

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ГВОЗДЬ Марта Валентинівна



УДК 538.9; 544.27; 536.71

**ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ІОННИХ РОЗЧИНІВ В ОБ'ЄМІ ТА В
ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ: ПРИМІТИВНА МОДЕЛЬ З
ЯВНИМ ВРАХУВАННЯМ РОЗЧИННИКА**

01.04.24 — фізика колоїдних систем

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: член-кореспондент Національної академії наук України, доктор фізико-математичних наук, професор **Головко Мирослав Федорович**, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України (м. Львів), головний науковий співробітник відділу теорії м'якої речовини.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Лебовка Микола Іванович**, Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України (м. Київ), завідувач відділу фізичної хімії дисперсних мінералів;

доктор фізико-математичних наук, професор **Костробій Петро Петрович**, Національний університет "Львівська політехніка" (м. Львів), завідувач кафедри прикладної математики.

Захист відбудеться "5" листопада 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 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

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

Автореферат дисертації розісланий "2" жовтня 2020 року.

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



А.М. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема фазової поведінки “плин — плин” в іонних розчинах, обумовленої кулонівською міжіонною взаємодією, протягом останніх кількох десятиліть залишається однією з особливо актуальних та інтригуючих проблем [Schröder W.// Contrib. Plasma Phys., 2012, **52**, 78–88]. В теоретичних та комп’ютерних дослідженнях цієї задачі переважно використовується найпростіша іонна модель, так звана обмежена примітивна модель (RPM). В рамках цієї моделі розчин електроліту розглядається як електронейтральна бінарна суміш позитивно і негативно заряджених твердих сфер однакового діаметра і однакової валентності, поміщених у безструктурне діелектричне середовище. Теоретичні дослідження цієї моделі базуються, в основному, на використанні аналітичних результатів для термодинамічних функцій, отриманих в рамках середньосферичного наближення (MSA) та асоціативного середньосферичного наближення (AMSA), а також методом колективних змінних, який дозволив врахувати роль тричастинкових та чотиричастинкових кореляцій. В результаті, в розглядуваній іонній моделі було виявлено існування фазового переходу типу “рідина — газ” при достатньо низьких приведених температурах та густинах [Levin Y., Fisher M.E.// Physica A, 1996, **225**, 164–220; Patsahan O.V.// Condens. Matter Phys., 2004, **7**, 35–52]. Це передбачення було підтверджене в рамках комп’ютерного моделювання та спостережено експериментально в неводних розчинах електролітів з порівняно низькою діелектричною сприйнятливістю розчинника.

Останнім часом надзвичайний інтерес викликають дослідження особливостей фазових перетворень в іонних плинах, що знаходяться в нанопористих середовищах [Holovko M., Patsahan T., Patsahan O.// J. Mol. Liq., 2017, **228**, 215–223]. Такі об’єкти представляють собою новий клас гібридних матеріалів, так званих іоногелів, що мають широке індустріальне та практичне застосування, зокрема при виробництві літєвих батарей, сенсорів, паливних елементів, суперконденсаторів. Наявність пористого середовища може суттєво змінити властивості іонних плинів, зокрема значно модифікувати його фазову поведінку. Це зумовлено ефектом виключеного об’єму, що виникає завдяки наявності твердотільної матриці, великою питомою площею пор, що формуються матрицею та адсорбцією іонів на частинках матриці.

В багатьох сучасних дослідженнях, починаючи з роботи Маддена і Гландта [Madden W.G., Glandt E.D.// J. Stat. Phys., 1988, **51**, 537–558], пористе середовище розглядається як матриця заморожених випадково розподілених твердосферних частинок, між якими знаходиться плин. Специфіка такого опису плинину пов’язана з подвійним усередненням, а саме: традиційним усередненням Гіббса по всіх частинках плинину і наступним додатковим усередненням вільної енергії плинину у зовнішньому полі матриці по всіх можливих способах її реалізації. В рамках такого підходу протягом останнього десятиліття було проведено розширення теорії масштабної частинки (SPT), що дозволило отримати аналітичні результати для плинину твердих сфер у невпорядкованій матриці, які в подальшому були використані

як система відліку при дослідженні впливу пористого середовища на фазову поведінку моделі RPM. Було показано, що пористе середовище зсуває фазову діаграму типу “газ — рідина” в RPM в область нижчих густин і температур [Holovko M.F., Patsahan O., Patsahan T.// J. Phys.: Condens. Matter, 2016, **28**, 414003].

Одним з основних недоліків розглянутих примітивних моделей іонних розчинів є континуальний характер опису розчинника, в рамках якого повністю нехтується його структурою. Однак, спроби розширення моделі RPM шляхом явного врахування розчинника небагаточисельні. В основному, вони зводяться до найпростішої моделі, в рамках якої RPM доповнюється нейтральними твердими сферами, так звана RPM-HS суміш. В цій моделі, як і в RPM моделі, полярний характер розчинника представляється континуальним фоном з діелектричною сприйнятливостю розчинника. В розглянутій моделі було спостережено фазовий перехід типу розшарування на дві фази з різними іонними концентраціями. Фазова поведінка RPM-HS суміші вивчалася теоретично в рамках наближення MSA [Kenkare P.U. *et al*// J. Chem. Phys., 1995, **103**, 8098–8110] та наближення MSA з врахуванням іонного спарювання [Zhou Y., Stell G.// J. Chem. Phys., 1995, **102**, 5796–5802], а також наближення AMSA [Patsahan O.V., Patsahan T.M.// J. Mol. Liq., 2019, **275**, 443–451]. Результати останньої роботи показують, що наближення AMSA найкраще відтворює доступні дані комп’ютерного моделювання [Kristóf T. *et al*// J. Chem. Phys., 2000, **113**, 7488–7491] при використанні для асоціативної константи виразу, запропонованого Олауссеном і Стеллом [Olaussen K., Stell G.// J. Stat. Phys., 1991, **62**, 221–237].

Однак, дослідження фазової поведінки іонних плинів з явним врахуванням розчинника при наявності пористого середовища навіть в рамках моделі RPM-HS на даний час не проводилось. Залишається також відкритим питання фазової поведінки іонних плинів з явним врахуванням несферичної форми молекул розчинника як в об’ємному випадку, так і при наявності пористого середовища. В рамках виконання роботи було сформульовано наступні проблеми: (i) Вивчення впливу анізотропного розчинника на фазові властивості іонних плинів; (ii) Проблема явного впливу як сферичного, так і несферичного розчинника на властивості іонних плинів в пористих середовищах; (iii) Проблема впливу іонних асоціацій при явному врахуванні анізотропного розчинника як в об’ємному випадку, так і при наявності пористого середовища.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем “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), “Статистична теорія складних рідин: вплив просторового обмеження та анізотропії, мезоскопічне впорядкування та аномальні ефекти” (№ Держреєстрації 0120U100202, 2020-2024).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є дослідження фазової поведінки

іонних плинів в анізотропних розчинниках в об'ємі та у пористому середовищі на основі узагальнення та застосування сучасних методів теорії рідкого стану, зокрема теорії масштабної частинки, середньосферичного та асоціативного середньосферичного наближення.

Для досягнення мети досліджень розв'язуються наступні задачі:

- Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу і особливостей фазової поведінки бінарних сумішей твердих сфер і твердих сфероциліндрів на основі узагальнення теорії масштабної частинки.
- Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу і особливостей фазової поведінки бінарних сумішей твердих сфер і твердих сфероциліндрів, адсорбованих в невпорядковане пористе середовище на основі узагальнення теорії масштабної частинки.
- Дослідження фазової рівноваги типу «рідина-рідина» іонного плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником з кулонівським потенціалом взаємодії між частинками плин у на основі узагальнення теорії масштабної частинки та асоціативного середньосферичного наближення.
- Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в іонному плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником.
- Дослідження впливу несферичності (видовженості) частинок розчинника на фазову поведінку іонного плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником.
- Дослідження фазової рівноваги типу «рідина-рідина» іонного плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником, адсорбованого в невпорядковане пористе середовище на основі узагальнення та поєднання теорії масштабної частинки та асоціативного середньосферичного наближення.
- Дослідження впливу несферичності (видовженості) частинок розчинника на фазову поведінку іонного плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником, адсорбованого в невпорядковане пористе середовище.
- Дослідження впливу пористого середовища на фазову поведінку іонного плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником.
- Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в іонному плин у твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником, адсорбованого в невпорядковане пористе середовище.

Об'єктами досліджень є іонні розчини в анізотропних розчинниках в об'ємі та в невпорядкованому пористому середовищі. *Предметом дослідження* є фазова поведінка іонних плинів в анізотропних розчинниках в об'ємі та в невпорядкованому пористому середовищі. Для розв'язання поставлених задач використовуються методи теорії рідин, термодинаміки та статистичної фізики, зокрема теорія масштабної частинки (SPT), а також середньосферичне наближення (MSA) і асоціативне середньосферичне наближення (AMSA).

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше проведено дослідження фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невпорядкованому пористому середовищі.
2. Досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід на основі біфуркаційного аналізу нелінійного інтегрального рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу та з умов термодинамічної рівноваги. В останньому випадку виявлено тенденцію до розшарування в системі.
3. Показано, що збільшення упаковки пористої матриці зсуває область співіснування ізотропної і нематичної фаз в сторону менших значень упаковки суміші, при цьому область співіснування стає вужчою.
4. Показано, що у випадку довгих сфероциліндрів в системі спостерігається тенденція до розшарування при менших концентраціях твердих сфер, якщо коефіцієнт упаковки матриці більший.
5. Вперше проведено дослідження фазової поведінки “рідина — рідина” іонного плинину з явним врахуванням анізотропного розчинника в об’ємі.
6. Показано ефект впливу несферичності молекул розчинника на фазову поведінку “рідина — рідина” в шляхом розгляду “еквівалентної” суміші, де сфероциліндричні частинки розчинника замінені сферичними частинками такого ж об’єму. Показано, що завдяки врахуванню асоціативних міжіонних ефектів у рамках наближення AMSA, на відміну від MSA, несферичність молекул розчинника може суттєво міняти фазову діаграму іонного плинину завдяки доданку від закону діючих мас, що визначається контактним значенням бінарної функції розподілу іонів.
7. Показано, що збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані. I-N фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування.
8. Вперше проведено дослідження фазової поведінки “рідина — рідина” іонного плинину з явним врахуванням анізотропного розчинника в невпорядкованому пористому середовищі.
9. Показано вплив несферичності частинок розчинника на фазову поведінку в системі: збільшення несферичності частинок розчинника розширює область фазового співіснування і зсуває в сторону вищих температур.
10. Показано, що збільшення тиску в системі призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону більших густин і вищих температур.
11. Показано, що невпорядковане пористе середовище сприяє орієнтаційному впорядкуванню сфероциліндрів у збагаченій розчинником фазі і зсуває область співіснування в сторону менших густин і вищих температур.

Практичне значення отриманих результатів. Дана робота є важливою з точки зору забезпечення і поглиблення розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки іонних плиннів в анізотропних розчинниках в об’ємі та у пористому середовищі. Фундаментальне розуміння ефектів просторового обмеження має велике значення у багатьох сферах промисловості і є однією з найважливіших проблем

фізичної хімії та хімічної інженерії. Іонні плини, поміщені в неупорядковані пористі середовища, представляють новий клас гібридних матеріалів “іоногелі”, який застосовується у виробництві датчиків, акумуляторів, паливних елементів, суперконденсаторів, сонячних батарей, світловишпромінювальних пристроїв. Оскільки в системі з анізотропним розчинником є додаткові фазові переходи, то використаний в роботі формалізм можна поширити на опис фазової поведінки і дослідження впливу фазових переходів на ємність подвійного шару.

Особистий внесок здобувачки. Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. М.Ф. Головка. Усі викладені в дисертації результати авторка отримала самостійно або при своїй безпосередній участі. Зокрема, чисельні результати та фазові діаграми, що представлені в роботі, отримані авторкою самостійно або у співпраці з к.ф.-м.н. Т. Пацаганом. З робіт інших авторів були запозичені всі результати комп'ютерного моделювання. Програмне забезпечення, що було використане для проведених авторкою розрахунків, розроблене Т. Пацаганом. Обговорення та інтерпретацію отриманих результатів в роботах [1–4] співавтори виконували разом.

У роботах, що виконані із співавторами, здобувачці належить:

- Проведення чисельних розрахунків та графічне зображення фазових діаграм в роботах [1,2,4].
- Узагальнення теорії SPT і виведення аналітичних виразів для термодинамічних властивостей (тиску, хімічних потенціалів та вільної енергії), а також виведення нелінійного інтегрального рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу для бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів у роботі [1].
- Узагальнення теорії SPT і виведення аналітичних виразів для термодинамічних властивостей (тиску, хімічних потенціалів та вільної енергії) із введенням поправок Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі, а також виведення нелінійного інтегрального рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу для бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів, поміщеної в неупорядковане пористе середовище у роботі [2].
- Виведення аналітичних виразів для опису системи відліку іонного RPM плинну, зануреного в нейтральний анізотропний розчинник, а також виведення аналітичного виразу для контактного значення бінарної функції розподілу іонів у роботі [3].
- Виведення аналітичних виразів для опису системи відліку іонного RPM плинну, зануреного в нейтральний анізотропний розчинник в неупорядкованому пористому середовищі, а також виведення аналітичного виразу для контактного значення бінарної функції розподілу іонів при наявності неупорядкованого пористого середовища в роботі [4].

Апробація роботи здійснена під час доповідей і обговорення основних результатів на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Ці результати також доповідались, обговорювались та опубліковані у матеріалах таких конференцій: 16-та і 18-та Всеукраїнські школи-семінари та Конкурси молодих вчених

зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, (Львів, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, 9-10.06.2016 і 7-8.06.2018); EMLG/JMLG meeting, (Vienna, September 10–14, 2017); The 8-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, (Kyiv, May 18–22, 2018); III CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions, (Lviv, July 1–2, 2019); The 5-th International Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, (Lviv, July 3–6, 2019).

Публікації. Результати, викладені в дисертаційній роботі, опубліковано у 3 статтях у фахових реферованих журналах [1–3], одному препринті [4] та 6 матеріалах конференцій [5–10].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та чотирьох додатків. Роботу викладено на 120 сторінках (разом з літературою та додатками 143 сторінки). Список використаних джерел містить 170 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 23 рисунках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ є оглядом літератури, в якому описано попередні дослідження фазової поведінки плиннів у пористих середовищах та розглянуто методи опису їх властивостей, зокрема детально описано розвиток теорії масштабної частинки для опису плиннів в неупорядкованих пористих середовищах. У розділі розглянуто роботи, які стосуються досліджень іонних плиннів і детальніше — про використані нами методи їх опису: середньосферичне та асоціативне середньосферичне наближення. Наприкінці розділу коротко описано попередні дослідження фазової поведінки анізотропних плиннів.

Другий розділ присвячений дослідженню фазової поведінки системи відліку, яка представлена бінарною сумішшю твердих сфер і твердих сфероциліндрів в об’ємі і в неупорядкованому пористому середовищі.

У **першій частині другого** розділу узагальнено теорію масштабної частинки для дослідження особливостей фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер (HS) і твердих сфероциліндрів (HSC) в об’ємі. Усі аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи (рівняння стану, вільна енергія Гельмгольца, хімічні потенціали) представлені в тексті дисертації і в роботі [1]. Мінімізацією вільної енергії Гельмгольца отримано нелінійне інтегральне рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу. З біфуркаційного аналізу цього рівняння вивчено ізотропно-нематичний фазовий перехід в системі:

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + C \int f(\Omega') \sin \gamma(\Omega_1 \Omega') d\Omega' = 0, \quad (1)$$

де

$$C = \frac{\eta_2}{1 - \eta} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(3k_1 \eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right) \right]. \quad (2)$$

Константа λ визначається з умови нормування $\int f(\Omega)d\Omega = 1$; $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ позначає орієнтацію сфероциліндричних частинок і визначається кутами ϑ і φ , де $d\Omega = \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ — нормований кутовий елемент, $\gamma(\Omega_1, \Omega_2)$ — кут між орієнтаційними векторами двох молекул; $\eta = \eta_1 + \eta_2$ — упаковка суміші, η_1 — упаковка HС, η_2 — упаковка HSC; $\gamma_2 = 1 + L_2/2R_2$, де L_2 — довжина HSC. Розглядається випадок (тут і в подальшому), коли діаметр HС частинок $2R_1$ рівний діаметру HSC частинок $2R_2$. Такий вибір параметрів зумовлений наявністю результатів комп'ютерного моделювання для $L_2 = 20$ [Bolhuis P., Frenkel D. // J. Chem. Phys., 1997, **106**, 666–687] і для $L_2 = 5$ [Lago S. et al // J. Mol. Recognit., 2004, **17**, 417–425; Wu L. et al // J. Chem. Phys., 2015, **143**, 044906]. Вперше рівняння (1) було отримане Онзагером для чистого плинну твердих сфероциліндрів у границях $L_2 \rightarrow \infty$ і $R_2 \rightarrow 0$, коли безрозмірна густина сфероциліндричного плинну $c_2 = \frac{1}{2}\pi\rho_2L_2^2R_2$ фіксована [Onsager L.// Ann. N.Y. Acad. Sci., 1949, **51**, 627–659]. Таким чином, в границі Онзагера

$$C \rightarrow c_2 = \frac{1}{2}\pi\rho_2L_2^2R_2. \quad (3)$$

З біфуркаційного аналізу рівняння (1) для $f(\Omega)$ було встановлено, що це рівняння має дві характеристичні точки, C_i і C_n , які окреслюють діапазон стійкості розглянутої суміші. Точка C_i відповідає найбільшому можливому значенню густини стабільного ізотропного стану, а точка C_n відповідає найменшому можливому значенню густини стабільного нематичного стану.

Результати роботи порівнюються з вищезгаданими даними комп'ютерного моделювання і представлені в тексті дисертації та в роботі [1]. Виявлено, що при малих довжинах сфероциліндрів як на кількісному, так і на якісному рівні між отриманими результатами і даними комп'ютерного моделювання існують певні розбіжності. Показано, що теорія масштабної частинки застосовна в обмеженому діапазоні густин. З метою удосконалення теорії, у подальших дослідженнях введено поправки.

У **другій частині другого** розділу узагальнено теорію масштабної частинки для дослідження особливостей фазової поведінки бінарної суміші HС і HSC в пористому середовищі, представленому невпорядкованою матрицею твердих сфер. Для коректного опису властивостей такої системи у широкому діапазоні густин суміші і довжин твердих сфероциліндрів введено поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі. Усі аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи (рівняння стану, вільна енергія Гельмгольца, хімічні потенціали) представлені в тексті дисертації і в роботі [2]. Фазову поведінку системи досліджено в рамках двох теоретичних підходів: (i) біфуркаційного аналізу нелінійного інтегрального рівняння (1) для унарної орієнтаційної функції розподілу, яке отримується шляхом мінімізації вільної енергії Гельмгольца відносно унарної орієнтаційної функції розподілу; (ii) термодинамічного підходу — з умов фазової рівноваги, згідно якої тиск P і хімічні потенціали кожної із компонент суміші, μ_1 і μ_2 , в ізотропній і в нематичній фазах рівні:

$$P(\eta_i, x_{1,i}) = P(\eta_n, x_{1,n}), \quad \mu_1(\eta_i, x_{1,i}) = \mu_1(\eta_n, x_{1,n}), \quad \mu_2(\eta_i, x_{1,i}) = \mu_2(\eta_n, x_{1,n}), \quad (4)$$

де $x_{1,i}$ і $x_{1,n}$ — концентрації HС частинок в ізотропній і нематичній фазах відповідно.

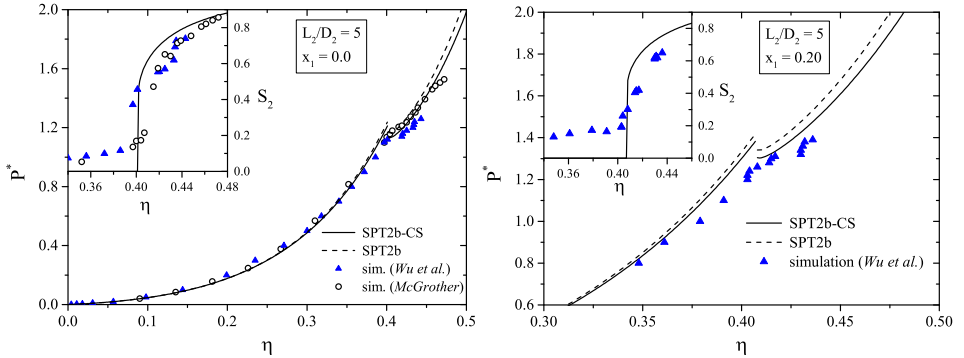


Рис. 1: Рівняння стану для HS-HSC сумішей з $L_2/D_2 = 5$ і $D_1 = D_2$ при різних концентраціях HS x_1 . Криві відтворюють результати, отримані в наближенні SPT2b-CS (суцільні) і SPT2b (пунктирні). На вставках — параметр порядку HSC частинок S_2 , який залежить від упаковки HS-HSC суміші η . Результати комп'ютерного моделювання: круги [McGrother S.C. et al//J. Chem. Phys., 1996, **104**, 6755–6771] і трикутники [Wu L. et al//J. Chem. Phys., 2015, **143**, 044906].

Розглядається випадок, коли діаметр матричних частинок $2R_0$ дорівнює довжині HSC частинок L_2 .

Побудовано фазові діаграми рівняння стану (Рис. 1) для суміші HS-HSC в об'ємі при різних концентраціях твердих сфер ($x_1 = 0.00, 0.20$), які порівнюються з даними комп'ютерного моделювання. В рамках теорії SPT розглянуто наближення SPT2b і його модифікацію SPT2b-CS із введеними поправками Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі. Як і передбачалося, наближення SPT2b-CS добре узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання.

В рамках біфуркаційного аналізу отримано нелінійне інтегральне рівняння для унарної орієнтаційної функції розподілу у формі (1) з новим параметром C , в якому явно видно вплив неупорядкованого пористого середовища:

$$C = \frac{\eta_2/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{p'_{0,l}}{\phi_0} \right) + \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \delta \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 - \frac{p'_{0,l}}{\phi_0} \eta \right) \right]. \quad (5)$$

Тут $\phi_0 = 1 - \eta_0$ є геометрична пористість матриці, $\delta = 3/8$ — поправка Парсонса-Лі, $p'_{0,l} = -3\eta_0 k_{20}$, $k_1 = R_2/R_1$, $k_{20} = R_2/R_0$. Показано, що при збільшенні упаковки матриці η_0 упаковка як ізотропної, так і нематичної фази зменшується, в той час як збільшення концентрації твердих сфер x_1 спричиняє збільшення упаковки суміші η . Крім цього, в обмеженій пористим середовищем суміші область співіснування звужується, порівняно з об'ємним випадком. Для довгих HSC частинок ($L_2/D_2 = 20$) отримані теоретичні результати дуже добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання для чистого HSC плинину в об'ємі [Volhuis P.,

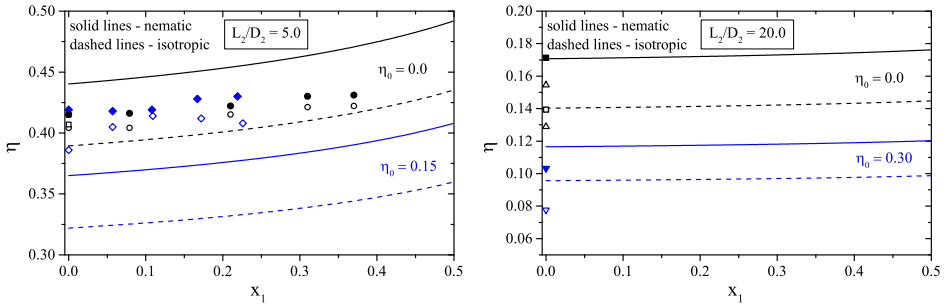


Рис. 2: Результати біфуркаційного аналізу. Криві співіснування ізотропної і нематичної фаз HS-HSC суміші з $L_2/D_2 = 5$ (ліва панель) і $L_2/D_2 = 20$ в об'ємі ($\eta_0 = 0.0$) і в матриці з відповідною упаковкою η_0 . Розміри сфер суміші і матричних частинок рівні $D_1 = D_2$ і $D_0 = L_2$. Результати комп'ютерного моделювання: круги [Lago S. et al // J. Mol. Recognit., 2004, 17, 417–425], ромби [Wu L. et al // J. Chem. Phys., 2015, 143, 044906], квадрати [Bolhuis P., Frenkel D. // J. Chem. Phys., 1997, 106, 666–687], трикутники [Schmidt M. et al // J. Chem. Phys., 2004, 121, 12067–12073]. Пунктирні лінії і відкриті символи відповідають найбільшим густинам в ізотропній фазі, а суцільні лінії – найменшим густинам в нематичній фазі.

Frenkel D. // J. Chem. Phys., 1997, 106, 666–687]. Це говорить про те, що точність біфуркаційного аналізу підвищується зі збільшенням довжини сфероциліндрів (Рис. 2).

В рамках термодинамічного підходу, з умов фазової рівноваги (4) при високих концентраціях HS частинок виявлено тенденцію до розшарування у співіснуючих фазах, що проявляється у виникненні нематичної фази, збагаченої HSC частинками та ізотропної фази, збагаченої HS частинками. Вперше таку поведінку було описано для бінарної суміші твердих сфер і жорстких стержнів в об'ємі у роботі [Cuetos A. et al // Phys. Rev. E, 2007, 75, 061701]. Розвинена в цьому підрозділі теорія — це перше дослідження впливу неупорядкованого пористого середовища на фазову поведінку суміші HS-HSC. Ефект впливу неупорядкованої пористої матриці на ізотропно-нематичний фазовий перехід та розшарування обговорюється з врахуванням упаковки суміші та концентрації HS для кожної із співіснуючих фаз (Рис. 3). Для бінарної HS-HSC суміші в об'ємі фазова поведінка, передбачена в роботі, добре узгоджується з даними комп'ютерного моделювання інших авторів. Виявлено, що у випадку довгих HSC частинок в системі спостерігається тенденція до розшарування при менших концентраціях HS частинок, якщо упаковка матриці більша (Рис. 3, нижня панель). Збільшення упаковки матричних частинок η_0 (зменшення пористості матриці ϕ_0) зсуває область співіснування ізотропної і нематичної фаз в сторону менших упаковок суміші. Водночас область співіснування стає вужчою. Усі продемонстровані в підрозділі результати представлені у дисертаційній роботі і у [2].

Третій розділ присвячений дослідженню фазової поведінки “рідина — рідина”

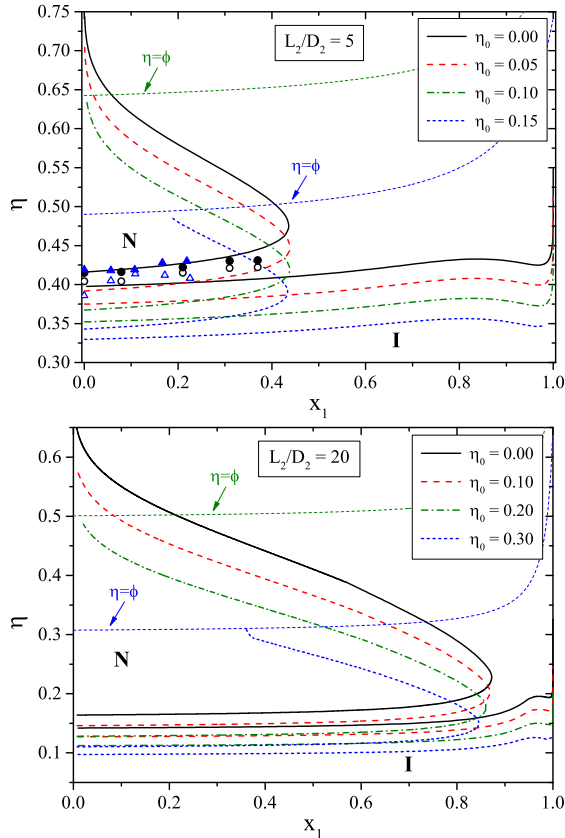


Рис. 3: Криві співіснування ізотропної і нематичної фаз в рамках наближення SPT2b-CS для HSC-HS суміші з $L_2/D_2 = 5$ (верхня панель) і $L_2/D_2 = 20$ (нижня панель), обмеженої матрицями різних упаковок η_0 ; $D_1 = D_2$, $D_0 = L_2$. Лінії — наближення SPT2b-CS. Символи — результати комп'ютерного моделювання [Lago S. et al//J. Mol. Recognit., 2004, 17, 417–425] і [Wu L. et al//J. Chem. Phys., 2015, 143, 044906] зображені кружками і трикутниками відповідно. Пунктирні лінії і відкриті символи відповідають максимальним густинам в ізотропній фазі. Суцільні криві і закриті символи позначають мінімальні густини в нематичній фазі. Штрих пунктирні лінії з вказівниками $\eta = \phi$ позначають границі, де упаковки суміші досягають максимального значення у відповідних матрицях.

іонного плину з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі. Іонний плин представлений обмеженою примітивною моделлю RPM (однакова кількість однакових за розмірами позитивно і негативно заряджених твердих сфер HS), а анізотропний розчинник моделюється нейтральними твердими сфероциліндричними

ми частинками HSC. Взаємодія між іонами плинину задається кулонівським потенціалом. На відміну від багатьох попередніх досліджень іонних розчинів, в дисертаційній роботі вперше явно враховано **анізотропність розчинника**. Для дослідження даної системи узагальнено і поєднано теорію масштабної частинки SPT, середньосферичне (MSA) та асоціативне середньосферичне наближення (AMSA). Теорію SPT застосовано для опису системи відліку, що представлена бінарною HS-HSC сумішшю, частинки якої взаємодіють з потенціалом твердого кору. Для опису іонної підсистеми використано наближення MSA і AMSA.

У випадку, коли іони і частинки розчинника взаємодіють лише з потенціалом твердого кору, вільну енергію Гельмгольца для RPM-HSC суміші можна записати у вигляді:

$$\beta F = \beta F^{\text{ref}} + \beta \Delta F^{\text{ion}}, \quad (6)$$

де F^{ref} — вільна енергія системи відліку. Внесок від кулонівської взаємодії між іонами $\Delta f^{\text{ion}} = \Delta F^{\text{ion}}/V$:

$$\beta \Delta f^{\text{ion}} = \beta f^{\text{mal}} + \beta f^{\text{el}}, \quad (7)$$

де

$$\beta f^{\text{mal}} = \frac{\beta F^{\text{mal}}}{V} = \rho_1 \ln \alpha + \frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \quad (8)$$

є внесок, який з'являється завдяки асоціативним взаємодіям між іонами і слідує із закону діючих мас (MAL — mass action law), ρ_1 — густина іонів. Внесок від електростатичних взаємодій між іонами:

$$\beta f^{\text{el}} = -\frac{\beta e^2}{\varepsilon} \rho_1 \frac{\Gamma^B}{1 + \Gamma^B \sigma_1} + \frac{(\Gamma^B)^3}{3\pi} \quad (9)$$

Тут $\sigma_1 = 2R_1$ — діаметр іонів. Ступінь дисоціації α повинен задовільняти MAL:

$$1 - \alpha = \frac{\rho_1}{2} \alpha^2 K, \quad (10)$$

де $K = K^\gamma K^0$ — константа асоціації, а K^0 — термодинамічна константа асоціації, яка визначається при умові безмежного розведення чистої іонної системи. Існує певна неоднозначність визначення термодинамічної константи асоціації. В нашому дослідженні ми вибираємо K^0 згідно форми, запропонованої Олауссоном і Стеллом [Olaussen K., Stell G. // J. Stat. Phys., 1991, **62**, 221–237.]. Таке визначення для K^0 дає найкращу оцінку критичних параметрів для фазового переходу “газ-рідина” в рамках асоціативного підходу для RPM. K^γ в наближенні AMSA має вигляд:

$$K^\gamma = g_{11}(\sigma_1) \exp \left[-b \frac{\Gamma^B \sigma_1 (2 + \Gamma^B \sigma_1)}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^2} \right], \quad (11)$$

де $b = \beta e^2 / \sigma_1 \varepsilon$ — безрозмірна довжина Б'єрума, e — елементарний заряд, ε — діелектрична константа розчинника, Γ^B — параметр екранування, який отримується з рівняння

$$4(\Gamma^B)^2 (1 + \Gamma^B \sigma_1)^3 = \kappa_D^2 (\alpha + \Gamma^B \sigma_1), \quad (12)$$

де $\kappa_D^2 = 4\pi e^2 \rho_1 / (\epsilon k_B T)$ — квадрат оберненого радіуса Дебая, Слід зазначити, що без врахування асоціації ($\alpha = 1$), Γ^B зводиться до параметру екранування Γ , який використовується в наближенні MSA:

$$\Gamma \sigma_1 = \frac{1}{2} [\sqrt{1 + 2\kappa_D \sigma_1} - 1]. \quad (13)$$

В рівнянні (11) $g_{11}(\sigma_1)$ є контактне значення радіальної функції розподілу у випадку присутності молекул розчинника. Для молекул розчинника сфероциліндричної форми:

$$\begin{aligned} g_{11}(\sigma_1) &= \frac{1}{1-\eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(1-\eta)^2} \left(\eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{1}{(1-\eta)^3} \left(\eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right)^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Тиск і хімічні потенціали кожної із компонент (іони і частинки розчинника) для системи RPM-HSC:

$$\beta P^{\text{AMSA}} = \beta P^{\text{ref}} + \beta P^{\text{mal}} + \beta P^{\text{el}}, \quad (15)$$

$$\beta \mu_1^{\text{AMSA}} = \beta \mu_1^{\text{ref}} + \beta \mu_1^{\text{mal}} + \beta \mu_1^{\text{el}}, \quad (16)$$

$$\beta \mu_s^{\text{AMSA}} = \beta \mu_s^{\text{ref}}. \quad (17)$$

В наближенні MSA форма частинок розчинника враховується лише на рівні системи відліку. У наближенні AMSA форма впливає на термодинаміку досліджуваної системи через внесок від електростатичних взаємодій, коли потрібно враховувати явища асоціації між іонами і які залежать від контактного значення радіальної функції розподілу. При достатньо великих довжинах частинок розчинника передбачається можливість формування нематичної фази.

Щоб дослідити ефект форми молекул розчинника на фазову поведінку сумішей RPM плинину і нейтрального розчинника, розглянуто 2 моделі: (i) бінарну суміш RPM і HSC частинок (RPM-HSC); (ii) бінарну суміш RPM і HS частинок (RPM-HS). Об'єми нейтральних частинок розчинника в обох моделях рівні. Тут і нижче введено безрозмірні величини в одиницях діаметру іонів σ_1 для температури, тиску і густини: $T^* = k_B T \epsilon \sigma_1 / e^2$, $P^* = P \epsilon \sigma_1^4 / e^2$, $\rho^* = \rho \sigma_1^3$, де $\sigma_1 = 2R_1$, k_B — стала Больцмана.

Аби дослідити роль асоціацій між іонами у фазовій поведінці RPM-HSC і RPM-HS систем, порівнюються отримані результати у наближеннях MSA і AMSA. Діаграми фазового співіснування “рідина — рідина” побудовано із застосуванням умов фазової рівноваги при температурах, нижчих за критичні. Показано, що збільшення тиску зсуває область співіснування в сторону більших густин і вищих температур. Така поведінка спостерігається як для суміші RPM-HSC, так і RPM-HS в наближенні MSA і AMSA. На відміну від досліджень при довжині молекул розчинника $L_2 = 5\sigma_1$ (Рис. 4), для довжини $L_2 = 10\sigma_1$ (Рис. 5) виявлено суттєві відмінності: для системи RPM-HSC область співіснування зміщена на більш високі температури, однак в

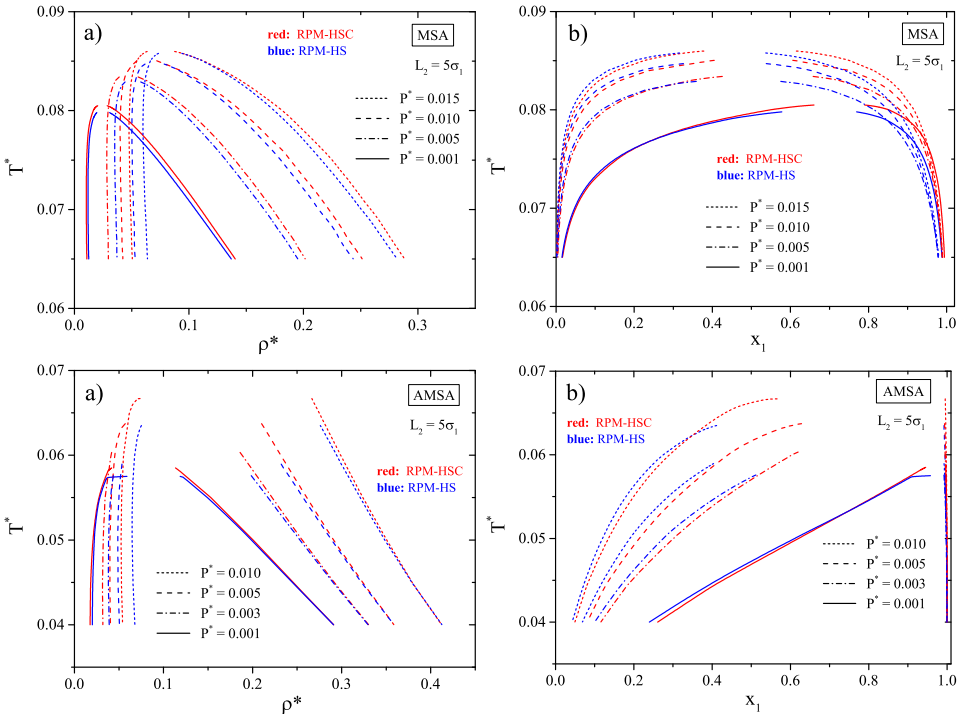


Рис. 4: Криві співіснування для сумішей RPM-HSC при $L_2 = 5\sigma_1$ та для еквівалентної суміші RPM-HS. Результати отримані при різних значеннях тиску $P^* = 0.0001 - 0.015$ із використанням наближення MSA (верхня панель) і при тиску $P^* = 0.0001 - 0.010$ AMSA (нижня панель).

AMSA різниця в температурах, на яких розташовані фазові діаграми для RPM-HSC і RPM-HS не така значна, як у MSA. Така різна поведінка у AMSA і MSA пов'язана з явищами асоціацій між іонами і формою молекул розчинника, який враховується в AMSA, але не включений в наближенні MSA. Ефекти асоціації між іонами стають важливими, коли частинки розчинника довші. Це слідує з аналізу контактного значення для системи відліку, якщо x_1 і ρ^* фіксовані. Показано, що ізотропно-нематичний фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування “рідина — рідина”, а збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані. Представлені в даному розділі результати містяться в дисертаційній роботі і в роботі [3].

У **четвертому** розділі досліджується фазова поведінка “рідина — рідина” іонного плинку з явним врахуванням анізотропного розчинника у пористому середовищі. Іонний плин представлений RPM моделлю, частинки якого взаємодіють з кулонівським потенціалом, анізотропний розчинник моделюється нейтральними HSC частинками, а пористе середовище — замороженою матрицею випадково розташова-

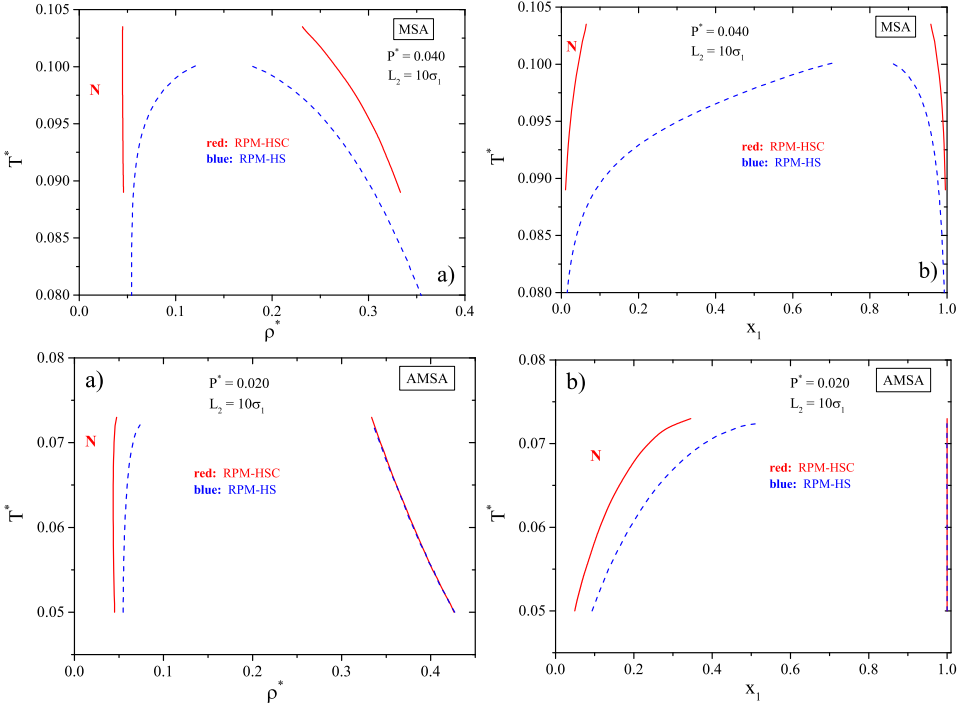


Рис. 5: Криві співіснування для сумішей RPM-HSC при $L_2 = 10\sigma_1$ та для еквівалентної суміші RPM-HS. Результати отримані при фіксованому тиску $P^* = 0.04$ із використанням наближення MSA (верхня панель) і при тиску $P^* = 0.02$ AMSA (нижня панель). Позначення “N” вказує на область, яка відповідає нематичній фазі.

них HS частинок. Для дослідження особливостей фазової поведінки такої системи узагальнено і поєднано два теоретичних підходи: (i) теорію SPT для опису системи відліку; (ii) наближення AMSA для опису кулонівських взаємодій між іонами.

Це перше теоретичне дослідження фазової поведінки іонного плинину, коли одночасно з явним врахуванням анізотропного розчинника вивчається вплив неупорядкованого пористого середовища.

У роботі розглянуто випадок, коли діаметр іонів σ_1 рівний діаметру молекул розчинника σ_2 , в той час як довжина молекул розчинника L_2 рівна діаметру матричних частинок σ_0 . Щоб показати, як пористе середовище впливає на фазову поведінку, отримано фазові діаграми для трьох різних значень упаковки матриці: $\eta_0 = 0.00, 0.10, 0.20$ при двох різних значеннях тиску $P^* = 0.02, 0.05$ для довжини частинок розчинника $L_2 = 5\sigma_1$ і при тиску $P^* = 0.02$ для довжини $L_2 = 10\sigma_1$ (Рис. 6). Виявлено, що пориста матриця сприяє орієнтаційному впорядкуванню молекул розчинника у збагаченій розчинником фазі. Невпорядковане пористе середовище зсуває область співіснування в сторону менших густин, але вищих тем-

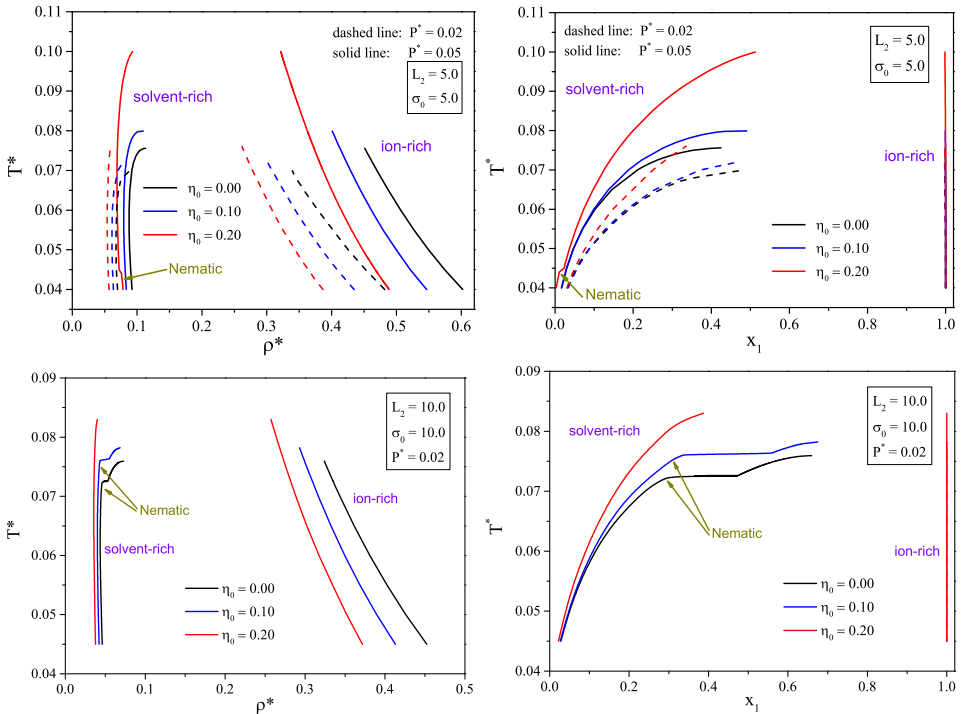


Рис. 6: Криві співіснування суміші RPM-HS в наближенні AMSA при тисках $P^* = 0.02, 0.05$ для довжини частинок розчинника $L_2 = 5\sigma_1$ (верхня панель) і при тиску $P^* = 0.02$ для $L_2 = 10\sigma_1$ (нижня панель) при різних упаковках пористої матриці η_0 .

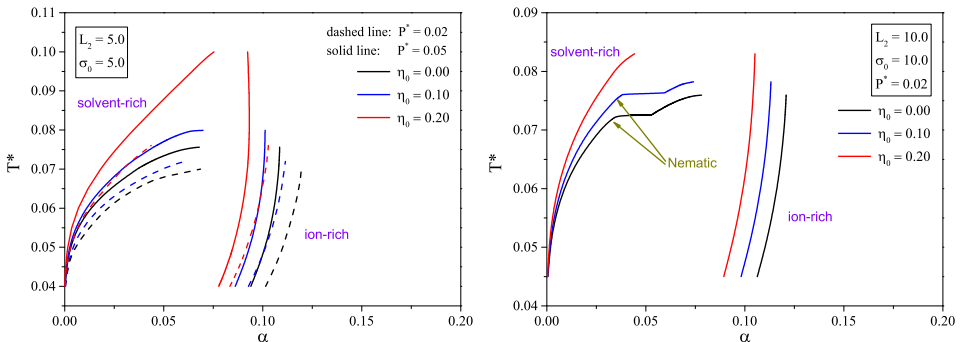


Рис. 7: Криві співіснування суміші RPM-HS в наближенні AMSA при тисках $P^* = 0.02, 0.05$ для довжини частинок розчинника $L_2 = 5\sigma_1$ (ліва панель) і при тиску $P^* = 0.02$ для $L_2 = 10\sigma_1$ (права панель) при різних упаковках пористої матриці η_0 в координатах “температура — ступінь дисоціації”.

ператур. Порівняння фазових діаграм для моделей з різними довжинами молекул розчинника показує вплив несферичності частинок розчинника на фазову поведінку в системі: збільшення несферичності частинок розчинника розширює область фазового співіснування і зсуває в сторону вищих температур. Збільшення тиску в системі призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону вищих температур і більших густин.

На Рис. 7 зображено криві співіснування в координатах $T^* - \alpha$, де α – ступінь дисоціації іонів. При $\alpha = 0$ в системі немає вільних іонів (повна асоціація), при $\alpha = 1$ всі іони RPM плинину вільні. З діаграм для $L_2 = 5\sigma_1$ (Рис. 7, ліворуч) бачимо, що як збільшення тиску P^* , так і збільшення упаковки матриці η_0 призводять до пониження ступеня дисоціації іонів та звуження області фазового співіснування. Ступінь дисоціації іонів α вздовж кривих співіснування фазових діаграм рідина-рідина в збагаченій іонами фазі є вищий, ніж у фазі, збагаченій частинками розчинника. Це означає, що частка іонів, які здатні утворювати пари (асоціювати) є більшою у тій фазі, де більше розчинника. Усі результати цього розділу представлені в дисертаційній роботі і в роботі [4].

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено фазову поведінку іонних плиннів з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі та у пористому середовищі. Для цього було узагальнено та застосовано сучасні методи теорії рідкого стану, зокрема метод масштабної частинки, середньосферичне наближення і асоціативне середньосферичне наближення. Поставлену в роботі мету виконано і, як підсумок отриманих результатів, можна навести наступні висновки:

1. В бінарній суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів, як в об'ємі, так і в пористому середовищі, відбувається ізотропно-нематичний фазовий перехід, а при високих концентраціях твердосферних частинок у співіснуючих фазах має місце явище типу розшарування, що проявляється у виникненні нематичної фази, збагаченої HSC частинками та ізотропною фазі, збагаченої HS частинками.
2. Збільшення упаковки пористої матриці зсуває область співіснування ізотропною і нематичною фаз в сторону менших значень упаковки суміші, при цьому область співіснування стає вужчою. У випадку довгих сфероциліндрів в системі спостерігається тенденція до розшарування при менших концентраціях твердих сфер, якщо коефіцієнт упаковки матриці більший.
3. В іонному RPM плинні з явним врахуванням анізотропного розчинника як в об'ємі, так і в пористому середовищі має місце фазове співіснування типу “рідина — рідина”, а також ізотропно-нематичний фазовий перехід.
4. Несферичність молекул розчинника впливає на фазову поведінку “рідина — рідина”: завдяки врахуванню асоціативних міжіонних ефектів у рамках наближення AMSA, на відміну від MSA, несферичність молекул розчинника може суттєво міняти фазову діаграму іонного плинину завдяки доданку від закону діючих мас, що визначається контактним значенням радіальної функції

- розподілу іонів. Збільшення несферичності частинок розчинника розширює область фазового співіснування і зсуває в сторону вищих температур.
5. Збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані. Ізотропно-нематичний фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування.
 6. Збільшення тиску в системі іонного RPM плинину і анізотропного розчинника як в об'ємі, так і в пористому середовищі призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону більших густин і вищих температур.
 7. Невпорядковане пористе середовище сприяє орієнтаційному впорядкуванню молекул розчинника у збагаченій розчинником фазі і зсуває область співіснування в сторону менших густин і вищих температур. Пориста матриця знижує ступінь дисоціації іонів.
 8. Спарювання іонів у системі відбувається більшою мірою у збагаченій розчинником фазі.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах

1. Holovko, M. F. Isotropic-nematic transitions in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders: scaled particle theory description / M. F. Holovko, M. V. Hvozd // *Condens. Matter Phys.* – 2017. – Vol. 20, no. 4. – Pp. 43501-1-11.
2. Hvozd, M. Isotropic-Nematic Transition and Demixing Behaviour in Binary Mixtures of Hard Spheres and Hard Spherocylinders Confined in Disordered Porous Medium: Scaled Particle Theory / M. Hvozd, T. Patsahan, M. Holovko // *J. Phys. Chem. B.* – 2018. – Vol. 122, no. 21. – Pp. 5534–5546.
3. Fluid-fluid phase behaviour in the explicit solvent ionic model: Hard spherocylinder solvent molecules / M. Hvozd, T. Patsahan, O. Patsahan, M. Holovko // *J. Mol. Liq.* – 2019. – Vol. 285. – Pp. 244–251.
4. Phase behaviour of ionic solutions confined in a disordered porous media: Restricted primitive model in the explicit anisotropic solvent / M. Hvozd, T. Patsahan, O. Patsahan, M. Holovko // *Lviv, 2020. – (Prepr. / National Academy of Sciences of Ukraine. Inst. for Condens. Matter Phys.; ICMP-20-04U).*
5. Гвоздь, М. В. Ізотропно-нематичний фазовий перехід в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів: теорія масштабної частинки / М. В. Гвоздь, М. Ф. Головкин // XVI Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів (Україна), 9–10 червня, 2016 р. Збірка тез. – Львів: 2016. – С. 37.
6. Holovko, M. F. Isotropic-nematic transition in a mixture of hard spherocylinders and hard spheres confined in a disordered porous media: Scaled particle theory description / M. F. Holovko, M. V. Hvozd // *EMLG/JMLG Meeting, Vienna (Austria), September 10–14, 2017. Program and Abstracts.* – 2017. – P. 121.
7. Holovko, M. Isotropic-nematic transition and demixing behavior in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders confined in a disordered porous medium / M. Holovko, T. Patsahan, M. Hvozd // *8-th International Conference “Physics of Li-*

- quid Matter: Modern Problems”, Kyiv (Ukraine), May 18–22, 2018. Program and Abstracts. – Kyiv: 2018. – P. 184.
8. Гвоздь, М. В. Изотропно-нематичний перехід і розшарування в бінарних сумішах твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невідсортованому пористому середовищі / М. В. Гвоздь, Т. М. Пацаган, М. Ф. Головка // XVIII Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів (Україна), 7–8 грудня, 2018 р. Збірка тез. – Львів: 2018. – С. 52.
 9. Recent progress in the theoretical description of fluid-fluid phase behavior in the explicit solvent ionic model / T. Patsahan, M. Hvozdz, O. Patsahan, M. Holovko // III CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions, Lviv (Ukraine), July 1–2, 2019. Program and Abstracts. – Lviv: 2019. – P. 18.
 10. Fluid-fluid phase behaviour in the explicit hard spherocylinder solvent ionic model confined in a disordered porous medium / M. Hvozdz, T. Patsahan, O. Patsahan, M. Holovko // 5-th International Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, Lviv (Ukraine), July 3–6, 2019. Program and Abstracts. Posters. – Lviv: 2019. – P. 116.

АНОТАЦІЯ

Гвоздь М.В. Фазова поведінка іонних розчинів в об’ємі та в пористому середовищі: Примітивна модель з явним врахуванням розчинника. — На правах рукопису.

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

Дисертація присвячена дослідженню фазової поведінки іонних розчинів з явним врахуванням анізотропного розчинника в об’ємі та в невідсортованому пористому середовищі. Показано, що як в об’ємному випадку, так і при наявності пористої матриці має місце фазове співіснування типу “рідина — рідина”, а також ізотропно-нематичний фазовий перехід. Вивчено вплив несферичності молекул розчинника на фазову поведінку в системі: збільшення несферичності розширює область фазового співіснування і зсуває в сторону вищих температур. З’ясовано, що збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані. Ізотропно-нематичний фазовий перехід сприяє розширенню області фазового співіснування. Показано, що збільшення тиску в системі як в об’ємі, так і в пористому середовищі призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону більших густин і вищих температур. Виявлено, що невідсортоване пористе середовище сприяє орієнтаційному впорядкуванню молекул розчинника у збагаченій розчинником фазі і зсуває область співіснування в сторону менших густин і вищих температур. Збільшення як тиску, так і упаковки пористої матриці призводять до зниження ступеня дисоціації іонів та звуження області фазового співіснування.

Спарювання іонів у системі відбувається більшою мірою у збагаченій розчинником фазі.

Ключові слова: іонні розчини, пористе середовище, анізотропний розчинник, фазова поведінка, ізотропно-нематичний фазовий перехід.

АННОТАЦИЯ

Гвоздь М.В. Фазовое поведение ионных растворов в объеме и в пористой среде: Прimitивная модель с явным учетом растворителя. — На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.24 — физика коллоидных систем (104 — Физика и астрономия). — Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена исследованию фазового поведения ионных растворов с явным учетом анизотропного растворителя в объеме и в неупорядоченной пористой среде. Показано, что как в объемном случае, так и в пористой матрице имеет место фазовое сосуществование типа “жидкость — жидкость”, а также изотропно-нематический фазовый переход. Изучено влияние несферичности молекул растворителя на фазовое поведение: увеличение несферичности расширяет область фазового сосуществования и сдвигает ее в сторону более высоких температур. Выяснено, что обогащенная растворителем фаза может находиться как в изотропном, так и в нематическом состоянии. Изотропно-нематический фазовый переход способствует расширению области сосуществования. Показано, что увеличение давления в системе ионного РРМ флюида и анизотропного растворителя как в объеме, так и в пористой среде приводит к смещению области фазового сосуществования в сторону больших плотностей и высоких температур. Обнаружено, что неупорядоченная пористая среда способствует ориентационному упорядочению молекул растворителя в обогащенной растворителем фазе и сдвигает область сосуществования в сторону меньших плотностей и высоких температур. Увеличение как давления, так и упаковки пористой матрицы снижает степень диссоциации ионов. Спаривание ионов в системе происходит в большей степени в обогащенной растворителем фазе.

Ключевые слова: ионные растворы, пористая среда, анизотропный растворитель, фазовое поведение, изотропно-нематический фазовый переход.

ABSTRACT

Hvozď M.V. Phase behavior of ionic solutions in the bulk and in a porous media: Primitiv model with the explicit consideration of solvent. — Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.24 — Physics of Colloid Systems (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2020.

The thesis is devoted to the study of the phase behavior of ionic solutions with the explicit consideration of anisotropic solvent molecules in the bulk and in a disordered porous media.

This work is the first theoretical study of ionic solutions, which describes the effect of anisotropy of solvent particles, and, in addition, the effect of a disordered porous medium on the phase behavior of the system.

The generalization of the scaled particle theory is used to describe the phase behavior of a binary HS-HSC mixture in the bulk. For such a model there is an isotropic-nematic phase transition. Due to the orientational ordering of HSC particles the formation of a nematic phase is expected at certain concentrations of mixture components. It is shown that the presence of HS particles shifts the phase transition to the lower densities of HSC particles. With increasing of the sizes of HS particles the coexistence region is expanded and with increasing of the packing fraction of hard spheres the coexistence region becomes narrower. It is also shown that with increasing of concentration of HS the total packing fraction of a mixture on the phase boundaries slightly increases. The comparison of obtained results with computer simulation data demonstrates that the SPT theory is somewhat limited in the case of large densities and small lengths of HSC particles. In order to improve the theory, in further studies we introduce the Carnahan-Starling and Parsons-Lee corrections.

To study the phase behavior of binary HS-HSC mixture confined in a disordered porous media, we propose an extension of the SPT theory with mentioned above corrections. Two approaches are used to describe such a system: (i) bifurcation analysis of a nonlinear integral equation for a singlet orientation distribution function; (ii) a thermodynamic approach based on phase equilibrium conditions. The bifurcation analysis shows that the Carnahan-Starling and Parsons-Lee corrections significantly improve the scaled particle theory. Increasing of the packing fraction of matrix shifts the coexistence region of the isotropic and nematic phases towards lower packing fraction of a mixture, and the coexistence region gets narrower. Within the framework of thermodynamic approach it was shown that at certain concentrations of HS particles the demixing processes occur in the coexisting phases, leading to the nematic phase rich in HSC particles and the isotropic phase rich in HS particles. For the case of long spherocylinders, we have observed that the system enters the demixing regime at lower HS concentrations if the packing fraction of matrix is higher.

We have studied the phase behavior of the explicit solvent model represented as a mixture of the restricted primitive model (RPM) of ionic fluid and neutral hard spherocylinders in the bulk. Restricted primitive model is represented by equal number of equisized positively and negatively charged hard spheres. To this end, we combine two theoretical approaches, i.e., the scaled particle theory (SPT) and the associative mean spherical approximation (AMSA). Whereas the SPT is sufficient to provide a rather good description of a reference system taking into account hard-core interactions, the AMSA is known to be efficient in treating the Coulomb interactions between the ions. The effect of asphericity of solvent molecules on the fluid-fluid phase transition is studied by considering an "equivalent" mixture in which the HSC particles are replaced by hard spheres (HS) of the same volume. To study an effect of ion association phenomena on the phase behavior of RPM-HSC and RPM-HS models, alternatively, we also use the mean spherical approximation (MSA) for comparison. It is shown that due to the mass action law term (MAL) in the AMSA

theory, which takes into account the associative interaction caused by strong attraction between positively and negatively charged ions of RPM, in contrast to MSA, the asphericity of solvent molecules can significantly changes the phase diagram of the ionic solution. Moreover, the MAL contribution depends on the contact value between ionic particles.

To study the phase behaviour of ionic solutions confined in a disordered porous media with the explicit neutral anisotropic solvent, we combine SPT the theory and the AMSA approximation. It was shown that porous matrix favours orientation ordering of spherocylinders in solvent-rich phase. Due to a disordered porous media a coexistence region shifts towards lower number densities, but towards higher temperatures. Asphericity of solvent particles makes a region of phase coexistence wider and shifts towards higher temperatures. The increase of pressure leads shifts coexistence region towards higher densities and higher temperatures. It was found that the degree of ion dissociation along the coexistence curves in the solvent-rich phase is smaller than in the ion-rich phase. It means that the pairing of oppositely charged ions is more preferable for solvent-rich phase. The presence of disordered porous media lowers the degree of ion dissociation.

Keywords: ionic solutions, porous media, anisotropic solvent, phase behavior, isotropic-nematic phase transition.