). Критична температура плину 2:1 ПМ як функція параметра розмірної асиметрії іонів δ (праворуч). Чорними кружечками позначені результати теорії; білі кружечки – результати комп'ютерного моделювання¹⁹⁾. Позначення: $T^* = k_B T \sigma_{\pm}/q^2 z$, $\rho^* = \rho \sigma_{\pm}^3$, $\rho = \rho_+ + \rho_-$, $\sigma_{\pm} = (\sigma_+ + \sigma_-)/2$.

Нами отримано залежності критичних параметрів T_c^* і ρ_c^* від параметра розмірної асиметрії $\delta = (\lambda - 1)/(\lambda + 1)$. Подібно до результатів комп'ютерного моделювання¹⁹⁾, наші результати (особливо критична температура) демонструють помітну чутливість до δ . Зауважено, що критична температура і критична густина системи із зарядовою асиметрією 2:1 мають немонотонну поведінку. На Рис. 8 (праворуч) представлено залежність T_c^* від δ , яка якісно узгоджуюється з результатами комп'ютерного моделювання.

У цьому ж розділі також розглядається випадок суміші іонного плину і нейтрального розчинника в рамках обмеженої ПМ іонної рідини і твердих сфер. Ця задача вирішувалася із використанням трьох наближень: наближення хаотичних фаз (НХФ), середньо-сферичне наближення (ССН) та асоціативне сферичне на-

¹⁹⁾ Yan Q., de Pablo J.J., Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2054; Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 095504.

ближення (ACCH). Показано, що всі наближення якісно відтворюють один одного. Зокрема, на основі фазових діаграм отриманих в координатах температура-густина та температура-концентрація при фіксованих тисках, було проведено аналіз фазової поведінки типу рідина-рідина в таких системах, з якого слідує наступне: (i) збільшення тиску приводить до зсуву області співіснування в сторону вищих густин та її звуження, при цьому критична температура залишається практично незмінною; (ii) концентрація нейтрального розчинника із збільшенням тиску зростає в обидвох фазах. Оскільки, кількісний опис найкраще забезпечується в наближенні АССН, воно було використане для порівняння результатів цієї теорії із комп'ютерним моделюванням²⁰ (див. Рис. 9).



Рис. 9. Криві співіснування суміші RPM-HS в площинах $P^*-\rho^*$ (a) і P^*-c (b) при постійній температурі $T^* = 0.045$. Результати АССН позначені лініями і результати комп'ютерного моделювання²⁰⁾ позначені точками.

У четвертому розділі досліджується вплив пористого середовища на фазову поведінку газ-рідина модельних іонних систем, що знаходяться у невпорядкованій незарядженій матриці. Для цього ми розвиваємо теоретичні підходи, викладені у двох попередніх розділах, а саме, теорію, що базується на методі КЗ і теорії АССН, які поєднуються з теорією масштабної частинки (ТМЧ), застосованої для опису системи відліку.

Розглянемо узагальнення методу КЗ на випадок ПМ іонного плину в матриці. Згідно підходу, запропонованого Мадденом та Гландтом²⁾, а також Гівеном і Стелом³⁾, представимо 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. Застосовуючи метод реплік, можна встановити зв'язок між величинами, отриманими внаслідок подвійного усереднення,

²⁰⁾ Kristóf T., Boda D., Liszi J., Henderson D., Carlson E., Mol. Phys. 101 (2003) 1611.

і термодинамічними величинами повністю рівноважної ("реплікованої") системи $-\beta \overline{\Omega}_1 = \beta V \overline{P} = \lim_{s \to 0} \frac{d}{ds} \ln \Xi^{\text{rep}}(s)$. Для цього записано ВСС повністю рівноважної (2s+1)-компонентної системи у формі функціонального інтегралу. Обмежуючись другим порядком, після інтегрування отримаємо ВСС (2s+1)-компонентної "реплікованої" системи, в гаусовому наближенні

$$\frac{1}{V}\ln\Xi_{\rm G}^{\rm rep}(s) = \frac{1}{V}\ln\Xi^{r} + \frac{\beta}{2}(\overline{\rho_{0}})^{2}\widetilde{\varphi}_{00}(0) + s\beta\bar{\rho}_{0}\sum_{A}\overline{\rho_{A}}\widetilde{\varphi}_{0A}(0) \\
- \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}}\ln\left[\det(\widehat{U}\widehat{\mathfrak{M}}_{2} + \underline{1})\right],$$
(11)

де $\widehat{U}(k)$ позначає симетричну матрицю порядку $(2s+1) \times (2s+1)$, елементами якої є фур'є-образи потенціалів взаємодії матриця-матриця, $\widetilde{\varphi}_{00}$, матриця-іонна рідина, $\widetilde{\varphi}_{0A}$ та іонна рідина-іонна рідина, $\widetilde{\varphi}_{AB}$, а $\widehat{\mathfrak{M}}_2$ – симетрична матриця того ж порядку, елементами якої є кумулянти, що визначаються фур'є-образами парних кореляційних функцій CB³.

Взявши реплічну границю від (11), в дисертації отримано вираз для великого термодинамічного потенціалу в гаусовому наближенні, який враховує взаємодію між матричними частинками та іонами. У випадку, коли враховується виключно ефект просторового обмеження невпорядкованої матриці на іонну підсистему, вираз для великого термодинамічного потенціалу зводиться до вигляду:

$$-\beta\overline{\Omega}^{G} = -\beta\overline{\Omega}^{r} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln\left[\det(\widehat{\Phi}_{2}\widehat{\mathfrak{M}}_{2}^{c} + \underline{1})\right] - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\det(\widehat{\Phi}_{2}\widehat{\mathfrak{M}}_{2}^{c} + \underline{1})} \times \left\{\det(\widehat{\Phi}_{2})\left(\mathfrak{M}_{++}^{c}\mathfrak{M}_{--}^{b} + \mathfrak{M}_{--}^{c}\mathfrak{M}_{++}^{b} - 2\mathfrak{M}_{+-}^{c}\mathfrak{M}_{+-}^{b}\right) + \sum_{A,B=+,-}\beta\widetilde{\varphi}_{AB}(k)\mathfrak{M}_{AB}^{b}\right\},$$

де $\overline{\Omega}^r$ – це великий термодинамічний потенціал CB, що представляє собою двокомпонентний плин TK, який знаходиться в твердокульковій матриці. $\widehat{\Phi}_2$ – матриця парних взаємодій між іонами $\beta \widetilde{\varphi}_{AB}(k)$, де A, B = +, -. Елементами матриць $\widehat{\mathfrak{M}}_2^c$ і $\widehat{\mathfrak{M}}_2^b$ є \mathfrak{M}_{AB}^c і \mathfrak{M}_{AB}^b , що відповідають "зв'язаним" і "блокуючим" частинам кумулянтів $\mathfrak{M}_{AB}(k) = \mathfrak{M}_{AB}^c(k) + \mathfrak{M}_{AB}^b(k)$. Подібним чином отримується вільна енергія Гельмгольца в НХФ для двокомпонентної іонної системи, що знаходиться у невпорядкованій пористій матриці.

Для того, щоб вийти за рамки гаусового наближення, застосовано метод знаходження хімічного потенціалу⁹⁾, спряженого до параметра порядку для фазового переходу газ-рідина, який запропоновано і розвинуто на випадок іонної моделі з асиметрією в розмірах і зарядах іонів в попередньому розділі. На основі цього обчислено фазові діаграми як в НХФ, так і в наближенні, що враховує вищі порядки теорії збурень. Розглядається симетрична та асиметрична модель іонної рідини. В якості СВ розглянуто двокомпонентну модель рідини незаряджених ТК у незарядженій твердокульковій матриці. У цьому розділі представлено аналітичні вирази для тиску і парціальних хімічних потенціалів двокомпонентного твердокулькового плину у твердокульковій матриці, отримані з теорії ТМЧ.



Рис. 10. Фазові діаграми газ-рідина асиметричної ПМ із z = 2 в матриці різної пористості ϕ_0 при фіксованому значенні розміру матричних частинок $\lambda_0 = 1$, але різному співвідношенні розмірів протилежно заряджених іонів λ .

Наведемо деякі із отриманих результатів, які описують фазову поведінку газрідина плину ПМ в невпорядкованій матриці і отримані з врахуванням потрійних кореляцій. Зокрема, нашим інтересом є фазова поведінка цього плину у випадку зарядової асиметрії z = 2, коли одночасно змінювати співвідношення розмірів додатньо і від'ємно заряджених іонів λ . З Рис. 10 видно, що 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 з Рис. 10 (праворуч) для $\lambda = 1/3$ в об'ємному випадку і у випадку матриці високої пористості $\phi_0 = 0.95$. Проте, зменшення пористості послаблює цей ефект.



Рис. 11. Критична температура T_c^* (ліворуч) і критична густина ρ_c^* (праворуч) асиметричної РМ 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 $\lambda_0 = 2$. Суцільні лінії відповідають випадку z = 1, пунктирні лінії – z = 2.

Аналізуючи отримані результати при z = 1 і z = 2, можна зауважити загальний вплив, спричинений зміною пористості матриці на критичні температуру і густину: чим менша пористість, тим нижче опускається по температурі і густині критична точка іонної рідини (Рис. 11). Проте, спостерігається певна різниця в поведінці критичних параметрів для z = 1 і z = 2. Як видно з Рис. 11, обидва критичних параметрів 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^* з λ , цей ефект є більше виражений у випадку z = 1. Також зауважено, що збільшення матричних частинок при фіксованій пористості послаблює вплив просторового обмеження матриці, що приводить до росту критичних температури і густини. З іншого боку, зменшення розмірів матричних частинок, при фіксованій пористості, може стрімко понижувати критичні параметри та звужувати область фазового співіснуванню навіть до повного її зникнення. Це особливо помітно у випадку z = 1.



Рис. 12. Критична температура T_c^* (a), критична густина ρ_c^* (b) і критичний ступінь дисоціації α_c (c) іонного плину в матрицях HS і OHS в залежності від пористості матриці ϕ_0 при $\lambda = 1$ (суцільна лінія) і $\lambda = 2$ (пунктирна лінія) і при фіксованому розмірі матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma_-$. Константа асоціації $K^0 = K_{OS}^0$.

В другій частині розділу для дослідження фазової поведінки газ-рідина моделі іонної рідини у пористій матриці запропоновано теоретичний підхід, який поєднує розширення ТМЧ із асоціативним середньо-сферичним наближенням (ACCH). Згідно АССН, іонна рідина моделюється як суміш вільних іонів та іонних пар, які знаходяться у хімічній рівновазі відповідно до закону діючих мас. При відсутності взаємодії між іонами і матричними частинками поза твердим кором, вільну енергію повної системи можна представити як суму внесків від СВ, закону діючих мас та електростатичної міжіонної взаємодії. Електростатичний внесок від асиметричної в розмірах іонної підсистеми апроксимується відповідним внеском від симетричної моделі з діаметром іонів σ_{\pm} (т. зв. "спрощене" ССН). Це дозволяє тримасштабну проблему ($\sigma_+, \sigma_-, \sigma_+$) звести до одномасштабної. Тут 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. На Рис. 12 представлено результати для критичних параметрів іонної моделі з $\lambda = 1$ і $\lambda = 2$ в матрицях різної морфології і пористості. Зокрема, розглянуто дві матриці, сформовані, відповідно, звичайними незарядженими твердими кульками (ТК), і незарядженими ТК, що перетинаються.

П'ятий розділ присвячений застосуванню теоретико-польового підходу^{10)–12)} для дослідження трьох моделей плину в просторовому обмеженні між двома твердими стінками. Зокрема розглянуто наступні моделі: подвійний потенціал Юкави (ПЮ), осцилюючий потенціал Юкави (ОЮ) та потенціал типу Майера-Заупе (МЗ). Першим плином (ПЮ), який досліджується у цьому розділі, є ізотропний плин із притягальним і відштовхувальним потенціалами Юкави поблизу твердої поверхні. Парний потенціал міжчастинкової взаємодії для нього має вигляд

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

де A_1, A_2 – амплітуди взаємодії і α_1, α_2 – обернені радіуси дії потенціалу.

При описі термодинамічних і структурних властивостей такої системи можна окремо виділити внески від наближення середнього поля (НСП) та флуктуаційний внесок. Показано, що в об'ємному випадку розглянутий підхід приводить до неправильного опису парної функції розподілу (ПФР) на малих міжчастинкових відстанях. Це, в свою чергу, спричинює некоректну поведінки профілю густини (ПГ) 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 розраховується об'ємний тиск та, використовуючи контактну теорему, покращується опис профілю густини на малих відстанях.



Рис. 13. Порівняння результатів теоретичних наближень для профілю густини ПЮ плину з даними комп'ютерного моделювання при різних температурах.

Властивості досліджуваної системи визначаються чотирма безрозмірними параметрами: густиною $\rho^* = \rho_b/\alpha_2^3$, температурою $T^* = -1/(\beta A_2 \alpha_2)$ і відношеннями $\omega = A_1/|A_2|$ та $\tau = \alpha_1/\alpha_2$. Нами розглянуто декілька наборів цих параметрів. Нижче приводимо результати для деяких з них. Зокрема, на Рис. 13 для моделі з $\omega = 2, \tau = 1.35$ при густині $\rho^* = 0.1$ для різних температур представлені ПГ. Позначення "MF Linear" відповідає наближенню лінеаризованого НСП, позначення "GF" – внеску від гаусових флуктуацій. З рисунку видно, що результати розрахунку профілю густини добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання (MC). Зауважено несподівану поведінку контактного значення ПГ на стінці, яке при пониженні температури зростає. Цю особливість ми пов'язуємо безпосередньо із м'яким відштовхуванням частинок, що також приводить до нетривіальних температурних залежностей коефіцієнта адсорбції. Аналогічно, при фіксованій температурі і підвищенні густини контактне значення ПГ зростає. Також слід відмітити, що врахування експоненціального представлення парної кореляційної функції приводить до суттєвого покращення теоретико-польового підходу у гаусовому наближенні, що підтверджується порівнянням із результатами комп'ютерного моделювання.

25

Інший плин (ОЮ), що вивчався в рамках представленої роботи, володіє ізотропною міжчастинковою взаємодією, яка описується експоненційно затухаючим осцилюючим потенціалом

$$\nu(r_{12}) = \frac{\varepsilon}{r_{12}} \exp(-\alpha_x r_{12}) \cos(\alpha_y r_{12} + \phi), \quad (13)$$

де r_{12} позначає відстань між частинками 1 і 2, ε – амплітуда, α_x – обернений радіус затухання, $2\pi/\alpha_y$

(13)1 і 2, ε – (13)я, $2\pi/\alpha_y$ Рис. 14. Потенціал парної взаємодії ОЮ плину для моделей М1-М4.

(<u>1</u>) 2

M1 M2

M3

– період, і ф – фаза осциляції. Слід зауважити, що ОЮ плину для моделей М1-М4. цей потенціал є добутком звичайного потенціалу Юкави та періодичної функції (косинус), яка задає осциляції.

Запропонований потенціал можна представити як суму двох комплексно-спряжених потенціалів Юкави типу (12) із комплексно-спряженими амплітудами $A_{1,2}$ і комплексно-спряженими оберненими радіусами затухання $\alpha_{1,2}$. В такому випадку, формалізм, що був розроблений в рамках теоретико-польового підходу для плину із звичайним подвійним потенціалом Юкави, можна застосувати для опису плину із такою складною взаємодією як ОЮ потенціал. Для цього плину нами було розраховано ПФР в об'ємі, ПГ біля твердих стінок та коефіцієнт адсорбції в залежності від температури та густини плину. Результати отримано в наближенні НСП та із врахування флуктуаційних внесків гаусового наближення. Виконано порівняння із даними комп'ютерного моделювання, яке також проводилось в рамках цього дослідження.

Загалом, нами розглянуто 4 набори параметрів ОЮ, які відповідають модельним потенціалам М1-М4, представленим на Рис. 14. 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 наближенні середнього поля (ЛНСП), звичайному наближенні середнього поля (НСП) та середньому-польовому наближенні, доповненому гаусівськими флуктуаціями. Показано, що наближення ЛНСП дуже добре відтворює результати в наближенні НСП при заданих параметрах. Проте, обидва цих наближення помітно переоцінюють профілі густини у порівнянні із результатами комп'ютерного моделювання. Також зауважено завищення контактного значення на стінці $\rho(0)/\rho_b$. З іншого боку, врахування гаусівських флуктуацій успішно усуває недолік середньо-польового наближення. Отримані результати свідчать про високу точність запропонованого наближення для моделей М1 і М2. Дещо гірше узгодження отримано для моделей М3 і М4, оскільки відштовхувальна частина потенціалу не є достатньо м'якою при даних параметрах.

Тепер розглянемо модель нематогенного плину Майєра-Заупе (МЗ), 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

$$\nu(r_{12}, \Omega_1 \Omega_2) = \nu_0(r_{12}) + \nu_2(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}), \qquad (14)$$

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} .

Дане дослідження проводилося в рамках наближення середнього поля (НСП або MF). Також використовувалося лінеаризоване НСП (ЛНСП) із використанням контактної теореми для нематогенних плинів. Спершу було проаналізовано значення параметра порядку МЗ плину в об'ємі в залежності від температури, завдяки чому означено умови, при якому цей плин знаходиться у нематичному стані. Показано, що отримані залежності добре узгоджуються із даними комп'ютерного моделюванням методом Монте-Карло (MC). Потім розглянуто МЗ плин між двома твердими стінками при двох різних температурах, при яких цей плин є нематиком, і розраховано для нього профілі густини та профілі параметра порядку в залежності від відстані до стінки (Рис. 15). Зауважено, що обидва наближення, НСП і ЛНСП, дають добрий кількісний опис контактного значення профілю густини $\rho(0)$ МЗ плину у порівнянні із комп'ютерним моделюванням. Проте, в цілому, ЛНСП помітно поступається в точності НСП на відстанях z > 0, аж до області насичення профілю густини. Гірша ситуація із профілем параметру порядку $\tilde{S}_{20}(z)$. Наближення НСП, на якісному рівні хоч і відтворює поведінку $\tilde{S}_{20}(z)$, проте суттєво завищує значення параметра порядку при всіх z > 0 аж до області насичення. А наближення ЛНСП навіть якісно не дозволяє описати цей профіль. Це додатковий раз показує важливість врахування флуктуаційних вкладів при описі таких систем. Із отриманих результатів комп'ютерного моделювання можна зробити висновок, що вплив твердої поверхні приводить до порушення орієнтаційного порядку в системі. Про це свідчить пониження значення параметра порядку МЗ плину на відстанях близьких до стінки, який досягає свого мінімуму при z = 0. Із збільшенням температури пониження параметру порядку, по мірі наближення до стінки, стає ще стрімкішим. Це якісно підтверджується також в наближенні НСП.

Оскільки контактне значення густини МЗ плину $\rho(0)$ достатньо добре узгоджується із комп'ютерним моделюванням, нами окремо досліджено його залежність від температури, починаючи із найнижчої, при якому МЗ плин знаходиться в нематичному стані і закінчуючи температурою, при якій він стає ізотропним. Зауважено, що $\rho(0)$ володіє немонотонною залежністю від температури, тобто по мірі збільшення температури $\rho(0)$ спочатку зменшується, потім, починаючи із певної температури, $\rho(0)$ починає рости, а після переходу в ізотропний стан – $\rho(0)$ знову починає зменшуватися. Цей результат отриманий як в НСП, так і з комп'ютерним моделюванням. Подібно, як вже було відмічено вище для плину із подвійним потенціалом Юкави, така специфічна поведінка пов'язуюється із м'якістю відштовхувального потенціалу між частинками.



Рис. 15. Профілі густини плину (ліворуч) та профілі параметра порядку (праворуч) МЗ плину поблизу твердої поверхні. Результати розраховано у наближеннях ЛНСП (LMF) і НСП (MF) та отримано методом моделювання Монте-Карло (MC) при температурі $T^* = 1.3$.

У **шостому розділі** за допомогою комп'ютерного моделювання методом дисипативної динаміки²¹⁾ досліджується мікрофазне розшарування одно- і двокомпонентного плину в просторових обмеженнях, сформованих твердими стінками функціоналізованими полімерними щітками. 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 фунціоналізованих і нефунціоналізованих ділянок стінок. В другій задачі пропонується мо-



Рис. 16. Геометрія пори товщиною *d* із стінками, які функціоналізовані смугами полімерної щітки шириною *w*. Вгорі – синфазне розташування смуг, внизу – протифазне.

дель плину на контакті із пористою мембраною, що представляється у вигляді щітки полімерів, якими функціоналізована вся поверхня твердої стінки, окрім випадково розташованих круглих ділянок. Нефункціоналізовані ділянки відповідають порам мембрани, діаметр яких співмірний із товщиною самої мембрани.

В обидвох задачах присутні дві компоненти плину, 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 фунціоналізованої поверхні стінок позначається на просторовому розподілі утворених фаз плину. У цьому розділі ставиться за мету змоделювати процес мікрофазного розшарування плину в згаданих системах та проаналізувати розподіл густини плину при різних умовах, зокрема в залежності від композиції доброго і поганого розчинника. У випадку задачі із порою із наноструктурованими щітками нас цікавить також як впливає розмір пори та ширина смуг полімерної щітки на морфологію утворених наноскопічних фаз, яка зарахунок періодичності цих смуг може мати впорядкований характер. В задачі із пористою мембраною досліджено як композиція доброго і поганого розчинника впливає на набрякання мембрани та на те, як при цьому змінюється її

²¹⁾ Groot R.D., Warren P.B., J. Chem. Phys., 107 (1997) 4423.

товщина та 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 динаміки²¹⁾, який був розвинутий в даній роботі на випадок непроникних стінок просторового обмеження і приєднаних до стінок полімерних ланцюжків.



Рис. 17. Морфології фаз: (a) ламеларна (d = 13.3, w = 4), (b) колоноподібна (d = 13.3, w > 10), (c) змішана $(d = 13.3, w \sim 5)$, (d) модульована ламеларна (d = 20, w = 13), (e) крапельна (d = 50, w = 30).

Вивчаючи розподіл фаз плину в порі із наноструктурованими стінками, перш за все треба брати до уваги співвідносність характерних масштабів об'ємної фази із геометричними масштабами шаблону (у нашому випадку це ширина смуг *w*, див. Рис. 16). 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.

Розглянемо спочатку випадок синфазного розташованих смуг (Рис. 16) та симетричної суміші із сортів A і B. Довжина полімерних ланцюжків: L = 20, мономери ланцюжків вважаються сортом A. Для об'ємної густини частинок $\rho = 3$, поверхневої густини полімерів в смугах $\rho_g = 1$, довжини полімерів L = 20 та умови симетричності $N_A = N_B$ існує гранична товщина пори d = 13.33, при якій існує тільки полімерна компонента із частинок A та розчинник із частинок сорту В. Для цієї товщини пори при зміні ширини смуг w отримано таку послідовність наноструктурованих морфологій: ламеларну (lamellar), змішану та колоноподібну (pillar phase)



Рис. 18. Схематична фазова діаграма симетричної бінарної суміші в порі товщиною d, з наноструктурованими поверхнями із смугами шириною w.

(Рис. 17(а-с)). При збільшенні розміру пори до d = 20 та ширини смуг до w = 13 може виникати ще модульована ламеларна структура. При ще більших значеннях d = 50 і ширини w спостерігається морфологія, яка складається із ізольованих крапель (droplet) (Рис. 17(е)). При подальшому збільшенні обидвох параметрів можливе виникнення об'ємного впорядкування, що пов'язано із суттєвим збільшенням областей співіснування частинок розчинника A і B. Схематична фазова діаграма зображена на Рис. 18.

У випадку протифазного розташування смуг (Рис. 16) та різних композицій доброго і поганого розчинника було отримано ще більшу різноманітність морфоло-

гій фаз, в тому числі із одно- та двовимірним структуруванням. При цьому, аналіз рівноважних конфігурацій досліджуваної системи, в залежності від композиції розчинників, дозволив прослідкувати цікаве явище, пов'язане із переключенням морфологій. Так, при $f_B = 0.3 - 0.45$ встановлено, що смуги, сформовані фазою доброго розчинника і полімерної компоненти, змикаються вздовж осі X і утворюють медійовану розчинником ламеларну фазу. При $f_B = 0.2 - 0.3$ змички вздовж осі X руйнуються, а натомість утворюються змички в напрямку осі Z. Таким чином, проілюстровано те, що суміш-розчинник грає вирішальну роль у формуванні морфологій і, для кожної із композицій розчинників, сприяє отриманню структур, які збалансовують сумарну вільну енергію в системі.

I на сам кінець розглянуто задачу набрякання мембрани, що контактує з добрим і поганим розчинником. Для цього побудовано модель подібну до тої, що використовувалась до опису наноструктурованих полімерних щіток. Відмінність полягала в тому, що ми маємо справу лише із однією функціоналізованою стінкою, процеси біля якої і є предметом нашого дослідження. Інша відмінність – це інший тип структурованості. А саме, розглядається випадок, коли в полімерній щітці утворені круглі вирізи, які утворюють пори мембрани. А також використовуються дещо відмінні параметри міжчастинкової взаємодії. При підборі цих параметрів ми керувалися наступними міркуваннями. Процес набрякання в нашому моделюванні забезпечується додаванням в систему дуже доброго розчинника, який має мати можливість весь заходити в полімерну щітку, принаймні до поки в ній є місце. Оскільки частинки в дисипативній динаміці володіють лише відштовхувальною взаємодією, необхідно в систему вводити компоненту, яка відіграє роль наповнювача вільного простору. Таку роль в нашій моделі відіграє поганий розчинник. Таким чином, забезпечено чіткі умови мікрофазного розшарування, в якому інтерфейс виникає між розчином полімерної щітки в доброму розчиннику та поганим розчинником. І саме цей інтерфейс формує поверхню модельної мембрани та стінок пор в ній (див. Рис. 19, ліворуч).



Рис. 19. Візуалізація пористої мембрани, отриманої із комп'ютерного моделювання (ліворуч). Залежність середнього діаметру пор мембрани в залежності від концентрації в ній доброго розчинника (праворуч) – експериментальні дані і результати комп'ютерного моделювання (в нормованих одиницях).

Спостережено, що додавання доброго розчинника в систему приводить до набрякання мембрани і, як наслідок, до закриття пор. Виходячи із сформульованої нами моделі, проведено низку розрахунків методом дисипативної динаміки для різної концентрації доброго розчинника, починаючи від повної його відсутності, закінчуючи значеннями, при яких пори повністю закриваються. Залежність розміру пор від кількості доброго розчинника в полімерній щітці представлено на Рис. 19 (праворуч). Крім того, спостережено, що розміри пор в процесі набрякання мембрани стають полідисперсними. Неодномірність закривання пор пояснюється наявністю контактування пор між собою. Зауважено, що скупчення декількох пор в одному місці приводить до гальмування їхнього закривання у порівнянні із ізольованими порами.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розвинуто та застосовано низку теоретичних підходів для опису термодинамічних та структурних властивостей просторово обмеженого плину. Результати теорії доповнено розрахунками виконаними за допомогою методів комп'ютерного моделювання.

Головні висновки роботи можна сформулювати у вигляді наступних тверджень:

- Теорія масштабної частинки узагальнена на випадок опису термодинамічних властивостей твердокулькового плину в невпорядкованій матриці пористого середовища. Розглянуто декілька моделей невпорядкованого 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 плину 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 плину в невпорядкованих 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 твердокульковий 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 плину просторове обмеження невпорядкованої 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 плину 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 невпорядкованих 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 плину у невпорядкованій 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 коефієнтів адсорбції просторово-обмеженого плину із 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 плину, обмеженого твердою поверхнею. Порівняння із даними комп'ютерного моделювання показує, що обидва наближення дають кількісно добре передбачення контактного значення профілю густини плину, 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 плину 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1. Patsahan O.V. Gas-liquid critical point in model ionic fluids with charge and size asymmetry / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // AIP Conf. Proc. 2009. Vol. 1198, no. 1. P. 124–131.
- 2. Patsahan O.V. Phase equilibria of size- and charge-asymmetric primitive models of ionic fluids: the method of collective variables / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 13, no. 2. P. 23004. [10 pages].
- 3. Patsahan O.V. Gas-liquid critical parameters of asymmetric models of ionic fluids / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81, no. 3. P. 031110. [10 pages].
- 4. Patsahan T. Fluids in porous media: 3. Scaled particle theory / T. Patsahan, M. Holovko, W. Dong // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134, no. 7. P. 074503. [11 pages].
- 5. Ilnytskyi J.M. 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.M. Ilnytskyi, T. Patsahan, S. Sokołowski // J. Chem. Phys. -2011. -Vol. 134, no. 20. -P. 204903. -[11 pages].
- Patsahan O.V. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // J. Mol. Liq. – 2011. – Vol. 164, no. 1–2. – P. 44–48.

- 7. Holovko M. One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium scaled particle theory / M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong // Condens. Matter Phys. 2012. Vol. 15, no. 2. P. 23607. [13 pages].
- 8. Ilnytskyi J.M. Dissipative particle dynamics study of solvent mediated transitions in pores decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes / J.M. Ilnytskyi, S. Sokołowski, T. Patsahan // Condens. Matter Phys. 2013. Vol. 16, no. 1. P. 13606 [14 pages].
- 9. Holovko M. Fluids in random porous media: scaled particle theory / M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85. P. 115–133.
- 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, no. 24. - P. 4260-4264.
- 11. Holovko M.F. What is liquid in random porous media: the Barker-Henderson perturbation theory / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha // Condens. Matter Phys. 2015. Vol. 18, no. 1. P. 13607. [17 pages].
- 12. Holovko M. Thermodynamics of molecular liquids in random porous media: scaled particle theory and the generalized Van der Waals equation / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, T.M. Patsahan // In: Bulavin L., Lebovka N. (eds) Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Springer Proceedings in Physics. - 2015. - Vol. 171. - P. 3-30.
- Two-Yukawa fluid at a hard wall: field theory treatment / I. Kravtsiv, T. Patsahan, M. Holovko, D. di Caprio // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 142, no. 19. P. 194708. [14 pages].
- 14. 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, no. 1. - P. 13608. -[11 pages].
- Oscillating Yukawa fluid at a hard wall: field theory description / D. di Caprio, I. Kravtsiv, T. Patsahan, M. Holovko // Mol. Phys. — 2016. — Vol. 114, no. 16– 17. — P. 2500–2515.
- 16. Holovko M.F. Vapour-liquid phase diagram for an ionic fluid in a random porous medium / M.F. Holovko, O. Patsahan, T. Patsahan // J. Phys: Condens. Matter - 2016. - Vol. 28, no. 41. - P. 414003. - [11 pages].
- Holovko M. Effects of disordered porous media on the vapour-liquid phase equilibrium in ionic fluids: application of the association concept / M.F. Holovko, T. Patsahan, O. Patsahan // J. Mol. Liq. - 2017. - Vol. 228. - P. 215-223.
- 18. Holovko M. Application of the ionic association concept to the study of the phase behaviour of size-asymmetric ionic fluids in disordered porous media / M.F. Holovko, T. Patsahan, O. Patsahan // J. Mol. Liq. – 2017. – Vol. 235. – P. 53–59.
- 19. Holovko M. On the improvement of SPT2 approach in the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media / M.F. Holovko, T. Patsahan, W. Dong //

Condens. Matter Phys. - 2017. - Vol. 20, no. 3. - P. 33602. - [14 pages].

- 20. Patsahan O.V. Vapor-liquid phase behavior of a size-asymmetric model of ionic fluids confined in a disordered matrix: the collective-variables-based approach / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan, M.F. Holovko // Phys. Rev. E. 2018. Vol. 97, no. 2. P. 022109. [11 pages].
- Patsahan O. Vapour-liquid critical parameters of a 2:1 primitive model of ionic fluids confined in disordered porous media / O. Patsahan, T. Patsahan, M. Holovko // J. Mol. Liq. - 2018. - Vol. 270. - P. 97-105.
- 22. Patsahan O.V. Phase behaviour in ionic solutions: restricted primitive model of ionic liquid in explicit neutral solvent / O.V. Patsahan, T.M. Patsahan // J. Mol. Liq. - 2019. - Vol. 275. - P. 443-451.
- 23. Biofouling-resistant porous membranes with a precisely adjustable pore diameter via 3D polymer grafting / H. Kuroki, A. Gruzd, I. Tokarev, T. Patsahan, J. Ilnytskyi, K. Hinrichs, S. Minko // ACS Appl. Mater. Interfaces 2019. Vol. 1120, no. 20. 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.
- 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.
- 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.
- 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.

АНОТАЦІЯ

Пацаган Т.М. Просторово обмежені плини: розвиток теоретичних підходів та комп'ютерне моделювання. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2020.

Дисертація присвячена розвитку теоретичних підходів і їх застосуванню з метою дослідження властивостей просторово обмежених плинів. Результати теорій доповнені розрахунками, що проводилися методами комп'ютерного моделювання. Розглянуто низку модельних плинів, серед яких прості та асоціативні рідини, іонні плини, колоїдні та нематичні системи. Значна увага приділена вивченню фазової поведінки плинів в невпорядкованому просторовому обмеженні. Зокрема, запропоновано теорію, в рамках якої вперше вивчено фазову поведінку модельної іонної рідини в пористій матриці. Для декількох типів плину в щілиноподібній порі з'ясовано вплив твердої стінки на структурні властивості. Проведено комп'ютерне моделювання процесів мезоскопічного просторового розподілу суміші двокомпонентного плину між стінками пори із поверхнею, яка функціоналізована полімерною щіткою.

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

АННОТАЦИЯ

Пацаган Т.М. Пространственно ограниченные фдюиды: развитие теоретических подходов и компьютерное моделирование. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.24 – физика коллоидных систем, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена развитию теоретических подходов и их применению в целях исследования свойств пространственно ограниченных флюидов. Результаты теорий были дополнены расссчетами, которые проводились методами компьютерного моделирования. Рассмотрен ряд модельных флюидов, среди которых простые и ассоциативные жидкости, ионные флюиды, коллоидные и нематические системы. Значительное внимание уделено изучению фазового поведения флюидов в неупорядоченных пространственных ограничениях. В частности, предложен метод и, на его основе, впервые изучено фазовое поведение модельной ионной жидкости в пористой матрице. Для нескольких типов флюида в щелевидной поре установлено влияние твердой стенки на его структурные свойства. Проведено компьютерное моделирование процессов мезоскопического пространственного распределения смеси двухкомпонентного флюида между стенками поры с поверхностью, функционализированной полимерной щеткой.

<u>Ключевые слова:</u> флюид, просторанственное ограничение, пористая среда, ионная жидкость, коллоид, нематик, фазовый переход, компьютерное моделлирование.

ABSTRACT

Patsahan T.M. Confined fluids: development of theoretical approaches and computer simulation. – Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.24 – Physics of Colloid Systems, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukrane, Lviv, 2020.

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

Several basic models of confinement and their modifications are considered. In particular, main attention is paid to disordered porous media modeled by a matrix of randomly distributed hard particles with and without overlapping. Analytical expressions are proposed to describe the thermodynamic properties of the hard-sphere fluid in these models of porous media, which were obtained on the basis of scale particle theory (SPT). This theory 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 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. It was found 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 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, and in general have the same trends as in simple fluids. Furthermore, the size asymmetry of oppositely charged ions strengthens this effect. On the contrary, the charge asymmetry significantly suppresses the influence of the matrix presence.

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 formed by two 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 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 (layered, columnar, mixed, droplets) 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.

 $\underbrace{\textbf{Keywords:}}_{\text{transition, computer simulation.}} \text{fluid, confinement, porous medium, ionic liquid, colloid, nematic, phase transition, computer simulation.}$