Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ГВОЗДЬ Марта Валентинівна

УДК 538.9; 544.27; 536.71

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.24 — фізика колоїдних систем (104 — фізика та астрономія) 10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

Науковий керівник Головко Мирослав Федорович, чл.-кор. НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2020

АНОТАЦІЯ

Гвоздь М.В. Фазова поведінка іонних розчинів в об'ємі та в пористому середовищі: Примітивна модель з явним врахуванням розчинника. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Дисертація присвячена дослідженню фазової поведінки іонних розчинів з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі та в невпорядкованому пористому середовищі.

Система представлена моделлю, що включає дві підсистеми: (i) іонна система заряджених твердих сфер (RPM модель); (ii) модель твердих сфероциліндрів. Невпорядковане пористе середовище представлене замороженою матрицею випадково розміщених твердосферних частинок.

Дослідження базується на описі системи відліку, якою виступає суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів. Як перший крок, для опису системи відліку узагальнено теорію масштабної частинки SPT і на її основі проведено дослідження фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів в об'ємі. Для такої моделі має місце ізотропно-нематичний фазовий перехід, оскільки при певних концентраціях кожної із компонент через орієнтаційне впорядкування твердих сфероциліндричних частинок передбачається формування нематичної фази, коли анізотропні молекули орієнтуються вздовж певного напрямку (директора). З біфуркаційного аналізу нелінійного інтегрального рівняння на унарну орієнтаційну функцію розподілу побудовано фазові діаграми співіснування ізотропної і нематичної фаз. У такий спосіб ми хочемо узагальнити і перевірити, враховуючи наявні результати комп'ютерного моделювання, коректність нашого підходу, який буде застосовуватися для опису системи відліку в пористому середовищі. Збільшенння концентрації твердих сфер зсуває область співіснування в сторону менших значень густин твердих сфероциліндрів. Зі збільшенням розмірів твердих сфер область співіснування розширюється, а зі збільшенням упаковки твердих сфер — звужується. Збільшення концентрації твердих сфер призводить до збільшення упаковки суміші. Порівняння отриманих результатів з даними комп'ютерного моделювання показало, що теорія SPT дещо обмежена у випадку великих густин і малих довжин сфероциліндричних частинок. З метою удосконалення теорії, в подальших дослідженнях введено поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі.

Далі, використовуючи теорію масштабної частинки зі згаданими поравками, досліджено фазову поведінку даної бінарної суміші, але в невпорядкованому пористому середовищі. Для опису такої системи застосовано два підходи: (і) біфуркаційний аналіз нелінійного інтегрального рівняння на унарну орієнтаційну функцію розподілу; (іі) термодинамічний підхід, який грунтується на умовах фазової рівноваги, згідно яких тиски і хімічні потенціали кожної із компонет системи є рівними у співіснуючих фазах. З біфуркаційного аналізу показано, що введені нами поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі суттєво покращують теорію масштабної частинки і отримані нами результати для об'ємного випадку добре узгоджуються з наявними результатами комп'ютерного моделювання, адже наша робота — це перше теоретичне дослідження впливу пористого середовища на фазову поведінку бінарної HS-HSC суміші. Збільшення упаковки матриці зсуває область співіснування ізотропної і нематичної фаз в сторону менших значень упаковки суміші, при цьому область співіснування стає вужчою. В рамках термодинамічного підходу показано, що в HS-HSC суміші при певних концентраціях твердих сфер спостерігається тенденція до розшарування у співіснуючих фазах, яка проявляється у виникненні нематичної фази, збагаченої твердими сфероциліндрами та ізотропної фази, збагаченої твердосферними частинками. У випадку довгих сфероциліндричних частинок в системі відбувається розшарування при менших концентраціях твердих сфер, якщо упаковка матриці більша.

Досліджено фазову поведінку іонного плину з явним врахуванням нейтрального анізотропного розчинника в об'ємі. Іонний плин задається обмеженою примітивною моделлю RPM, яка складається з однакової кількості позитивно і негативно заряджених твердих сфер однакових розмірів. Анізотропний розчинник моделюється твердими сфероциліндрами. Для опису термодинамічних властивостей системи відліку застосовано теорію SPT, а для опису внеску від електростатичних взаємодій іонної підсистеми використано асоціативне середньосферичне наближення AMSA. Вивчається вплив несферичності молекул розчинника на особливості фазової поведінки "рідина — рідина" системи RPM-HSC шляхом розгляду "еквівалентної" суміші RPM-HS, у якій HS частинки розчинника мають такий же об'єм як HSC частинки в моделі RPM-HSC. Для дослідження ролі явищ асоціації між іонами у фазовій поведінці RPM-HSC і RPM-HS моделей, порівнюються результати, отримані в наближеннях AMSA і MSA. Показано, що завдяки врахуванню асоціативних міжіонних ефектів у рамках AMSA, на відміну від MSA, несферичність молекул розчинника може суттєво міняти фазову діаграму іонного плину через доданок від закону діючих мас, що визначається контактним значенням бінарної функції розподілу іонів.

Використовуючи поєднанання теорії SPT і наближення AMSA, досліджено фазову поведінку іонного плину з явним врахуванням нейтрального анізотропного розчинника у невпорядкованому пористому середовищі. Показано, що пориста матриця сприяє орієнтаційному впорядкуванню сфероциліндрів у збагаченій розчинником фазі та зсуває область співіснування в сторону менших густин, але вищих температур. Збільшення несферичності частинок розчинника розширює область фазового співіснування і зсуває в сторону вищих температур. Збільшення тиску в системі сприяє зміщенню області фазового співіснування "рідина рідина" в сторону вищих температур і більших густин. Досліджено, що невпорядковане пористе середовище знижує ступінь дисоціації іонів. Виявлено, що ступінь дисоціації вздовж кривих співіснування у збагаченій розчинником фазі є менший, ніж у збагаченій іонами фазі, а це означає, що спарюювання іонів відбувається більшою мірою у збагаченій розчинником фазі.

Ця робота — перше теоретичне дослідження іонних плинів, коли вивчається вплив анізотропності розчинника на фазову поведінку системи, і, на додаток до

цього, вплив невпорядкованого пористого середовища.

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

ABSTRACT

Hvozd M.V. Phase behavior of ionic solutions in the bulk and in a porous media: Primitive model with the explicit consideration of solvent. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

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

The system is represented by a model that includes two subsystems: (i) a reference system in which the particles interact with the hard core potential; (ii) an ionic subsystem in which the phenomena of ionic association are observed due to Coulomb interactions. A disordered porous media is represented by a quenched configuration of randomly distributed hard sphere particles that form so-called matrix.

The generalization of the scaled particle theory is used to describe the phase behavior of a binary mixture of hard spheres (HS) and hard spherocylinders (HSC) in the bulk. For such a model there is an isotropic-nematic phase transition. Due to the orientational ordering of hard spherocylindrical particles the formation of a nematic phase is expected at certain concentrations of mixture components. In this case anisotropic molecules are oriented along a certain direction (director). Phase diagrams of the coexistence of isotropic and nematic phases are constructed from the bifurcation analysis of the nonlinear integral equation for the singlet orientation distribution function. Taking into account the available results of computer simulations, we generalize and verify the correctness of our approach, which will be used to describe a reference system in the case of presense of a porous media.

It is shown that the presence of hard spheres shifts the phase transition to the lower densities of hard spherocylinders. With increasing of the sizes of hard spheres 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 hard spheres 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 spherocylindrical 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 mixture of hard spheres and hard spherocylinders confined in a disordered porous media, we propose an extention of the scaled particle 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. According to these conditions the pressure of HS-HSC mixture as well as the chemical potentials of the both HS and HSC components in the isotropic phase should be the same as that in the nematic phase. The bifurcation analysis shows that the Carnahan-Starling and Parsons-Lee corrections significantly improve the scale particle theory. The obtained results for the bulk case are in good agreement with the available computer simulations data, because our investigation is the first theoretical study of the effect of the porous medium on the phase behavior of the binary HS-HSC mixture. 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. In 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 hard sphere concentrations if the packing fraction of matrix 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 (HSC) 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 scale 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.

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.

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

Список публікацій здобувача

- Holovko M. F., Hvozd M. V. Isotropic-nematic transitions in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders: scaled particle theory description // Condens. Matter Phys. - 2017. - Vol. 20, no. 4. - P. 43501: 1-11.
- Hvozd M., Patsahan T., Holovko M. Isotropic-Nematic Transition and Demixing Behaviour in Binary Mixtures of Hard Spheres and Hard Spherocylinders Confined in Disordered Porous Medium: Scaled Particle Theory // J. Phys. Chem. B-2018. - Vol. 122, no. 21. - P. 5534–5546.
- Hvozd M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M. Fluid-fluid phase behaviour in the explicit solvent ionic model: Hard spherocylinder solvent molecules // J. Mol. Liq. - 2019. - Vol. 285. - P. 244-251.
- Hvozd M. Phase behaviour of ionic solutions confined in a disordered porous media: Restricted primitive model in the explicit anisotropic solvent / Hvozd M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M. // Lviv, 2020. – (Prepr. / National Academy of Sciences of Ukraine. Inst. for Condens. Matter Phys.; ICMP-20-04U).
- Гвоздь М. В., Головко М. Ф. Ізотропно-нематичний фазовий перехід в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів: теорія масштабної частинки // Збірка тез 16-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. — Львів (Україна), 2016. — 9–10 червня. — С. 37.
- Holovko M. F., Hvozd M. V. Isotropic-nematic transition in a mixture of hard spherocylinders and hard spheres confined in a disordered porous media: Scaled particle theory description // Program and Abstracts of the EMLG/JMLG meeting. — Vienna (Austria), 2017. — September 10–14. — P. 121.
- 7. Holovko M., Patsahan T., Hvozd M. Isotropic-nematic transition and demixing behavior in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders confined in a

disordered porous medium // Program and Abstracts of the 8-th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". — Kyiv (Ukraine), 2018. — May 18–22. — P. 184.

- Гвоздь М. В., Пацаган Т. М., Головко М. Ф. Ізотропно-нематичний перехід і розшаруванн в бінарних сумішах твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невпорядкованому пористому середовищі // Збірка тез 18-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. — Львів (Україна), 2018. — 7–8 грудня. — С. 52.
- Patsahan T., Hvozd M., Patsahan O., Holovko M. Recent progress in the theoretical description of fluid-fluid phase behavior in the explicit solvent ionic model // Program and Abstracts of III CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions. — Lviv (Ukraine), 2019. — July 1–2. — P. 18.
- Hvozd M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M. Fluid-fluid phase behaviour in the explicit hard spherocylinder solvent ionic model confined in a disordered porous medium // Program and Abstracts of the 5-th International Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". — Lviv (Ukraine), 2019. — July 3–6. — P. 116.

MICT

Вступ									
1	Огляд літератури								
	1.1	Плини	и в пористих середовищах та методи опису їх властивостей	28					
	1.2	Розви	ток теорії масштабної частинки для опису властивостей плинів						
		в невг	юрядкованих пористих середовищах	31					
	1.3	Іонні	плини та їх властивості	35					
	1.4	Засто	сування методів середньосферичного наближення та асоціа-						
		тивно	го середньосферичного наближення для опису властивостей						
		іонних	к плинів	38					
	1.5	Анізот	гропні плини та їх властивості	41					
2	Ізот	гропнс	-нематичний фазовий перехід і розшарування в бінар-						
	них сумішах твердих сфер і твердих сфероциліндрів, обмежених								
	нев	поряд	кованим пористим середовищем	44					
	2.1	Бінар	на суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів в об'ємі: те-						
		орія м	асштабної частинки	44					
		2.1.1	Вступ	44					
		2.1.2	Узагальнення методу масштабної частинки	46					
		2.1.3	Порівняння з даними комп'ютерного моделювання	53					
		2.1.4	Висновки	59					
	2.2	2 Бінарна суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невпоряд-							
		кован	ому пористому середовищі: теорія масштабної частинки	59					
		2.2.1	Вступ	59					

		2.2.2	Узагальнення методу масштабної частинки	61				
		2.2.3	Поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі	71				
		2.2.4	Результати та обговорення	73				
		2.2.5	Висновки	80				
3	Термодинамічні властивості та фазова поведінка іонного плину							
	твеј	рдих с	фер в твердосфероциліндричному розчиннику	86				
	3.1	Вступ		86				
	3.2	Теорія	ι	89				
		3.2.1	Модель	89				
		3.2.2	Система відліку: теорія масштабної частинки	90				
		3.2.3	Опис кулонівських внесків: середньосферичне та асоціативне					
			середньосферичне наближення	93				
	3.3	Резулн	ьтати та обговорення	96				
	0.4	Decorro		104				
	3.4	Бисно	ВКИ	104				
4	3.4 Tep	модин	^{вки}	104 ,				
4	3.4 Тер твеј	ысно модин рдих с	^{вки}	104 7				
4	3.4 Тер твеј них	Бисно рмодин рдих с в нев	^{вки}	104 105				
4	3.4 Тер твеј них 4.1	модин р дих с в нев Вступ	^{вки} властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище	104 105				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 	модин р дих с в нев Вступ Теорія	^{вки} властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище	104 105 106				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 	модин р дих с а в нев Вступ Теорія 4.2.1	вкиамічні властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище	104 105 105 106 106				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 	модин р дих с в нев Вступ Теорія 4.2.1 4.2.2	вкиамічні властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище 	104 105 105 106 106 107				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 	рисно р модин р дих с а в нев Вступ Теорія 4.2.1 4.2.2 4.2.3	вкиамічні властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище модель Система відліку: теорія масштабної частинки Опис кулонівських внесків: асоціативне середньосферичне	104 105 106 106 107				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 	рисно модин рдих с в нев Вступ Теорія 4.2.1 4.2.2 4.2.3	вкиамічні властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище Модель Кистема відліку: теорія масштабної частинки Опис кулонівських внесків: асоціативне середньосферичне наближення	104 105 106 106 107 111				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 4.3 	рисно модин рдих с в нев Вступ Теорія 4.2.1 4.2.2 4.2.3	вкиамічні властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище Модель Модель Система відліку: теорія масштабної частинки Опис кулонівських внесків: асоціативне середньосферичне наближення	104 105 105 106 106 107 111 113				
4	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 4.3 4.4 	рисно рисно рисно рих с в нев Вступ Теорія 4.2.1 4.2.2 4.2.3 Резулн Висно	вки	104 105 105 106 106 107 111 113 118				
4 Bi	 3.4 Тер твеј них 4.1 4.2 4.3 4.4 исној 	рисно рисно рих с в нев Вступ Теорія 4.2.1 4.2.2 4.2.3 Резулн Висно вки	вкиамічні властивості та фазова поведінка іонного плину фер в твердосфероциліндричному розчиннику, поміще- порядковане пористе середовище Модель Модель Система відліку: теорія масштабної частинки Опис кулонівських внесків: асоціативне середньосферичне наближення этати та обговорення вки	104 105 105 106 106 107 111 113 118 118 119				

Α	Коефіцієнти розкладу для обчислення надлишкових хімічних по	-
	тенціалів достатньо великих масштабних HS та HSC частинов	K
	бінарної суміші в матриці	137

Б Вирази для похідних у рівняннях для повних хімічних потенціалів HS і HSC компонент бінарної суміші в матриці у наближенні SPT2a
 139

В	Список публікацій здобувача		
Г	Апробація результатів дисертації	143	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- SPT scaled particle theory
- RPM restricted primitive model
- MSA mean spherical approximation
- AMSA associative mean spherical approximation
- HS hard sphere
- HSC hard spherocylinder

ВСТУП

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 [1-3]. 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 [4– 6]. 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 [7–11]. Такі об'єкти представляють собою новий клас гібридних матеріалів, так званих іоногелів, що мають широке індустріальне та практичне застосування, зокрема при виробництві літієвих батарей, сенсорів, паливних елементів, суперконденсаторів тощо [12, 13]. 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 [14], пористе середовище розглядається як матриця заморожених випадково розподілених твердосферних частинок, між якими знаходиться плин. Специфіка такого опису плину пов'язана з подвійним усередненням, а саме: традиційним усередненням Гіббса по всіх частинках плину і наступним додатковим усередненням вільної енергії плину у зовнішньому полі матриці по всіх можливих способах її реалізації. В рамках такого підходу протягом останнього десятиліття було проведено розширення теорії масштабної частинки (SPT) [15], що дозволило отримати аналітичні результати для плину 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 [7, 11].

Одним з основних недоліків розглядуваних 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 сприйнятливістю розчинника. В розглядуваній 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 [16] та наближення MSA з врахуванням іонного спарювання [17], а також наближення AMSA [18]. Результати останньої роботи показують, що наближення AMSA найкраще відтворює доступні дані комп'ютерного моделювання [19, 20] при використанні для асоціативної константи виразу, запропонованого Олауссеном і Стеллом [21].

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 розчиннкиа як в об'ємному випадку, так і при наявності пористого середовища. В рамках виконання роботи було сформульовано наступні проблеми:

- Вивчення впливу анізотропного розчинника на фазові властивості іонних плинів.
- Проблема явного впливу як сферичного, так і несферичного розчинника на властивості іонних плинів в пористих середовищах.
- 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 наближень.

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 плину твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником з кулонівським потенціалом взаємодії між частинками плину на основі узагальнення теорії масштабної частинки та асоціативного середньосферичного наближення.
- Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в іонному плині твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником.
- Дослідження впливу несферичності (видовженості) частинок розчинника на фазову поведінку іонного плину твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником.
- Дослідження фазової рівноваги типу «рідина-рідина» іонного плину 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 плину твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником, адсорбованого в невпорядковане пористе средовище.
- Дослідження впливу пористого середовища на фазову поведінку іонного плину твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником.
- Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в іонному плині твердих сфер з твердосфероциліндричним розчинником, адсорбованого в

невпорядковане пористе середовище.

Об'ектами 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).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та 4 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.

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

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

У першій частині другого розділу узагальнено теорію масштабної частинки для дослідження особливостей фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів в об'ємі. Знайдено аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи (тиск, хімічні потенціали кожної із компонент, вільна енергія). Шляхом мінімізації вільної енергії відносно унарної орієнтаційної функції розподілу отримано нелінійне інтегральне рівняння. Виходячи з теорії Онзаґера для чистого плину нескінченно довгих сфероциліндрів, вперше проведено біфуркаційний аналіз цього рівняння для суміші твердих сфероциліндрів скінченної довжини і твердих сфер та досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід. Розглядається випадок, коли діаметр НЅ частинок $2R_1$ рівний діаметру НЅС частинок $2R_2$. Такий вибір параметрів зумовлений наявністю результатів комп'ютерного моделювання в роботах інших авторів. Виявлено, що як на кількісному, так і на якісному рівні між отриманими нами результатами і даними комп'ютерного моделювання, існують певні розбіжності, особливо при малих довжинах сфероциліндрів. Показано, що теорія масштабної частинки застосовна в обмеженому діапазоні густин.

У другій частині другого розділу узагальнено теорію масштабної частинки для дослідження особливостей фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів в пористому середовищі, представленому невпорядкованою пористою 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. Аналітично пораховано термодинамічні властивості даної суміші в пористому середовищі (тиск, вільна енергія, хімічні потенціали кожної із компонент суміші). Фазову поведінку системи досліджено в рамках двох підходів: а) біфуркаційного аналізу нелінійного інтегрального рівняння на унарну орієнтаційну функцію розподілу; b) термодинамічного підходу — з умов фазової рівноваги, згідно якої тиски і хімічні потенціали у різних фазах рівні.

У роботі розглянуто випадок, коли діаметр HS частинок $2R_1$ рівний діаметру HSC частинок $2R_2$, причому довжина HSC частинок L_2 рівна діаметру матричних частинок $2R_0$.

У біфуркаційному аналізі з якісного порівняння кривих співіснування для сумішей в об'ємі і в пористому середовищі показано, що при збільшенні упаковки матриці упаковка як ізотропної, так і нематичної фази зменшується, в той час як збільшення концентрації твердих сфер суміші спричиняє збільшення повної упаковки суміші. Крім цього, в обмеженій пористим середовищем суміші область співіснування вужча, ніж в об'ємному випадку. Хоча біфуркаційний аналіз дає непоганий опис I-N переходу в певному діапазоні параметрів, він залишається достатньо обмеженим, оскільки не забезпечує опису фазової діаграми навіть на якісному рівні.

В рамках термодинамічного підходу з умов фазової рівноваги при високих концентраціях HS частинок ми спостерігаємо тенденцію до розшарування у співіснуючих фазах, що проявляється у виникненні нематичної фази, збагаченої HSC частинками та ізотропної фази, збагаченої HS частинками. Ефект впливу невпорядкованої пористої матриці на I-N перехід та розшарування обговорюється з урахуванням упаковки суміші та концентрації HS для кожної із співіснуючих фаз. Для бінарної суміші HS-HSC в об'ємі фазова поведінка, передбачена нами в теорії, добре узгоджується з даними комп'ютерного моделювання інших авторів. У випадку досить довгих HSC частинок в системі спостерігається тенденція до розшарування при менших концентраціях HS частинок, якщо упаковка матриці більша.

Збільшення упаковки матричних частинок (зменшення пористості матриці) зсуває область співіснування ізотропної і нематичної фаз в сторону менших упаковок суміші. Водночас область співіснування стає вужчою.

З усіх наближень, розглянутих в теорії масштабної частинки, ми користуємося наближенням SPT2b. Розвинена в цьому підрозділі теорія — це перше дослідження впливу невпорядкованого пористого середовища на фазову поведінку суміші HS-HSC.

Третій розділ присвячений дослідженню фазової поведінки "рідина — рідина" іонного плину з явним врахуванням анізотропного розчинника. 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 частинками HSC. Взаємодія між іонами плину задається кулонівським потенціалом взаємодії. На відміну від багатьох попередніх досліджень іонних розчинів, в даній 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 сумішшю HS-HSC, частинки якої взаємодіють з потенціалом твердого кору. Для опису іонної підсистеми з кулонівськими взаємодіями використано наближення MSA і AMSA.

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 плину і нейтрального розчинника, ми розглядаємо 2 моделі: а) бінарну суміш RPM і HSC частинок (RPM-HSC); b) бінарну суміш RPM і HS частинок (RPM-HS). Об'єми нейтральних частинок розчинника в обох моделях рівні.

Аби дослідити роль асоціацій між іонами у фазовій поведінці RPM-HSC і RPM-HS систем, порівнюються отримані нами результати у наближеннях MSA і AMSA. Діаграми фазового співіснування "рідина — рідина" побудовано із застосуванням умов фазової рівноваги при температурах, нижчих за критичні.

Ми виявили, що завдяки врахуванню асоціативних міжіонних ефектів у рамках AMSA, на відміну від MSA, несферичність молекул розчинника може суттєво міняти фазову діаграму іонного плину завдяки доданку від закону діючих мас, що визначається контактним значенням бінарної функції розподілу іонів. Показано, що I-N фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування "рідина — рідина", а збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані.

У **четвертому** розділі досліджується фазова поведінка "рідина — рідина" іонного плину з явним врахуванням анізотропного розчинника у пористому середовищі. Іонний плин представлений RPM моделлю, частинки якого взаємодіють через кулонівський потенціал, анізотропний розчинник моделюється нейтральними HSC частинками, а пористе середовище — замороженою невпорядкованою матрицею HS частинок. Для дослідження особливостей фазової поведінки такої системи узагальнено і поєднано два теоретичних підходи: (і) теорію масштабної частинки (SPT) для опису системи відліку із врахуванням взаємодій твердого кору; (іі) асоціативне середньосферичне наближення (AMSA) для опису кулонівських взаємодій між іонами.

Це перше теоретичне дослідження фазової поведінки іонного плину, коли одночасно з явним врахуванням анізотропного розчинника вивчається вплив невпорядкованого 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 $L_2 = 10\sigma_1$. Пориста матриця сприяє орієнтаційному впорядкуванню сфероциліндрів у збагаченій розчинником фазі. Невпорядковане пористе середовище зсуває область співіснування в сторону менших густин, але вищих температур. 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 її в сторону вищих температур. Збільшення тиску в системі призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону вищих температур і більших густин. Спарювання іонів у системі відбувається більшою мірою у збагаченій розчинником фазі.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше проведено дослідження фазової поведінки бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невпорядкованому пористому середовищі.

- 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.
- 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.
- 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 плину з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі.
- 6. Показано ефект впиливу 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 плину завдяки доданку від закону діючих мас, що визначається контактним значенням бінарної функції розподілу іонів.
- Показано, що збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані. І-N фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування.
- Вперше проведено дослідження фазової поведінки "рідина рідина" іонного плину з явним врахуванням анізотропного розчинника в невпорядкованому пористому середовищі.
- 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.
- 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 плинів 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 невпорядковані пористі середовища, представляють новий клас гібридних матеріалів "ioногелі", який застосувується у виробництві датчиків, акумуляторів, паливних елементів, суперконденсаторів, сонячних батарей, світловипромінювальних 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 здобувача. Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. М.Ф. Головко. 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 на унарну орієнтаційну функцію 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 на унарну орієнтаційну функцію розподілу для бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів, поміщеної в невпорядковане пористе середовище у роботі [2].
- Виведення аналітичних виразів для опису системи відліку іонного RPM плину, 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 плину, зануреного в нейтральний анізотропний розчинник в невпорядкованому пористому середовищі, а також виведення аналітичного виразу для контактного значення бінарної функції розподілу іонів при наявності невпорядкованого 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-семінаи 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], які приведені в додатку В.

Подяки. Висловлюю щиру подяку моєму науковому керівнику, членукореспонденту НАН України, професору Мирославу Головку за цінні настанови, постійну підтримку та плідні обговорення. Моя подяка належиться кандидату фіз.-мат. наук Тарасові Пацагану та доктору фіз.-мат. наук Оксані Пацаган за співпрацю і цікаві дискусії. Щиро дякую керівнику моїх перших наукових робіт Івану Вакарчуку за підтримку, настанови і доброзичливість. Я дякую також моєму братові Тарасові Гвоздю. Велике всім спасибі!

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Плини в пористих середовищах та методи опису їх властивостей

Багато різних матеріалів, таких як кремнеземи і цеоліти, активоване вугілля і глини, цемент і кераміка, металічні піни можна вважати пористими середовищами. Молекулярні рідини, поміщені в такі пористі матеріали з розмірами пор від декількох нанометрів до сотень нанометрів можуть зазнати кардинальних змін у своїх фізичних та фізико-хімічних властивостях. Просторове обмеження може викликати різкі зміни фазової рівноваги, наприклад, звуження області співіснування "пара — рідина", зниження критичної температури, зменшення критичної густини і появу нових типів фазових переходів, які не спостерігаються в об'ємному випадку [22].

Ґрунтовне розуміння впливу просторового обмеження (конфайнменту) на фізичні та хімічні властивості плинів дуже важлике як з фундаментальної точки зору, так і з практичної, зокрема у багатьох областях прикладної науки та техніки, геознавства, біофізики, матеріалознавства. Різноманітні пористі матеріали широко застосовуються в хімічній, нафтогазовій, харчовій та фармацевтичній промисловості для контролю рівня забруднення, для розділення сумішей і як каталізатор у хімічних реакціях.

Для дослідження властивостей плинів у пористих середовищах, було розроблено багато молекулярних моделей в рамках комп'ютерного моделювання та теоретичних підходів [23, 24]. Молекулярні методи комп'ютерного моделювання широко використовуються для характеристики адсорбції в пористих матеріалах [25, 26], включаючи структуру та динаміку адсорбованих фаз, термодинаміку адсорбції, вплив структурної неоднорідності пор та хімічну неоднорідність поверхні пор [27, 28]; впливу пористих середовищ на ізотропно-нематичний фазовий перехід, як у просторово обмежених рідкористалічних плинах [29, 30]. Багато досліджень в рамках комп'ютерного моделювання присвячені цим же проблемам, але в окремих порах щілиноподібної форми [31–33].

Теоретичні підходи, які використовуються для опису плинів в пористих середовищах, переважно засновані на методі рівнянь Орнштейна-Церніке [14, 34–36] і методі теорії функціоналу густини [37, 38]. У даній роботі ми розглядаємо плини, адсорбовані в пористі матеріали з невпорядкованою структурою, в якій пори формуються випадково розподіленими твердими частинками. У цих матеріалах форма та розміри пор недостатньо чітко визначені, вони не є ізольовані, а утворюють мережу з дуже складною топологією. Системи такого типу не можуть бути описані єдиною моделлю пор, таким чином, в теоретичних підходах, а також у комп'ютерному моделюванні слід враховувати всю різноманітність статистично вірогідних конфігурацій пор.

Протягом останніх трьох десятиліть багато теоретичних зусиль було присвячено вивченню плинів у випадкових пористих середовищах в рамках статистикомеханічних методів, починаючи з першопрохідців Маддена та Ґландта [14]. У цій роботі пористе середовище представлене у вигляді замороженої конфігурації випадково розподілених твердих сферичних частинок, що утворюють так звану матрицю [14]. Специфіка опису плину в таких пористих середовищах пов'язана з подвійним усередненням: перше середнє значення приймається для всіх конфігурацій плину, а інше середнє відповідає за всі можливі реалізації матриці. Відповідно, усереднення по рівноважних конфігураціях плину при фіксованих конфігураціях матричних частинок дає змогу розрахувати статистичну суму плину в зовнішньому полі матриці. Логарифм цієї статистичної суми відповідає вільній енергії плину в зовнішньому полі матриці:

$$\beta F(q^{N_0}) = -\ln\left[\int \exp\left(-\beta H_{11}(r^{N_1}) - \beta H_{01}(r^{N_1, q^{N_0}})\right) dr^{N_1}\right],\tag{1.1}$$

де $\beta = 1/k_{\rm B}T$, k — стала Больцмана, T — температура, q^{N_0} — конфігурація N_0 частинок матриці, r^{N_1} — конфігурація N_1 частинок плину, $H_{11}(r^{N_1})$ — гамільтоніан N_1 частинок плину, $H_{01}(r^{N_1,q^{N_0}})$ — гамільтоніан взаємодії між частинками плину і частинками матриці. Усереднення вільної енергії плину $F(q^{N_0})$ при фіксованій конфігурації матричних частинок по розподілу матричних частинок

$$\beta F = \beta \int F(q^{N_0}) e^{-\beta H_{00}(q^{N_0})} dq^{N_0}$$
(1.2)

приводить до вільної енергії плину в невпорядкованій пористій матриці, $e^{-\beta H_{00}(q^{N_0})}$ — функція розподілу матричних частинок. Переважно такі розрахунки базуються на так званому реплічному підході, в основі якого лежить використання рівності

$$\ln Z = \lim_{s \to 0} \frac{Z^s - 1}{s}.$$
 (1.3)

В результаті, опис плину у випадковому пористому середовищі і зводиться до розгляду як (s + 1)- компонентної суміші матриці та *s* реплікованих копій рідини, які не взаємодіють одна з одною. В кінцевому підсумку, слід взяти межу $s \longrightarrow 0$. Використання реплічного трюку дало змогу сформулювати теорію реплічних інтегральних рівнянь Орнштейна-Церніке (ROZ) [34]. Статистико-механічний підхід рідкого стану було застосовано для опису різних моделей плину, обмеженого невпорядкованим пористим середовищем [39, 40], включаючи хімічно реагуючі плини, адсорбовані в пористих середовищах [41, 42].

Основна проблема реплічного підходу пов'язана з сильною неадитивністю взаємодій, оскільки частинки з різних реплічних копій плину не взаємодіють між собою. Внаслідок цього на цьому шляху не було отримано жодних аналітичних результатів навіть для найпростішої нетривіальної неграткової моделі, такої як модель твердих сфер у твердосферній матриці, яка могла би слугувати доброю системою відліку при описі плинів у пористих середовищах аналогічно, як модель твердих сфер відіграє роль системи відліку при описі плинів у випадку відсутності пористого середовища [43].

1.2. Розвиток теорії масштабної частинки для опису властивостей плинів в невпорядкованих пористих середовищах

Перші досить точні аналітичні результати для плину твердих сферичних частинок (HS) в твердосферній матриці (HS matrix) та в матриці, тверді сфери якої перекриваються (OHS matrix — overlapping HS matrix) були отримані зовсім недавно [15, 44, 45], розширивши класичну теорію масштабної частинки (SPT) [46– 48]. Підхід SPT ґрунтується на введенні в систему додаткової частинки змінних розмірів і комбінації точного розрахунку надлишкового хімічного потенціалу для безмежно малої масштабної частинки в HS-плині та термодинамічного розгляду безмежно великої масштабної частинки скінченного розміру.

Слідуючи роботам [15, 49], представимо основні ідеї методу SPT на прикладі моделі твердих сфер. Оригінальність підходу, викладеного в роботах [15, 49] полягає в прямому розрахунку хімічного потенціалу масштабної частинки, як роботи, яку слід виконати, аби ввести її в систему твердих сфер. Для достатньо малої масштабної частинки ($R_s \ll R_1$) неідеальна частина хімічного потенціалу

$$\beta \mu_s^{\text{ex}} = -\ln\left[1 - \eta_1 \left(1 + \frac{R_s^3}{R_1}\right)\right],$$
(1.4)

де $\eta_1 = \frac{1}{6} \pi \frac{N_1}{\rho_1} \sigma_{11}^3$ — упаковка системи твердих сфер з густиною $\rho_1 = N_1/V$ і розмірами $\sigma_{11} = 2R_1, R_s$ — радіус масштабної частинки. Для достатньо великої масштабної частинки з радіусом $R_s \gg R_1$

$$\beta \mu_s^{\text{ex}} = \beta W_s(R_s) + \beta \frac{P}{v_s},\tag{1.5}$$

де P — тиск плину, $v_s = \frac{4}{3}\pi R_s^3$ — об'єм масштабної частинки, W_s — поверхневий внесок, який може бути представлений у вигляді розкладу

$$W_s(R_s) = W_0 + W_1 R_s + \frac{1}{2} W_2 R_s^2.$$
(1.6)

Коефіцієнти цього розкладу знаходяться з неперервності виразів (1.4) і (1.5) при $R_s = 0$. В результаті

$$\beta W_0 = -\ln(1-\eta_1), \quad \beta W_1 = \frac{3\eta_1}{1-\eta_1}\frac{1}{R_1},$$

$$\beta W_2 = \left[\frac{6\eta_1}{1-\eta_1} + \frac{9\eta_1^2}{(1-\eta_1)^2}\right] \frac{1}{R_1^2}.$$
(1.7)

Дальше, покладаючи $R_s = R_1$ у виразі (1.5), отримаємо співвідношення між хімічним потенціалом μ_1^{ex} і тиском *P*. Користуючись співвідношенням Гіббса-Дюгема,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_1}\right)_T = \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right)_T \tag{1.8}$$

отримаємо фінальні вирази для хімічного потенціалу і тиску моделі твердих сфер

$$\beta \mu_1^{\text{ex}} = -\ln(1-\eta_1) + \frac{7\eta_1}{1-\eta_1} + \frac{15\eta_1^2}{2(1-\eta_1)^2} + \frac{6\eta_1^3}{(1-\eta_1)^3},$$
(1.9)

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \frac{1}{1 - \eta_1} + \frac{3\eta_1}{(1 - \eta_1)^2} + \frac{3\eta_1^2}{(1 - \eta_1)^3},\tag{1.10}$$

які повністю співпадають з аналогічними виразами, отриманими в наближенні Перкуса-Євіка [43].

Точний результат для безмежно малої масштабної частинки в HS-плині, обмеженого випадковою матрицею, був отриманий в роботі [15]. Однак підхід, запропонований у [15] та названий як SPT1, містить неузгодженість, яка з'являється, коли розмір матричних частинок значно більший за розмір частинок рідини. Ця неузгодженість була усунена в роботі [45] в рамках нового підходу під назвою SPT2. Пізніше підхід SPT2 був узагальнений для опису плину твердих сферичних частинок в невпорядкованих пористих середовищах для одно- та двовимірних випадків [49], для опису плинів твердих опуклих частинок [50] та для опису *n*-компонентної суміші твердих сфер [51] в невпорядкованій пористій матриці.

Вирази, отримані в підході SPT2, включають два типи пористості матриці. Один з них визначається чистою геометрією пористого середовища (geometrical porosity — геометрична пористість $\phi_0 = \phi(\eta_0, R_s = 0)$, що характеризує вільний об'єм для плину), а другий тип пористості визначається хімічним потенціал плину в границі безмежного розведення (probe particle porosity — пробна пористість частинок $\phi = \phi(\eta_0, R_s = 1) = \exp(-\beta \mu_1^0)$, що визначається надлишковим хімічним потенціалом плину в порожній матриці і, на відміну від ϕ_0 залежить від природи плину).

Було показано, що SPT2 добре узгоджується з даними комп'ютерного моделювання при низьких густинах плину, тоді як при середніх та високих густинах можна спостерігається істотна різниця. Ця різниця стає особливо важливою, коли упаковка частинок плину η досягає значень, близьких до значень пробної пористості частинок ϕ , оскільки отримані вирази мають розбіжність при $\eta \longrightarrow \phi$. З метою вдосконалення опису, на основі підходу SPT2, запропоновано ряд наближень SPT2a, SPT2b, SPT2c та SPT2d [45], де вводиться заміна ϕ на ϕ_0 при виведенні аналітичних виразів для термодинамічних властивостей HS-плину у матрицях HS та OHS. Серед цих наближень лише SPT2а не має розбіжності при $\eta = \phi$. Однак виявлено, що це наближення недооцінює хімічний потенціал HS-плину в матриці навіть при досить низьких густинах. Інші наближення покращують опис, але при більш високих густинах плину вони призводять до завищення хімічного потенціалу через розбіжність при $\eta = \phi$, як у вихідному наближенні SPT2. Тим не менш, до цього моменту наближення SPT2b обрано як найкраще, оскільки воно дало результати, найбільш близькі до даних комп'ютерного моделювання. Виявлено, що наближення SPT2b здатне відтворювати результати комп'ютерного моделювання з хорошою точністю при низьких і середніх густинах плину в широкому діапазоні параметрів матриці. З іншого боку, проблема розбіжності при $\eta = \phi$ все ще залишилася.

Слід зазначити, що розбіжність у наближенні SPT2b пов'язана лише з логарифмічним членом $\ln(1 - \eta/\phi)$, який з'являється і у випадках одно- і двовимірної систем [49]. Для того, щоб уникнути розбіжності у логарифмі, плин, обмежений невпорядкованою пористою матрицею, розглядався в меншій просторовій розмірності, а саме вивчався одновимірний випадок [52]. На прикладі одновимірного плину твердих стержнів у невпорядкованій пористій матриці логарифмічний член був модифікований таким чином, щоб опустити розбіжність $\eta = \phi$. В результаті, були отримані три нові наближення SPT2b — SPT2b1, SPT2b2 та SPT2b3. В останніх двох варіантах введено новий тип параметра пористості ϕ^* , що відповідає максимальному значенню упаковки плину твердих сфер в невпорядкованій пористій матриці твердих сфер. Цей параметр пористості має чітке фізичне значення, оскільки він визначає максимальну адсорбційну здатність матриці для даного плину, а оскільки матриця заморожена, пористість ϕ^* має бути меншою за пористість ϕ_0 .

Завдяки структурі виразів, отриманих у наближеннях SPT2b2 та SPT2b3, розбіжність з'являється при $\eta = \phi^*$, але в SPT2b1 вона спостерігається при $\eta = \phi_0$. Оскільки $\phi \leqslant \phi^* \leqslant \phi_0$ то розбіжність $\eta = \phi^*$ знаходиться в правильному діапазоні густин. Однак деякі розбіжності між теорією і даними комп'ютерного моделювання ще спостерігалися [52]. Це було виявлено після застосування цієї концепції до випадку тривимірної системи. Незважаючи на більш відповідне фізичне обгрунтування наближень SPT2b2 та SPT2b3, загалом, наближення SPT2b1 виявилося кращим за останні. Таким чином, SPT2b1 застосовувався протягом останніх років як найуспішніший [9–11, 52–56], тоді як SPT2b2 та SPT2b3 потребували вдосконалення. Наближення SPT2b1 має неправильну асимптотику для систем з високо щільною упаковкою, для яких розбіжність з'являтися при $\phi^* \leq \phi_0$. Наближення SPT2b2 та SPT2b3 були переглянуті і запропоновано нові наближення SPT2b2* та SPT2b3*, які отримано з розкладу в ряд Тейлора логарифмічного члена навколо $(\phi - \phi^*)$ [57]. Порівняння з результатами комп'ютерного моделювання Монте-Карло у великому канонічному ансамблі (GCMC simulations) показало, що наближення SPT2b3* забезпечує дуже хороший опис хімічного потенціалу плину, обмеженого невпорядкованим пористим середовищем, і що це наближення є кращим за попередні наближення. Це розширює застосовність підходу SPT2 і наближення SPT2b3* до дослідження дуже густих (щільних) плинів, поміщених в невпорядковані пористі матриці.

Особливістю теорії SPT є можливість її узагальнення на опис властивостей плинів несферичних твердих опуклих тіл в об'ємі [58–60] та в пористому середовищі [61]. Теорію SPT також можна застосувати до опису нематичного впорядкування у плинах твердих опуклих тіл (HCB) [60, 62, 63]. Нещодавно теорія SPT була застосована для опису HCB-плинів, обмежених невпорядкованою матрицею [50].

Узагальнення теорії SPT для опису просторово обмеженого HCB-плину в невпорядкованому пористому середовищі з використанням двох параметрів масштабування було представлено в роботі [61].

Хоча теорія SPT застосовна до випадку взаємодії між молекулами з потенціалом твердого кору, вона може бути використана для опису системи відліку в межах теорії збурень для вивчення різних складних систем із притягальними, відштовхувальними та асоціативними взаємодіями [54, 55].

1.3. Іонні плини та їх властивості

Прогнозування фазової рівноваги в іонних системах, обмежених невпорядкованими пористими середовищами є однією з найважливіших проблем фізичної хімії та хімічної інженерії. Прикладми іонних плинів є розчини електролітів, поліелектролітів, розплави солей. Протягом останніх тридцяти років значна увага приділяється новому класу онних плинів, так званим іонним рідинам, які є рідинами при кімнатних температурах, навіть при відсутності розчинника. Це є органічні іонні рідини, в яких принаймні один з іонів, переважно катіон, є органічного походження. Іонні рідини володіють цілим рядом унікальних особливостей. Серед них висока термічна та хімічна стійкість, незначна леткість, висока іонна провідність, добрі електролітичні та сольватаційні особливості. Завдяки широким екологічним можливостям ці рідини відомі також як зелені рідини [64]. Іонні плини, поміщені в невпорядковані пористі середовища належать до нового класу матеріалу, який застосувується у виробництві датчиків, акумуляторів, паливних елементів, суперконденсаторів, сонячних батарей, світловипромінювальних пристроїв [65]. Цей вид матеріалу належить до іоногелів, які характеризуються високою питомою площею поверхні розділення "тверде тіло — рідина" на контакті з поверхнею пор, яка може сильно впливати на фізичні та фізико-хімічні властивості. Незважаючи на велике практичне значення іоногелевих матеріалів, ефекти впливу конфайнменту (просторового обмеження) на фазову поведінку іонного плину детально не вивчено. Дотепер немає теорії, яка добре описує фазову пове-
дінку іонних плинів, обмежених невпорядкованим пористим середовищем навіть у найпростіших моделях. Натомість, фазові переходи та критичність іонних плинів в об'ємі інтенсивно вивчалися протягом кількох минулих десятиліть. Значний внесок у розуміння особливостей фазових переходів в іонних рідинах здійснили такі відомі теоретики, як Стелл [1], Фішер [66] та інші. Фазові переходи в іонних плинах вивчалися як експериментально, так і з використанням теоретичних та комп'ютерних методів моделювання [2, 3, 67].

Особлива увага присвячена так званим кулонівським системам, у яких фазове розділення відбувається, передусім, завдяки кулонівськими взаємодіям [68]. Для простого опису таких систем, використовується обмежена примітивна модель (RPM — restricted primitive model), яка представлена однаковою кількістю однакових за розмірами та протилежно заряджених твердих сфер, поміщених у безструктурний діелектричний континуум. При низьких температурах і малих густинах в моделі RPM спостерігається фазовий перехід "пара — рідина" [1, 4–6].

Фазова поведінка "пара — рідина" в симетричній іонній моделі, обмеженій незарядженими порами, наприклад, щілиноподібної або циліндричної форми була досліджена чисельно за допомогою теорії функціоналу густини [31–33] в рамках варіаційного теоретико-польового підходу [69].

З іншої сторони, такі плини як іонні рідини — це розплавлені органічні солі, які, зазвичай, є характеризується значною розмірною асиметрією між катіонами і аніонами. Модель, яка найчастіше використовується для іонних рідин, це двокомпонентна примітивна модель (PM), яка представлена електронейтральною сумішшю заряджених твердих сфер (HS), поміщеною в безструктурний діелектричний континуум. Результати комп'ютерного моделювання для цієї моделі показали, що асиметрія за розмірами і за зарядом сильно впливає на критичні параметри, тобто відповідним чином нормалізована критична температура знижується з розмірною і зарядовою асиметрією, тоді як критична густина збільшується зі збільшенням асиметрії заряду, але зменшується зі збільшенням асиметрії розмірів [70–75].

Дослідження фазової поведінки іонних плинів, поміщених в непорядковане

пористе середовище, де розглядається проблема впливу просторового обмеження на фазові діаграми "пара — рідина" представлено в роботах [7, 9–11]. Для цього розглядаються два теоретичні підходи: підхід, що базується на концепції іонної асоціації [76, 77] та підхід, який заснований на методі колективних змінних (CV method – collective variable method) [43, 78–80]. В обох підходах використовується концепція системи відліку, яка представлена двокомпонентним плином твердих сфер (HS), що адсорбований у пористій матриці твердих сфер (HS). Аналітичний опис термодинаміки такої системи відліку можна отримати, застосовуючи узагальнення теорії масштабної частинки (SPT — scaled particle theory) [15, 45, 51– 54, 57].

Оригінальна теорія Дебая-Гюккеля і середньосферичне наближення (MSA) не здатні передбачити тенденції, які спостерігаються при комп'ютерному моделюванні [81, 82]. Причому обидві теорії передбачають відсутність залежності від асиметрії заряду у випадку однакових за розмірами іонних частинок. Теоретичний опис впливу ефектів асиметрії на фазову поведінку "пара — рідина" здійснено в рамках асоціативного підходу у роботах [83, 84] та в рамках методу колективних змінних (CV) в об'ємному випадку [85–89] та в невпорядкованому пористому середовищі [7]. Теорія дозволяє враховувати ефекти вищих порядків кореляцій між іонами і, як результат, отримати на аналітичній основі тенденції критичних параметрів із асиметрією зарядів та розмірів, які якісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання.

Фазова рівновага "рідина — рідина" в розчинах електролітів і органічних іонних рідинах (room temperature ionic liquids) є однією з найважливіших проблем фізичної хімії та хімічної інженерії. Згідно теорії, в якій застосовується модель RPM, критичні точки фазової рівноваги "рідина — рідина" органічних іонних рідин у неполярних розчинниках знаходяться при низьких температурах та малих концентраціях [90–93]. Однак, систематичні відхилення зведеної критичної температури з діелектричною постійною розчинника вказують на обмеження аналогії фазового переходу "рідина — рідина" в іонних розчинах, порівняно з переходом "пара — рідина" у цій же моделі RPM [3, 92, 93]. У найпростішій моделі, яка враховує розчинник, іони представлені зарядженими твердими сферами, в той час як молекули розчинника — нейтральні тверді сфери.

Фазову поведінку іонної моделі, у якій чітко враховано присутність розчинника, досліджено у роботі [18]. Тут використано модель суміші RPM та нейтральних сфер розчинника (суміш RPM-HS). У роботі застосовано два теоретичних підходи: метод колективних змінних (CV) [80, 94] та асоціативне середньосферичне наближення (AMSA), в якому використовується концепція асоціації іонів [76, 95, 96]. Для суміші RPM-HS теорія AMSA зводиться до теорії MSA, коли нехтуються взаємодії між іонами. Потенціали взаємодії між двома частинками розчинника та між іоном і частинкою розчинника, додатково до відштовхування твердого кору, включають короткосяжне притягання або відштовхування.

1.4. Застосування методів середньосферичного наближення та асоціативного середньосферичного наближення для опису властивостей іонних плинів

Статистико-механічний опис розчинів електролітів вперше був запропонований понад дев'яносто років тому в рамках теорії Дебая-Гюккеля (DH) [97]. У цій теорії була введена найпростіша модель розчинів електролітів RPM. В рамках теорії Дебая-Хюккеля була сформульовна ідея іонного екранування. Однак ця ідея і відповідні результати були отримані для плину точкових іонів. Спроби врахування розмірів іона були недостатньо послідовними. Більш послідовний опис іонних систем з урахуванням розмірів іонів був запропонований в рамках середньосферичного наближення (MSA — mean spherical approximation) [98–101]. MSA зводиться до розв'язку рівняння Орнштейна-Церніке, яке зв'язує рапну та пряму кореляційні функції моделі з відповідними умовами замикання. Перша з них є точною умовою і враховує, що в області твердого кору бінарні функції розподілу рівні нулю. Друга умова є, власне, наближенням і враховує, що прямі кореляційні функції за межами твердого кору співпадають з потенціалом міжіонної взаємодії, що є коректно тільки асимптотично на великих міжіонних відстанях. В результаті аналітичного розв'язку MSA для RPM моделі було введено новий параметр екранування

$$2\Gamma\sigma_1 = \sqrt{1 + 2\kappa\sigma_1} - 1, \qquad (1.11)$$

що є узагальненням параметру Дебая-Гюккеля κ , як параметру екранування для точкових іонів.

І підхід MSA, і теорія DH є лінійними теоріями (за зарядом). Поняття іонної асоціації було введено для включення нелінійних ефектів в теорії. Вперше це поняття було введено Б'єррумом [102] з метою вдосконалення теорії DH. Відповідно до концепції іонної асоціації, розглядається розчин електроліту як суміш вільних іонів та іонних кластерів [103] (зазвичай іонні пари, але іноді тримери, тетрамери та більші кластери) які, як передбачається, беруть участь у хімічній рівновазі згідно до закону діючих мас (MAL — mass action law). Оскільки в теорії DH іони трактуються як точкові частинки, точкові іонні пари не роблять електростатичного внеску у термодинамічні властивості в оригінальному підході Б'єррума. Таким чином, теорія DH була модифікована шляхом виправлення іонної концентрації в електростатичному внеску з використанням концентрації вільних іонів, отриманих з MAL.

Поєднання підходу Б'єррума і теорії MSA, так званий підхід MSA-MAL, правильний лише в режимі слабкої асоціації, коли електростатичним внеском від іонних кластерів можна знехтувати [103, 104]. Удосконалення теорії MSA з включенням іонної асоціації розглянуто в асоціативному середньосферичному наближенні (AMSA — associative mean spherical approximation) [76], яке базується на сучасній теорії асоціації рідин [77, 105–107]. AMSA є по суті узагальненням MSA на випадок наявності іонної асоціації, яка регулюється законом діючих мас MAL, що приводить до наступного співвідношення для ступеня дисоціації α :

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \rho_i K_0 \frac{y_{\pm}^2}{y_0},$$
(1.12)

де $\rho_i = \rho_1/2$, ρ_1 — повне число іонів, K_0 — рівноважна константа іонної асоціації, y_{\pm} — середній коефіцієнт активності вільних іонів, y_0 — коефіцієнт активності іонних пар. В результаті аналітичного розв'язку AMSA для RPM моделі було отримано новий параметр екранування $2\Gamma_{\rm B}\sigma_1$, що визначається з рівняння

$$4(\Gamma_{\rm B}\sigma_1)^2(1+\Gamma_{\rm B}\sigma_1)^2 = \kappa^2 \sigma_1^2 \frac{\alpha+\Gamma_{\rm B}\sigma_1}{1+\Gamma_{\rm B}\sigma_1}$$
(1.13)

і є узагальненням параметру 2Г, як параметру екранування іонів за відсутності міжіонної асоціації.

Отримані аналітичні результати в рамках AMSA успішно застосовано до опису термодинамічних та транспортних властивостей різних неводних розчинів електролітів [104, 108, 109]. Підхід AMSA також був узагальнений для вивчення впливу асоціації у високоасиметричних іонних плинах [110, 111].

Підхід AMSA застосовується до опису фазового співіснування "пара — рідина" в іонних плинах. В AMSA внесок іонної пари трактується так само, як і внесок від вільних іонів. Це питання було вивчено в роботах [112, 113] з використанням так званої простої інтерполяційної схеми (SIS — simple interpolation scheme), яка була запроваджена Стеллом та Жоу [114]. Показано, що збільшення константи асоціації призводить до зниження критичної температури і до збільшення критичної густини, а також до кращого узгодження з результатами комп'ютерного моделювання. Зокрема, дуже хороші результати були отримані, коли протилежно заряджені частинки були повністю спарені (заряджена система жорсткої гантелі (CHD – charged hard dumbbell system)). Дослідження фазового співіснування "пара — рідина" в RPM моделі у при повній димеризації з використанням AMSA було проведено в роботах [113, 115]. Теорію AMSA було узагальнено для опису фазового співіснування "пара — рідина" іонних плинів у пористому середовищі в роботах [9, 10], для опису фазового співіснування "рідина — рідина" іонних плинів з явним врахуванням твердосферного розчинника [18], з явним врахуванням анізотропного розчинника в об'ємі [116] і в невпорядкованому пористому середовищі [117].

1.5. Анізотропні плини та їх властивості

Оскільки в розглядуваній нами моделі іонного плину з явним врахуванням розчинника молекули розчинника мають несферичну форму, що може приводити до анізотропних особливостей, завершуючи цей оглядовий розділ, зупинимось коротко на деяких властивостях анізотропних плинів і можливих методах їх опису.

Найбільш загальною рисою анізотропних плинів є можливість виникнення далекосяжного орієнтаційного порядку у розташуванні анізотропних молекул. Анізотропність молекул за формою – важлива умова існування рідкокристалічної фази.

З часів першого спостереження Планером рідких кристалів більш 150 років тому і відкриття Рейнітцером наприкінці XIX ст., рідкі кристали становлять значний інтерес через унікальні термодинамічні, структурні і оптичні властивості. На сьогодні, окрім відомих прикладів мильних розчинів і поверхнево-активних речовин (які зменшують поверхневий натяг — поверхневу енергію між двома фазами), ліотропний рідкокристалічний порядок розповсюджений у природі: фазова поведінка, яка спостерігається в ДНК, жорсткі полімери — полісахариди, целюлоза, білкові волокна, паличкоподібні віруси — віруси тютюнової мозаїки.

Рідкі кристали моделюються несферичними частинками у формі стержнів, дисків, сфероциліндрів, еліпсоїдів, жорстких ланцюгових молекул. Рідкий кристал — це стан речовини, в якому спостерігаються проміжні фази між рідким станом і кристалом. Завдяки анізотпропності молекул, у плині можна спостерігати їхнє орієнтаційне впорядкування, а, відповідно, утворення нематичної фази, що супроводжується ізотропно-нематичним фазовим переходом (І-N). Вперше І-N перехід був пояснений Онзаґером 70 років тому [118]: результат конкуренції між орієнтаційною ентропією, яка сприяє невпорядкованій фазі і ефекту ентропії, пов'язаному із залежним від орієнтації сфероциліндричної частинки виключеним об'ємом, який сприяє порядку. Появу нематичної фази можна регулювати концентрацією розчиненої речовини (або густиною анізотропних частинок). В ізотропній рідкій фазі молекули невпорядковані як орієнтаційно, так і просторово. В нематичній фазі молекули орієнтаційно впорядковуються вздовж певного напрямку (директора). Смектична фаза також орієнтаційно впорядкована, але характеризується додатковим ступенем просторового впорядкування і молекули впорядковуються переважно шарами. У холестеричній фазі, на відміну від нематичної, директор представлений періодичним поворотом вздовж перпендикулярної гвинтової осі. У твердій фазі молекули мають далекосяжне просторове та орієнтаційне впорядкування. Для теоретичного опису рідких кристалів є три основні теорії: теорія Онзаґера [118], Цванціга (спрощена модель Онзаґера) і теорія Майєра-Заупе.

Однією з найпростіших моделей, які широко використовують для опису ізотропно-нематичного фазового переходу в рідких кристалах є плин твердих сфероциліндрів [119, 120]. Теорію Онзаґера можна розглядати як теорію функціоналу густини, в якій розклад вільної енергії в області малих густин можна обрізати на рівні другого віріального коефіцієнту. Стан рівноваги визначається функціональною похідною від вільної енергії відносно орієнтаційної функції розподілу. Показано, що таке трактування є точним в границі нескінченно тонких стержнів, коли $L \longrightarrow \infty$ і $D \longrightarrow 0$, а $L^2 D - \phi$ іксоване, де L і D -відповідно довжина і діаметр сфероцидіндрів [118]. Показано, що крім ізотропно-нематичного переходу, теорія Онзаґера описує нематично-смектичний фазовий перехід в плині твердих сфероциліндрів, який з'являється при більш високих значеннях густин [121]. Ефективний наближений метод врахування внесків вищих порядків, якими знехтувано в теорії Онзаґера, розглядається в рамках теорії масштабної частинки (SPT) [60, 62, 63, 122]. Альтернативним способом удосконалення теорії Онзаґера є наближення Парсонса-Лі (PL) [123, 124], що базується на відображенні властивостей плину твердих сфероциліндрів відповідно моделі твердих сфер. Опис плину твердих сфероциліндрів у випадковому пористому середовищі досліджено в рамках узагальненої теорії SPT в роботах [50, 61]. Впродовж останніх десятиліть підходи, розроблені для опису плину твердих сфероциліндрів, були узагальнені для опису сумішей твердих анізотропних частинок. В таких системах спостерігалися нові фази, а їх властивості були багатшими та більш складними, порівняно з однокомпопентним випадком [4, 15–25]. Найпростішим прикладом таких багатокомпонентних систем твердих анізотропних частинок є бінарна суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів, для опису якої запропоновані декілька підходів. Серед них теорія Онзаґера [125, 126] та підхід Парсонса-Лі [127–129] в одноплинних та багатоплинних наближеннях для суміші твердих сфер, теорія SPT [130, 131] та методи комп'ютерного моделювання [127–129, 132, 133].

Суміш твердих сфер та свердих сфероциліндрів (HS-HSC суміш) — це проста модель бінарної суміші сферичних колоїдів та макромолекулярних паличкоподібних нематогенів. В роботі [133] показано, що властивості суміші HS-HSC залежать від балансу між ентропійними внесками різного характеру. При низьких густинах обидві компоненти змішані в ізотропній фазі. При більш високих густинах компонента HSC формує нематичну фазу, і завдяки тонкому балансу між ентропійними внесками різних компонент, коли частинки HSC і HS починають перерозподілятися між нематичною та ізотропною фазами, має місце явище, коли спостерігається тенденція до розшарування на дві фази: збагачену HS частинками і збагачену HSC частинками [132, 133].

Вплив орієнтаційного впорядкування на властивості іонних плинів досліджено у роботі [134], з явним врахуванням анізотропного розчинника [116], і з явним врахуванням анізотропного розчинника в невпорядкованому пористому середовищі [117].

РОЗДІЛ 2

ІЗОТРОПНО-НЕМАТИЧНИЙ ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД І РОЗШАРУВАННЯ В БІНАРНИХ СУМІШАХ ТВЕРДИХ СФЕР І ТВЕРДИХ СФЕРОЦИЛІНДРІВ, ОБМЕЖЕНИХ НЕВПОРЯДКОВАНИМ ПОРИСТИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

2.1. Бінарна суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів в об'ємі: теорія масштабної частинки

Для опису термодинамічних властивостей суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів розвинуто теорію масштабної частинки. Отримано аналітичні вирази для вільної енергії, тиску та хімічних потенціалів. Мінімізацією вільної енергії сформульовано нелінійне інтегральне рівняння для орієнтаційної унарної функції розподілу. З біфуркаційного аналізу цього рівняння досліджено ізотропнонематичний фазовий перехід в даній суміші. Показано, що при збільшенні концентрації твердих сфер загальний коефіцієнт упаковки суміші на границях фаз злегка зростає. Представлено порівняння отриманих результатів з даними комп'ютерного моделювання.

2.1.1. Вступ

Плин твердих сфероциліндрів є однією з найпростіших моделей, які широко використовують для опису ізотропно-нематичного фазового переходу в рідких

кристалах [119, 120]. Перше дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в плині твердих сфероцилінрів провів Онзаґер близько семидесяти років тому [118]. Теорію Онзаґера можна розглядати як теорію функціоналу густини, в якій розклад вільної енергії в області малих густин можна обрізати на рівні другого віріального коефіцієнту. Стан рівноваги визначається функціональною похідною від вільної енергії відносно орієнтаційної функції розподілу. Показано, що таке трактування є точним в границі нескінченно тонких стержнів, коли $L \longrightarrow \infty$ і $D \longrightarrow 0$, а $L^2 D$ — фіксоване, де L і D — відповідно довжина і діаметр сфероцидіндрів. Показано, що окім ізотропно-нематичного переходу, теорія Онзаґера описує нематично-смектичний фазовий перехід в плині твердих сфероциліндрів, який з'являється при більш високих значеннях густин [121]. Застосування теорії масштабної частинки (SPT) [60, 62, 63, 122] передбачає ефективний наближений метод врахування внесків вищих порядків, якими знехтувано в теорії Онзаґера. Альтернативним способом удосконалення теорії Онзаґера є наближення Парсонса-Лі (PL) [123, 124, 135], що базується на відображенні властивостей плину твердих сфероциліндрів відповідно моделі твердих сфер. Теорія SPT узагальнена також для опису плину твердих сфероциліндрів у випадковому пористому середовищі [50, 61]. Впродовж останніх десятиліть підходи, розроблені для опису плину твердих сфероциліндрів, були узагальнені для опису сумішей твердих анізотропних частинок. У таких системах спостерігалися нові фази, а їх властивості були багатшими та більш складними, порівняно з однокомпопентним випадком [121, 125–129, 132, 133, 136–139]. Найпростішим прикладом таких багатокомпонентних систем твердих анізотропних частинок є бінарна суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів, для опису якої запропоновані декілька підходів. Серед них теорія Онзаґера [125, 126, 135, 140] та підхід Парсонса-Лі [127– 129] в одноплинних та багатоплинних наближеннях для суміші твердих сфер та комп'ютерного моделювання [127-129, 132, 133]. У даній роботі ми представляємо розвинення теорії масштабної частинки для опису бінарної суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів. Отримані вирази для хімічних потенціалів твердосферичної та твердосфероциліндричної компонент. Мінімізацією вільної енергії отримано нелінійне інтегральне рівняння для орієнтаційної функції розподілу. З біфуркаційного аналізу цього інтегрального рівняння аналізується та обговорюється ізотропно-нематична фазова діаграма бінарної суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів. Результати представленого підходу порівнюються чисельно з даними комп'ютерного моделювання.

2.1.2. Узагальнення методу масштабної частинки

Ми розглядаємо двокомпонентний плин твердих випуклих тіл, а саме – плин твердих сфер (HS) та твердих сфероциліндрів (HSC). Щоб охарактеризувати ці частинки, ми використовуємо три функціонали: об'єм V, площу поверхні S і середню кривизну r, взяту з множником $1/4\pi$. Для твердих сфер радіуса R_1 ці функціонали мають вигляд

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3$$
, $S_1 = 4\pi R_1^2$, $r_1 = R_1$ (2.1)

для твердих сфероциліндрів радіус
а \mathbb{R}_2 і довжини \mathbb{L}_2

$$V_2 = \pi R_2^2 L_2 + \frac{4}{3} \pi R_2^3 , \quad S_2 = 2\pi R_2 L_2 + 4\pi R_2^2 , \quad r_2 = \frac{1}{4} L_2 + R_2.$$
 (2.2)

Основною ідеєю наближення SPT є внесення в систему додаткової частинки змінних розмірів, так званої масштабної частинки. Додаючи сферичну масштабну частинку в наш плин, ми вводимо масштабний параметр λ_s , внаслідок чого об'єм V_{1s} , площа поверхні S_{1s} і середня кривизна r_{1s} змінюються наступним чином

$$V_{1s} = \lambda_s^3 V_1 , \quad S_{1s} = \lambda_s^2 S_1 , \quad r_{1s} = \lambda_s r_1.$$
 (2.3)

Коли ми вносимо в систему додаткову сфероциліндричну частинку масштабного радіуса R_{2s} і масштабної довжини L_{2s} , крім масштабного параметра λ_s , ми вводимо ще один масштабний параметр α_s так, що масштабний радіус R_{2s} і масштабна довжина L_{2s} визначаються виразами [60, 62]

$$R_{2s} = \lambda_s R_2 , \quad L_{2s} = \alpha_s L_2.$$
 (2.4)

В результаті, об'єм V_{2s} , площа поверхні S_{2s} і середня кривизна r_{2s} будуть рівними таким співвідношенням

$$V_{2s} = \pi R_2^2 L_2 \alpha_s \lambda_s^2 , \quad S_{2s} = 2\pi R_2 L_2 \alpha_s \lambda_s + 4\pi R_2^2 \lambda_s^2 , \quad r_{2s} = \frac{1}{4} L_2 \alpha_s + R_2 \lambda_s. \quad (2.5)$$

Процес внесення масштабної частинки в плин твердих випуклих тіл є еквівалентний утворенню порожнини, яка є вільною від центрів будь-яких інших частинок плину. Ключовим моментом теорії масштабної частинки (SPT) є розгляд і знаходження надлишкового хімічного потенціалу масштабної частинки μ_s^{ex} [15, 44– 49], що дорівнює роботі, яку потрібно виконати, аби утворити відповідну порожнину. Для малих масштабних сферичних і сфероциліндричних частинок надлишкові хімічні потенціали можуть бути записані в наступній формі [45]:

$$\beta \mu_{1s}^{ex}(\lambda_s) = -\ln\left[1 - \eta_1 (1 + \lambda_s)^3 - \eta_2 \left(1 + \frac{r_{1s}S_2}{V_2} + \frac{r_2S_{1s}}{V_2} + \frac{V_{1s}}{V_2}\right)\right], \quad (2.6)$$

$$\beta \mu_{2s}^{ex}(\alpha_s, \lambda_s) = -\ln\left[1 - \eta_1 \left(1 + \frac{r_{2s}S_1}{V_1} + \frac{r_1S_{2s}}{V_1} + \frac{V_{2s}}{V_1}\right) - \eta_2 \left(1 + \frac{r_{2s}S_2}{V_2} + \frac{r_2S_{2s}}{V_2} + \frac{V_{2s}}{V_2}\right)\right],$$
(2.7)

де $\beta = 1/k_BT$, k_B — стала Больцмана, T — температура, $\eta_1 = \rho_1 V_1$ — коефіцієнт упаковки сферичних частинок плину, ρ_1 — густина сферичних частинок плину, V_1 — об'єм сферичної частинки; $\eta_2 = \rho_2 V_2$ — коефіцієнт упаковки сфероциліндричних частинок плину, ρ_2 — густина сфероциліндричних частинок плину, V_2 об'єм сфероциліндричної частинки. Слід зазначити, що вираз (2.7) записаний для ізотропного випадку.

Після підстановки виразів (2.1)–(2.50) у вирази (2.6)–(2.7) і узагальнення (2.7) на анізотропний випадок, хімічні потенціали сферичної та сфероциліндричної масштабних частинок можуть бути представлені в наступному вигляді

$$\beta \mu_{1s}^{ex}(\lambda_s) = -\ln\left[1 - \eta_1 (1 + \lambda_s)^3 - \eta_2 \left(1 + \frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s + \frac{1}{k_1^2} \frac{3(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s^2 + \frac{1}{k_1^3} \frac{2}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s^3\right)\right], \quad (2.8)$$

$$\beta \mu_{2s}^{ex}(\alpha_s, \lambda_s) = -\ln\left[1 - \eta_1 \left(\frac{3}{4}s_1\alpha_s \left(1 + k_1\lambda_s\right)^2 + \left(1 + k_1\lambda_s\right)^3\right) - \eta_2 \left(1 + \frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} \left[1 + (\gamma_2 - 1)\tau(f)\right]\alpha_s + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\lambda_s + \frac{6(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} \left[1 + \frac{1}{2}(\gamma_2 - 1)\tau(f)\right]\alpha_s\lambda_s + \frac{3(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1}\lambda_s^2 + \frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1}\alpha_s\lambda_s^2 + \frac{2}{3\gamma_2 - 1}\lambda_s^3\right],$$
(2.9)

де k_1 , s_1 and γ_2 дорівнюють

$$k_1 = \frac{R_2}{R_1}, \quad s_1 = \frac{L_2}{R_1}, \quad \gamma_2 = 1 + \frac{L_2}{2R_2},$$
 (2.10)

i

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \gamma(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2.$$
 (2.11)

Тут $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ 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, $f(\Omega)$ — унарна орієнтаційна функція розподілу, нормованатаким чином, що

$$\int f(\Omega)d\Omega = 1. \tag{2.12}$$

 $f(\Omega)$ визначається мінімізацією вільної енергії розглянутої суміші нижче.

Для великої масштабної частинки надлишковий хімічний потенціал дорівнює роботі, яку потрібно виконати, щоб утворити макроскопічну порожнину всередині плину, і визначається термодинамічним співвідношенням. Для сферичної масштабної частинки

$$\beta \mu_{1s}^{ex} = w(\lambda_s) + \beta P V_{1s}, \qquad (2.13)$$

де *P* — тиск плину і *V*_{1s} — об'єм масштабної сферичної частинки. Аналогічно, для масштабної сфероциліндричної частинки маємо

$$\beta \mu_{2s}^{ex} = w(\alpha_s, \lambda_s) + \beta P V_{2s}, \qquad (2.14)$$

де P and V_{2s} — відповідно тиск плину і об'єм масштабної сфероциліндричної частинки. Згідно анзацу [15, 44–49, 61] $w(\lambda_s)$ і $w(\alpha_s, \lambda_s)$ можуть бути записані у вигляді розкладів:

$$w(\lambda_s) = w_0 + w_1 \lambda_s + \frac{1}{2} w_2 \lambda_s^2, \qquad (2.15)$$

$$w(\alpha_s, \lambda_s) = w_{00} + w_{01}\alpha_s + w_{10}\lambda_s + w_{11}\alpha_s\lambda_s + \frac{1}{2}w_{20}\lambda_s^2.$$
 (2.16)

Ми можемо вивести коефіцієнти цих розкладів з неперервності μ_{1s}^{ex} , μ_{2s}^{ex} і їхніх відповідних похідних $\partial \mu_{1s}^{ex}/\partial \lambda_s$, $\partial^2 \mu_{1s}^{ex}/\partial \lambda_s^2$ при $\lambda_s = 0$ для сферичної частинки; $\partial \mu_{2s}^{ex}/\partial \alpha_s$, $\partial \mu_{2s}^{ex}/\partial \lambda_s$, $\partial^2 \mu_{2s}^{ex}/\partial \alpha_s \partial \lambda_s$, $\partial^2 \mu_{2s}^{ex}/\partial \lambda_s^2$ при $\alpha_s = \lambda_s = 0$ для сфероциліндричної частинки. Таким чином, для сферичної частинки отримаємо:

$$w_{0} = -\ln[1-\eta],$$

$$w_{1} = 3\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{1-\eta},$$

$$w_{2} = 6\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \frac{1}{k_{1}^{2}}\frac{6(\gamma_{2}+1)}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{1-\eta} + \frac{1}{(1-\eta)^{2}}\left(3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\eta_{2}\right)^{2},$$
(2.17)

де $\eta = \eta_1 + \eta_2$ — повний коефіцієнт упаковки розглянутої нами суміші. Для масштабної сфероциліндричної частинки знайдемо:

$$\begin{split} w_{00} &= -\ln[1-\eta], \\ w_{01} &= \frac{3}{4}s_{1}\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \left[\frac{3(\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1} + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{1-\eta}, \\ w_{10} &= 3k_{1}\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{1}-1}\frac{\eta_{2}}{1-\eta}, \\ w_{11} &= \frac{3}{2}k_{1}s_{1}\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \left[\frac{6(\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1} + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{1-\eta} \\ &+ \left(\frac{3}{4}s_{1}\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \left[\frac{3(\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1} + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{1-\eta}\right) \\ &\times \left(3k_{1}\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{1-\eta}\right), \\ w_{20} &= 6k_{1}^{2}\frac{\eta_{1}}{1-\eta} + \frac{6(\gamma_{2}+1)}{3\gamma_{1}-1}\frac{\eta_{2}}{1-\eta} + \frac{1}{(1-\eta)^{2}}\left(3k_{1}\eta_{1} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\eta_{2}\right)^{2}. \end{split}$$

Після підстановки $\lambda_s = 1$ у вираз (2.15) і $\alpha_s = \lambda_s = 1$ у (2.16) сферичні і сфероциліндричної масштабні частинки набувають таких самих розмірів, як і частинки суміші. Це дає нам можливість знайти зв'язок між тиском плину та надлишковими хімічними потенціалами плину μ_1^{ex} , μ_2^{ex} . Повні хімічні потенціали сферичних та сфероциліндричних частинок суміші будуть такими

$$\beta \mu_1 = \ln(\rho_1 \Lambda_1^3) + \beta \mu_1^{ex}, \qquad (2.19)$$

$$\beta \mu_2 = \ln(\rho_2 \Lambda_2^3 \Lambda_{2R}) + \beta \mu_2^{ex}, \qquad (2.20)$$

де Λ_1 і Λ_2 — теплові довжини хвиль, відповідно, сферичної і сфероциліндричної компонент плину; Λ_{2R}^{-1} — обертова функція розподілу окремої сфероциліндричної частинки [141]. Тепер ми можемо записати вирази для повних хімічних потенціалів так:

$$\beta \mu_1 = \ln(\rho_1 \Lambda_1^3) - \ln(1-\eta) + a_1 \frac{\eta}{1-\eta} + b_1 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^2} + \beta P \frac{\eta_1}{\rho_1}, \qquad (2.21)$$

$$\beta\mu_2 = \ln(\rho_2 \Lambda_2^3 \Lambda_{2R}) - \ln(1-\eta) + a_2 \frac{\eta}{1-\eta} + b_2 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^2} + \beta P \frac{\eta_2}{\rho_2}, \qquad (2.22)$$

де коефіцієнти a_1, a_2, b_1 і b_2 мають наступний вигляд:

$$a_{1} = 6\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left[\frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} + \frac{1}{k_{1}^{2}}\frac{3(\gamma_{2}+1)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{\eta},$$

$$b_{1} = \frac{1}{2}\left(3\frac{\eta_{1}}{\eta} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{\eta}\right)^{2}$$
(2.23)

i

$$a_{2}(\tau(f)) = \left[\frac{3}{4}s_{1}(1+2k_{1})+3k_{1}(1+k_{1})\right]\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left[6+\frac{6(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{\eta},$$

$$b_{2}(\tau(f)) = \left(\left[\frac{3}{4}s_{1}+\frac{3}{2}k_{1}\right]\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left[\frac{3(2\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1}+\frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{\eta}\right)$$

$$\times \left(3k_{1}\frac{\eta_{1}}{\eta}+\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{1}-1}\frac{\eta_{2}}{\eta}\right). \quad (2.24)$$

Отже, у нас є два рівняння (2.21) і (2.22), і кожне з них містить дві невідомі величини: один з хімічних потенціалів і тиск. У випадку однокомпонентної системи ми можемо виключити одне з цих невідомих $\beta \mu_1$ ($\beta \mu_2$) або P, використовуючи (2.21) або (2.22) і співвідношення Ґіббса-Дюгема. У нашому випадку рівняння Ґіббса-Дюгема має вигляд

$$\frac{\partial(\beta P)}{\partial \rho} = \sum_{\alpha=1}^{2} \rho_{\alpha} \frac{\partial(\beta \mu_{\alpha})}{\partial \rho}.$$
(2.25)

Вирази для хімічних потенціалів можна отримати відповідно до нещодавної роботи [51], де вираз для тиску отриманий з рівняння (2.25), а вираз для вільної енергії отримується шляхом інтегрування по загальній густині ρ . Беручи похідні від вільної енергії відносно ρ_1 і ρ_2 , виводимо вирази для хімічних потенціалів μ_1 і μ_2 . Щоб використати (2.25) і отримати одне рівняння з одним невідомим замість рівнянь (2.21) і (2.22), ми беремо похідні по загальній густині плину $\rho = \sum_{\alpha=1}^{2} \rho_{\alpha}$ в правій і лівій сторонах рівнянь (2.21) і (2.22), зберігаючи склад рідини постійним: $x_{\alpha} = \rho_{\alpha}/\rho$, $\alpha = 1, 2$. Таким чином, отримуємо

$$\frac{\partial(\beta\mu_1)}{\partial\rho} = \frac{1}{\rho} \left[1 + \frac{\eta}{1-\eta} + a_1 \frac{\eta}{(1-\eta)^2} + 2b_1 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] + \frac{4}{3} \pi R_1^3 \frac{\partial(\beta P)}{\partial\rho}, \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial(\beta\mu_2)}{\partial\rho} = \frac{1}{\rho} \left[1 + \frac{\eta}{1-\eta} + a_2 \frac{\eta}{(1-\eta)^2} + 2b_2 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] + \left(\pi R_2^2 L_2 + \frac{4}{3} \pi R_2^3 \right) \frac{\partial(\beta P)}{\partial\rho}.$$
(2.27)

Комбінуючи (2.25) і (2.26)–(2.27), можемо написати вираз для стисливості плину. Враховуючи, що $\sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1$, отримаємо:

$$\frac{\partial(\beta P)}{\partial\rho} = \frac{1}{1-\eta} + (1+A)\frac{\eta}{(1-\eta)^2} + (A+2B)\frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} + 2B\frac{\eta^3}{(1-\eta)^4}, \quad (2.28)$$

де

$$A = \sum_{\alpha=1}^{2} x_{\alpha} a_{\alpha},$$

$$B = \sum_{\alpha=1}^{2} x_{\alpha} b_{\alpha}.$$
 (2.29)

Інтегруючи рівняння (2.28) по повній густині ρ при сталій концентрації, знаходимо

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{\eta}{1-\eta} + \frac{A}{2} \frac{\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{2B}{3} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3}.$$
(2.30)

Тепер ми рахуємо вільну енергію, вона пов'язана з тиском наступним співвідношенням

$$\frac{\beta F}{V} = \rho \int_{0}^{\rho} d\rho' \frac{1}{\rho'} \left(\frac{\beta P}{\rho'}\right).$$
(2.31)

Ми проводимо інтегрування при фіксованих концентраціях x_{α} , де $\alpha = 1, 2$. Отож, остаточний вираз для вільної енергії Гельмгольца

$$\frac{\beta F}{V} = \frac{\beta F_{id}}{V} + \rho \left[-\ln[1-\eta] + \frac{A}{2} \frac{\eta}{1-\eta} + \frac{B}{3} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^2} \right],$$
(2.32)

де F_{id} — внесок від ідеального газу у вільну енергію суміші:

$$\frac{\beta F_{id}}{V} = \rho_1 \left[\ln(\Lambda_1^3 \rho_1) - 1 \right] + \rho_2 \left[\ln(\Lambda_2^3 \rho_2) - 1 \right] + \rho_2 \sigma(f).$$
(2.33)

Тут $\sigma(f)$ — ентропійний член, який визначається наступним виразом

$$\sigma(f) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega.$$
 (2.34)

Унарна орієнтаційна функція розподілу $f(\Omega)$ може бути отримана шляхом мінімізації вільної енергії. Взявши функціональну похідну від вільної енергії відносно функції розподілу, отримуємо нелінійне інтегральне рівняння

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + C \int f(\Omega') \sin(\Omega_1 \Omega') d\Omega' = 0, \qquad (2.35)$$

де

$$C = \frac{\eta_2}{1-\eta} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} + \frac{1}{1-\eta} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 \right) \right].$$
 (2.36)

Константа λ визначається з умови нормування (2.12).

Використовуючи вираз для вільної енергії Гельмгольца, обчислимо загальні хімічні потенціали для сферичної та сфероциліндричної компонент в суміші. Зі співвідношення

$$\beta \mu_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial \rho_{\alpha}} \left(\frac{\beta F}{V} \right), \qquad (2.37)$$

знаходимо

$$\beta\mu_{1} = \ln\Lambda_{1}^{3}\rho_{1} - \ln(1-\eta) + \frac{1}{2}\frac{\eta}{1-\eta} \left\{ a_{1} + 6\frac{\rho_{1}V_{1}}{\eta} + \frac{\rho_{2}V_{1}}{\eta} \left[\frac{3}{4}s_{1}(1+2k_{1}) + 3k_{1}(1+k_{1}) \right] \right\} + \frac{1}{3}\frac{\eta^{2}}{(1-\eta)^{2}} \left\{ b_{1} + 3\frac{\rho_{1}V_{1}}{\eta^{2}} \left[3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\eta_{2} \right] + \frac{\rho_{2}V_{1}}{\eta^{2}} \left[9k_{1}\left(\frac{1}{2}s_{1} + k_{1}\right)\eta_{1} + \left(\frac{3}{4}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}s_{1} + 3k_{1}\left[3 + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\right)\eta_{2} \right] \right\} + \beta PV_{1}$$

$$(2.38)$$

для хімічного потенціалу твердих сфер,

$$\beta\mu_{2} = \ln\Lambda_{2}^{3}\rho_{2} + \sigma(f) - \ln(1-\eta) + \frac{1}{2}\frac{\eta}{1-\eta} \left\{ a_{2} + \frac{\rho_{1}V_{2}}{\eta} \left[\frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} + \frac{1}{2}\frac{1}{k_{1}^{2}}\frac{6(\gamma_{2}+1)}{3\gamma_{2}-1} \right] + \frac{\rho_{2}V_{2}}{\eta} \left[6 + \frac{6(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right] \right\} + \frac{1}{3}\frac{\eta^{2}}{(1-\eta)^{2}} \left\{ b_{2} + \frac{\rho_{1}V_{2}}{\eta^{2}}\frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} \left[3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\eta_{2} \right] \right. + \frac{\rho_{2}V_{2}}{\eta^{2}} \left[\left(\frac{3}{4}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}s_{1} + 3k_{1} \left[3 + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right] \right) \eta_{1} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} \left(\frac{6(2\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1} + \frac{6(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right) \eta_{2} \right] \right\} + \beta PV_{2}$$

$$(2.39)$$

для хімічного потенціалу твердих сфероциліндрів.

2.1.3. Порівняння з даними комп'ютерного моделювання

Ми використовуємо теорію, представлену в попередньому розділі, для вивчення впливу наявності твердих сфер на ізотропно-нематичний фазовий перехід у бінарній суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів. Це дослідження виконується в рамках біфуркаційного аналізу інтегрального рівняння (3.11) для унарної функції розподілу $f(\Omega)$. Варто зазначити, що вперше це рівняння було отримане Онзаґером [118] для плину твердих сфероциліндрів у границях $L_2 \to \infty$ і $R_2 \to 0$, коли безрозмірна густина сфероциліндричного плину $c_2 = \frac{1}{2}\pi\rho_2 L_2^2 R_2$ фіксована. Таким чином, в границі Онзаґера маємо

$$C \to c_2 = \frac{1}{2}\pi\rho_2 L_2^2 R_2.$$
 (2.40)

Як результат, рівняння (3.12) для C є узагальненням результату в підході SPT для плину твердих сфероциліндрів при скінченних значеннях L_2 і R_2 [122, 142]. В цьому випадку

$$C \to \frac{\eta_2}{1 - \eta_2} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} + \frac{\eta_2}{1 - \eta_2} \frac{6\gamma_2(\gamma_2 - 1)^2}{(3\gamma_2 - 1)^2} \right].$$
 (2.41)

З біфуркаційного аналізу інтегрального рівняння (3.11) для унарної орієнтаційної функції розподілу $f(\Omega)$ було встановлено, що це рівняння має дві характеристичні точки, C_i і C_n [143], які окреслюють діапазон стійкості розглянутої суміші. Перша точка C_i відповідає найбільшому можливому значенню густини стабільного ізотропного стану, а друга точка C_n відповідає найменшому можливому значенню густини стабільного нематичного стану. Для моделі Онзаґера, шляхом мінімізації вільної енергії по відношенню до унарної функції розподілу $f(\Omega)$, а згодом і з розв'язку рівнянь співіснування були отримані наступні значення густин співіснування ізотропної та нематичної фаз [144–146]:

$$c_i = 3.289, \qquad c_n = 4.192.$$
 (2.42)

У випадку присутності твердих сфер, для моделі Онзаґера маємо

$$C = \frac{c_2}{1 - \eta_1}.$$
 (2.43)

Це означає, що ізотропно-нематичний перехід у випадку присутності твердих сфер зсувається в область нижчих густин сфероциліндрів. Для бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероцилиндрів при скінченному значенні $L_2/2R_2$ можемо поставити

$$C_i = 3.289, \qquad C_n = 4.192,$$
 (2.44)

де C_i і C_n визначені з рівняння (3.12). Значення C_i і C_n у (2.44) визначають ізотропно-нематичну фазову діаграму для суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів в залежності від співвідношень $L_2/R_2 = 2(\gamma_2 - 1)$ і $k_1 = R_2/R_1$, так само, як густини твердих сфер та твердих сфероциліндрів, η_1 і η_2 , відповідно. Звертаємо увагу, що s_1 , визначене співвідношенням (3.6), не є незалежним параметром, оскільки

$$s_1 = 2(\gamma_2 - 1)k_1. \tag{2.45}$$

Коефіцієнт упаковки твердих сфер η_1 як функція коефіцієнта упаковки твердих сфероциліндрів η_2 для $\gamma_2 = 21$ вздовж границь ізотропно-нематичного фазового переходу передбачений з (2.44) для суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів при фіксованому відношенні k_1 . Як видно з Рисунка 2.1, наявність твердих сфер зміщує фазовий перехід в область нижчих густин твердих сфероциліндрів. Крім того, міжфазна область стає ширшою, якщо розмір твердих сфер збільшується (k_1 зменшується). Ефект розміру твердих сфер на ізотропно-нематичних фазових межах тієї ж суміші, але при фіксованому коефіцієнті упаковки η_1 , показаний на Рисунку 2.2. Бачимо, що збільшення коефіцієнта упаковки твердих сфер призводить до звуження міжфазної області.

Межі ізотропно-нематичного фазового переходу для цієї ж моделі в координатах $\eta = \eta_1 + \eta_2$ і $x_1 = \rho_1/(\rho_1 + \rho_2)$ представлені на Рисунку 2.3. Видно, що збільшення вмісту сферичних частинок x_1 робить загальний коефіцієнт упаковки η трохи більшим порівняно з результатами, отриманими в координатах η_1 і η_2 (див. Рисунок 2.1). У випадку чистого твердосфероциліндричного плину ($x_1 = 0$) результати SPT досить близькі до даних комп'ютерного моделювання, взятих з [23]. Як видно з рисунка, теорія SPT недооцінює значення η_i і η_n , і відмінність від комп'ютерного моделювання збільшується зі зменшенням відношення $L_2/2R_2$.

Межі ізотропно-нематичного фазового переходу для суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів, коли $\gamma_2 = 6$ і $k_1 = 1$, представлені на Рисунку 2.4 (ліва панель) в координатах η і x_1 . На цьому рисунку також показано порівняння з даними комп'ютерного моделювання, взятими з [133] та [129]. Виявлено, що теоретичне передбачення ізотропної лінії приблизно на $\Delta \eta = 0.05$ нижче, ніж результати моделювання, тоді як для нематичної лінії приблизно на $\Delta \eta = 0.023$ нижче. З іншого боку, ефект вмісту твердих сфер x_1 , передбачений теорією, якісно такий же, як і при комп'ютерному моделюванні. Відповідно до цього, на Рисунку 2.4



Рис. 2.1. Лінії співіснування ізотропної і нематичної фаз в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів для $L_2/2R_2 = 20$, представлені у вигляді залежності коефіцієнта упаковки твердих сфероциліндричних частинок $\eta_2 = \rho_2 V_2$ від коефіцієнта упаковки твердих сферичних частинок $\eta_1 = \rho_1 V_1$ при фіксованих $k_1 = R_2/R_1$. Чорна лінія з позначенням « C_i » відповідає найбільшим значенням густин ізотропної фази, червона лінія з позначенням « C_n » відповідає найменшим значенням густин нематичної фази. Площа між суцільною чорною та пунктирною червоною лініями відповідає області співіснування ізотропної та нематичної фаз.

(права панель) ми представляємо модифіковані результати теоретичного прогнозування, де лінії співіснування зміщені для ізотропної фази на $\Delta \eta = 0.05$ і для нематичної фази — на $\Delta \eta = 0.023$. Як бачимо, в даному випадку узгодженість між результатами теоретичного підходу та результатами моделювання є досить задовільною.

Варто зазначити, що ізотропно-нематичні лінії співіснування можуть бути отримані також з умови термодинамічної рівноваги. Відповідно до цієї умови,



Рис. 2.2. Лінії співіснування ізотропної і нематичної фаз в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів для $L_2/2R_2 = 20$, представлені у вигляді залежності коефіцієнта упаковки твердих сфероциліндричних частинок $\eta_2 = \rho_2 V_2$ від відношення $k_1 = R_2/R_1$ при фіксованих значеннях коефіцієнта упаковки твердих сферичних частинок $\eta_1 = \rho_1 V_1$. Чорна лінія з позначенням « C_i » відповідає найбільшим значенням густин ізотропної фази, червона лінія з позначенням « C_n » відповідає найменшим значенням густин нематичної фази. Площа між суцільною чорною та пунктирною червоною лініями відповідає області співіснування ізотропної та нематичної фаз.

обидві фази повинні мати однаковий тиск і одні й ті ж хімічні потенціали:

$$P_{i}(\eta_{i}, x_{i}) = P_{n}(\eta_{n}, x_{n}), \qquad \mu_{i,1}(\eta_{i}, x_{i}) = \mu_{n,1}(\eta_{n}, x_{n}), \qquad \mu_{i,2}(\eta_{i}, x_{i}) = \mu_{n,2}(\eta_{n}, x_{n}),$$
(2.46)

де $\mu_{i,1}$ (чи $\mu_{i,2}$) і $\mu_{n,1}$ (чи $\mu_{n,2}$) — хімічні потенціали сферичних (сфероциліндричних) частинок в ізотропній і нематичній фазах, відповідно. Цей термодинамічний аналіз приведений в параграфі 2.2.

У [143] показано, що для моделі Онзаґера, результати, отримані в результаті біфуркаційного аналізу та термодинамічних розрахунків, точно співпадають.



Рис. 2.3. Лінії співіснування ізотропної і нематичної фаз в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів для $L_2/2R_2 = 20$ і $k_1 = 1$, представлені у вигляді залежності загального коефіцієнта упаковки суміші $\eta = \eta_1 + \eta_2$ від вмісту сферичних частинок $x_1 = \rho_1/(\rho_1 + \rho_2)$. Для випадку чистого плину твердих сфероциліндричних частинок ($x_1 = 0$) результати SPT близькі до результатів, отриманих з використанням модифікованого процесу інтегрування Ґіббса-Дюгема (заповнений чорний трикутник відповідає нематичній гілці) [23].



Рис. 2.4. Лінії співіснування ізотропної і нематичної фаз в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів для $L_2/2R_2 = 5$ і $k_1 = 1$, представлені у вигляді залежності загального коефіцієнта упаковки суміші $\eta = \eta_1 + \eta_2$ від вмісту сферичних частинок $x_1 = \rho_1/(\rho_1 + \rho_2)$. Дані комп'ютерного моделювання, взяті з [133], позначені заповненими кругами для ізотропної гілки і відкритими кругами — для нематичної гілки. Дані комп'ютерного моделювання, взяті з [129] показані заповненими квадратами для ізотропної гілки.

Ми спостерігаємо те саме для суміші сфероциліндрів Онзаґера та твердих сфер. З іншого боку, в [61] виявлено, що для скінченних значень $L_2/2R_2$ існує певна розбіжність між результатами, отриманими з цих двох різних підходів, і ця розбіжність трохи зростає зі зменшенням співвідношення $L_2/2R_2$.

2.1.4. Висновки

У даному підрозділі ми узагальнили теорію масштабної частинки для дослідження термодинамічних властивостей суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів. Вирази для хімічних потенціалів твердих сфер і твердих сфероциліндрів виведені з розгляду масштабної твердої сфери та масштабного твердого сфероциліндра, поміщених в досліджувану нами систему. Отримані аналітичні вирази для вільної енергії та для тиску розлядуваної суміші. Мінімізацією вільної енергії отримано нелінійне інтегральне рівняння для орієнтаційної функції розподілу. З біфуркаційного аналізу цього інтегрального рівняння досліджено ізотропнонематичний фазовий перехід у суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів. Показано, що наявність твердих сфер зміщує фазовий перехід в область нижчих значень густин твердих сфероциліндрів. Зі збільшенням розмірів твердих сфер міжфазна область розширюється, а зі збільшенням коефіцієнта упаковки твердих сфер міжфазна область звужується. Показано, що зі збільшенням концентрації твердих сфер загальний коефіцієнт упаковки суміші на фазових межах дещо збільшується порівняно з фазовими межами в координатах "коефіцієнт упаковки твердих сфер η_1 — коефіцієнт упаковки твердих сфероциліндрів η_2 ". Отримані результати якісно узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання.

2.2. Бінарна суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невпорядкованому пористому середовищі: теорія масштабної частинки

2.2.1. Вступ

Вивчення впливу невпорядкованих пористих середовищ на ізотропнонематичний фазовий перехід у плині з видовженими стержнеподібними або видовженими жорсткими частинками є предметом активних досліджень протягом останніх десятиліть через важливість таких систем в багатьох технологічних застосуваннях і через особливий інтерес з фундаментальної точки зору. Для нематичних плинів пористе середовище відіграє подвійну роль. Пористе середовище не лише обмежує нематичний плин геометрично, а ще індукує випадково орієнтоване поле, яке обмежує орієнтацію частинок плину поблизу поверхні пор. Вплив такого випадкового поля напряму залежить від сили притягання між частинками плину та поверхнями пор і опосередковано — від пористості [147].

Багато досліджень ізотропно-нематичного переходу в нематогенних плинах у пористих середовищах проводяться на феноменологічному або напівфеноменологічному рівнях. Однією з найпростіших моделей для опису нематичного впорядкування в необмежених ліотропних системах є модель твердих сфероциліндрів (циліндри, які закриті з обох кінців півсферами) [119, 120]. Перше дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в рамках цієї моделі було проведено Онзагером близько 70 років тому [118]. Теорія Онзагера базується на розкладі вільної енергії при низьких густинах, функціонально обрізаній на другому віріальному коефіцієнті. Цей результат є точним для специфічного випадку, коли довжина сфероцилінда $L_2 \to \infty$, а діаметр $D_2 \to 0$ і вони взяті таким чином, що приведена густина плину $c_2 = \frac{1}{2} \pi \rho_2 L_2^2 R_2$ фіксована, де $\rho_2 = N_2/V$, N_2 число сфероциліндрів, V - об'єм системи.

Застосування теорії масштабної частинки [60, 62, 122] дозволяє врахувати вклади густин вищих порядків, якими знехтувано в теорії Онзагера. Альтернативним сопсобом покращення теорії Онзагера є підхід Парсонса-Лі (PL) [123], який базується на перенесенні властивостей плину сфероциліндрів на властивості моделі плину твердих сфер. Протягом останніх десятиліть підходи, розвинені для плину твердих сфероциліндрів в об'ємному випадку, були узагальнені для опису сумішей різних анізотропних частинок. В таких системах спостерігалися нові фази і їх властивості були багатші та складніші, ніж в однокомпонентному випадку, в залежності від термодинамічних умов, форм і розмірів компонент. Найпростішим прикладом таких багатокомпонентних систем є бінарна суміш твердих сфер і твердих сфероциліндрів. Для опису таких систем були застосовані наступні підходи: теорія Онзагера [125, 126], наближення Парсонса-Лі [127–129], теорія масштабної частинки [130] і комп'ютерне моделювання [127–129, 132, 133].

Для вивчення властивостей плинів в невпорядкованому пористому середовищі розроблено багато теоретичних підходів [34, 148–150] в рамках моделі, запропонованої Мадденом і Гландтом [14]. Згідно цієї моделі, пористе середовище представлене у вигляді невпорядкованої замороженої матриці твердих сфер. Не зважаючи на інтенсивне вивчення систем в пористих матрицях, розвинені підходи базувалися на чисельних розрахунках. Перша спроба отримати аналітичні результати була проведена у роботах [15, 44], де вирази для хімічного потенціалу і тиску плину твердих сфер, поміщеного в невпорядковану матицю твердих сфер, були отрмані шляхом розвинення теорії масштабної частинки (SPT) [46, 46, 48]. В результаті подальшого удосконалення теорії масштабної частинки для плину твердих сфер (HS) у твердосферній матриці, був сформульований підхід SPT2 [45, 53].

2.2.2. Узагальнення методу масштабної частинки

Наша система включає бінарну суміш твердих сфер (HS) і твердих сфероциліндрів (HSC). Ця суміш поміщена в невпорядковане пористе середовище, представлене матрицею твердих сфер. Щоб охарактеризувати кожну частинку нашої системи, ми використовуємо три геометричних параметри: об'єм частинки V, площу поверхні S і середню кривизну r, взяту з множником $1/4\pi$ [61] Для частинок суміші ці параметри задані виразами (2.1)–(2.2) Для матричних твердих сфер радіуса R_0 ці параметри мають вигляд

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 , \quad S_0 = 4\pi R_0^2 , \quad r_0 = R_0.$$
 (2.47)

Наближення SPT2. Ключовим моментом теорії масштабної частинки (SPT) є обчислення роботи, яку необхідно виконати, щоб ввести додаткову масштабну частинку змінного розміру у розглянуту суміш. У випадку масштабованої частинки HS її розмір визначається параметром масштабування λ_s . Таким чином, об'єм V_{1s} , площа поверхні S_{1s} і середня кривизна R_{1s} визначаються як

$$V_{1s} = \lambda_s^3 V_1, \qquad S_{1s} = \lambda_s^2 S_1, \qquad r_{1s} = \lambda_s r_1.$$
 (2.48)

У випадку вставки масштабної частинки HSC з радіусом масштабування R_{2s} та довжиною масштабування L_{2s} , ми вводимо ще один параметр масштабування α_s , який масштабує HSC частинку по довжині. Отже, R_{2s} і L_{2s} дорівнюють [60, 62, 122]

$$R_{2s} = \lambda_s R_2, \qquad L_{2s} = \alpha_s L_2, \tag{2.49}$$

і в результаті маємо

$$V_{2s} = \pi R_2^2 L_2 \alpha_s \lambda_s^2 + \frac{4}{3} \pi R_2^3 \lambda_s^3, \quad S_{2s} = 2\pi R_2 L_2 \alpha_s \lambda_s + 4\pi R_2^2 \lambda_s^2, \quad r_{2s} = \frac{1}{4} L_2 \alpha_s + R_2 \lambda_s.$$
(2.50)

До цього моменту і нижче ми використовуємо звичайні позначення [14, 34, 61], де індекс "1" використовується для позначення частинок HS, а індекс "2" використовується для позначення частинок HSC. Індекс "0" ми використовуємо для позначення матричних частинок. Для масштабних частинок HS та HSC використовуються індекси "1s" та "2s", відповідно.

Процес введення додаткової масштабної частинки в систему еквівалентний формуванню порожнини відповідного розміру, з якої виключені центри всіх інших частинок. Згідно теорії SPT, надлишковий хімічний потенціал масштабної частинки μ_s^{ex} відповідає роботі, яку необхідно виконати, щоб утворити відповідну порожнину [46–48].

У випадку наявності пористого середовища попередні результати для плину твердих сфер [15, 44, 45, 51, 53, 57] і для плину твердих сфероциліндрів [50, 61] узагальнено для отримання виразів для надлишкових хімічних потенціалів кожної компоненти суміші. Таким чином, для безмежно малих масштабних частинок HS та HSC отримуємо наступні вирази

$$\beta \mu_{1s}^{ex}(\lambda_s) = \beta \mu_{1s} - \ln(\rho_1 \Lambda_1^3) = -\ln p_{01}(\lambda_s)$$

$$-\ln \left[1 - \frac{\eta_1}{p_{01}(\lambda_s)} \left(1 + \frac{r_{1s}S_1}{V_1} + \frac{r_1S_{1s}}{V_1} + \frac{V_{1s}}{V_1} \right)$$
(2.51)

$$-\frac{\eta_2}{p_{01}(\lambda_s)} \left(1 + \frac{r_{1s}S_2}{V_2} + \frac{r_2S_{1s}}{V_2} + \frac{V_{1s}}{V_2} \right) \right],$$
(2.52)

$$\beta \mu_{2s}^{ex}(\alpha_s, \lambda_s) = \beta \mu_{2s} - \ln(\rho_2 \Lambda_2^3 \Lambda_{2R}) = -\ln p_{02}(\alpha_s, \lambda_s) - \ln \left[1 - \frac{\eta_1}{p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)} \left(1 + \frac{r_{2s}S_1}{V_1} + \frac{r_1S_{2s}}{V_1} + \frac{V_{2s}}{V_1} \right) - \frac{\eta_2}{p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)} \left(1 + \frac{r_{2s}S_2}{V_2} + \frac{r_2S_{2s}}{V_2} + \frac{V_{2s}}{V_2} \right) \right],$$
(2.53)

де $\beta = 1/k_BT$, k_B — стала Больцмана, T — температура; $\eta_1 = \rho_1 V_1$ — упаковка HS плину, ρ_1 — густина HS плину; $\eta_2 = \rho_2 V_2$ — упаковка HSC плину, ρ_2 густина HSC плину; Λ_{2R}^{-1} — обертова функція розподілу окремої сфероциліндричної частинки [141]; Λ_1 and Λ_2 — теплові довжини хвиль, відповідно, сферичної і сфероциліндричної компонент плину. Слід зазначити, що вирази (2.51)–(2.53) справедливі для ізотропного випадку.

Члени $p_{01}(\lambda_s)$ and $p_{02}(\alpha_s,\lambda_s)$ у виразах (2.51)–(2.53) визначаються наступним чином

$$p_{01}(\lambda_s) = 1 - \eta_0 \left(1 + \frac{r_{1s}S_0}{V_0} + \frac{r_0S_{1s}}{V_0} + \frac{V_{1s}}{V_0} \right), \qquad (2.54)$$

$$p_{02}(\alpha_s, \lambda_s) = 1 - \eta_0 \left(1 + \frac{r_{2s}S_0}{V_0} + \frac{r_0S_{2s}}{V_0} + \frac{V_{2s}}{V_0} \right),$$
(2.55)

де $\eta_0 = \rho_0 V_0$ упаковка матриці, ρ_0 густина матричних частинок.

Підстановка рівнянь (2.1)–(2.2), (2.47)–(2.50) у рівняння (2.51)–(2.55) і узагальнення рівняння (2.53) на анізотропний випадок приводить до виразів для хімічних потенціалів HS і HSC масштабних частинок у твердосферній матриці

$$\beta \mu_{1s}^{ex}(\lambda_s) = -\ln p_{01}(\lambda_s) - \ln \left[1 - \frac{\eta_1}{p_{01}(\lambda_s)} (1 + \lambda_s)^3 - \frac{\eta_2}{p_{01}(\lambda_s)} \left(1 + \frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s + \frac{1}{k_1^2} \frac{3(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s^2 + \frac{1}{k_1^3} \frac{2}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s^3 \right) \right], \quad (2.56)$$

$$\beta \mu_{2s}^{ex}(\alpha_s, \lambda_s) = -\ln p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)$$

$$-\ln \left[1 - \frac{\eta_1}{p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)} \left(\frac{3}{4} s_1 \alpha_s \left(1 + k_1 \lambda_s \right)^2 + \left(1 + k_1 \lambda_s \right)^3 \right)$$

$$(2.57)$$

$$-\frac{\eta_2}{p_{02}(\alpha_s,\lambda_s)} \left(1 + \frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} \left[1 + (\gamma_2 - 1)\tau(f) \right] \alpha_s + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s + \frac{6(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} \left[1 + \frac{1}{2}(\gamma_2 - 1)\tau(f) \right] \alpha_s \lambda_s + \frac{3(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s^2 + \frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} \alpha_s \lambda_s^2 + \frac{2}{3\gamma_2 - 1} \lambda_s^3 \right],$$
(2.58)

де k_1 і γ_2 дорівнюють

$$k_1 = \frac{R_2}{R_1}, \quad \gamma_2 = 1 + \frac{L_2}{2R_2}.$$
 (2.59)

У рівнянні (2.57) s_1 і au(f) визначаються як

$$s_1 = \frac{L_2}{R_1},\tag{2.60}$$

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \gamma(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2.$$
 (2.61)

Орієнтація HSC частинок позначається $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ і визначається кутами φ і ϑ ; $d\Omega = \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ — нормований кутовий елемент, $\gamma(\Omega_1, \Omega_2)$ — кут між орієнтаційними векторами двох молекул, $f(\Omega)$ — унарна орієнтаційна функція розподілу, нормована таким чином, що

$$\int f(\Omega)d\Omega = 1. \tag{2.62}$$

Члени $p_{01}(\lambda_s) = \exp(-\beta \mu_{1s}^0)$ у рівнянні (2.56) і $p_{02}(\alpha_s, \lambda_s) = \exp(-\beta \mu_{2s}^0)$ у рівнянні (2.57) визначаються надлишковими хімічними потенціалами, μ_{1s}^0 і μ_{2s}^0 , відповідно, НЅ масштабної частинки і НЅС масштабної чатинки в границі безмежного розведення (обмежених порожньою матрицею). Фізичний зміст цих членів полягає у ймовірності знаходження порожних, утворених відповідними частинками (HЅ чи HSC) всередині матриці, які є достатньо великими, щоб вставити, відповідно, масштабну частинку HЅ чи масштабну частинку HSC. Вирази для $p_{01}(\lambda_s)$ і $p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)$ мають наступний вигляд

$$p_{01}(\lambda_s) = 1 - \eta_0 \left(1 + k_{10}\lambda_s\right)^3, \qquad (2.63)$$

where $k_{10} = R_1 / R_0$ and

$$p_{02}(\alpha_s, \lambda_s) = 1 - \eta_0 \left[\frac{3}{4} s_0 \alpha_s \left(1 + k_{20} \lambda_s \right)^2 + \left(1 + k_{20} \lambda_s \right)^3 \right], \qquad (2.64)$$

where $k_{20} = R_2/R_0$, $s_0 = L_2/R_0$.

Для великої масштабної частинки надлишковий хімічний потенціал можна записати у вигляді виразу, який випливає з термодинамічного підходу для знаходження роботи, необхідної для формування макроскопічної порожнини всередині плину, поміщеного в невпорядковане пористе середовище. Більше того, для великих масштабних HS частинок, тиск HS/HSC суміші P пов'язаний з $\mu_{1s}^{ex}(\lambda_s)$ наступним чином

$$\beta \mu_{1s}^{ex} = w(\lambda_s) + \frac{\beta P V_{1s}}{p_{01}(\lambda_s)},\tag{2.65}$$

де V_{1s} об'єм НЅ масштабної частинки. І маємо

$$\beta \mu_{2s}^{ex} = w(\alpha_s, \lambda_s) + \frac{\beta P V_{2s}}{p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)}$$
(2.66)

для великої HSC масштабної частинки з об'ємом V_{2s} .

Множники $1/p_{01}(\lambda_s)$ і $1/p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)$ вказують на те, що ми маємо справу з виключеними об'ємами, які займають частинки матриці. Вони мають значення ймовірностей знаходження порожнин, утворених, відповідно, масштабною HS частинкою і масштабною HSC частинкою в матриці, коли частинки плину відсутні. Матриця характеризується двома типами пористості, які пов'язані безпосередньо з цими ймовірностями. У випадку $\lambda_s = 0$ ми маємо перший тип пористості геометричну пористість

$$p_{01}(\lambda_s = 0) = \phi_{01} \tag{2.67}$$

для масштабної HS частинки,

$$p_{02}(\alpha_s = 0, \lambda_s = 0) = \phi_{02} \tag{2.68}$$

для масштабної HSC частинки. Цей тип пористості залежить лише від структури матриці і пов'язаний з об'ємом порожнини між матричними частинками. Варто зазначити, що при $\alpha_s = \lambda_s = 0$ геометрична пористість $p_{01}(\lambda_s) = p_{02}(\alpha_s, \lambda_s)$, як результат,

$$\phi_{01} = \phi_{02} = \phi_0. \tag{2.69}$$

Інший тип пористості — термодинамічна пористість, яка визначається надлишковим хімічним потенціалом частинок плину в границі безмежного розведення μ_{α}^{0} і залежить від природи розглядуваного нами плину. Ймовірності знайти HS або HSC частинки в порожній матриці можна виразити, застосовуючи SPT теорію [59] для об'ємної HS/HSC суміші в границі безмежного розведення відповідної компоненти. Таким чином, ці ймовірності дорівнюють

$$\phi_{1} = (1 - \eta_{0}) \exp\left[-3k_{10}(1 + k_{10})\frac{\eta_{0}}{1 - \eta_{0}} - \frac{9}{2}k_{10}^{2}\frac{\eta_{0}^{2}}{(1 - \eta_{0})^{2}} -k_{10}^{3}\frac{\eta_{0}}{(1 - \eta_{0})^{3}}(1 + \eta_{0} + \eta_{0}^{2})\right], \qquad (2.70)$$

$$\phi_{2} = (1 - \eta_{0}) \exp\left[-3k_{20}\left(\frac{1}{2}(\gamma_{2} + 1) + \gamma_{2}k_{20}\right)\frac{\eta_{0}}{1 - \eta_{0}} - \frac{9}{2}k_{20}^{2}\gamma_{2}\frac{\eta_{0}^{2}}{(1 - \eta_{0})^{2}} -k_{20}^{3}\frac{3\gamma_{2} - 1}{2}\frac{\eta_{0}}{(1 - \eta_{0})^{3}}(1 + \eta_{0} + \eta_{0}^{2})\right]. \qquad (2.71)$$

Згідно анзацу теорії SPT [15, 44, 45, 51, 53, 57, 61], $w(\lambda_s)$ у рівнянні (2.65) і $w(\alpha_s, \lambda_s)$ у рівнянні (2.66) можуть бути представлені у формі наступних розкладів:

$$w(\lambda_s) = w_0 + w_1 \lambda_s + \frac{1}{2} w_2 \lambda_s^2, \qquad (2.72)$$

$$w(\alpha_s, \lambda_s) = w_{00} + w_{01}\alpha_s + w_{10}\lambda_s + w_{11}\alpha_s\lambda_s + \frac{1}{2}w_{20}\lambda_s^2.$$
 (2.73)

Коефіцієнти цих розкладів отримуються з неперервностей μ_{1s}^{ex} і μ_{2s}^{ex} , і відповідають похідним $\partial \mu_{1s}^{ex} / \partial \lambda_s$, $\partial^2 \mu_{1s}^{ex} / \partial \lambda_s^2$ при $\lambda_s = 0$ для масштабної НS частинки; $\partial \mu_{2s}^{ex} / \partial \alpha_s$, $\partial \mu_{2s}^{ex} / \partial \lambda_s$, $\partial^2 \mu_{2s}^{ex} / \partial \alpha_s \partial \lambda_s$, $\partial^2 \mu_{2s}^{ex} / \partial \lambda_s^2$ at $\alpha_s = \lambda_s = 0$ для масштабної HSC частинки. Вирази для цих коефіцієнтів надто громіздкі, тому приведені у додатку A.

Беручи до уваги рівняння (2.65)–(2.66) при $\alpha_s = \lambda_s = 1$ ми виводимо співвідношення між надлишковими хімічними потенціалами μ_1^{ex} , μ_2^{ex} і тиском *P* HS/HSC суміші у пористій матриці:

$$\beta(\mu_1^{ex} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta/\phi_0) + a_1 \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + b_1 \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right)^2 + \frac{\beta P}{\phi_1} \frac{\eta_1}{\rho_1}, \quad (2.74)$$

$$\beta(\mu_2^{ex} - \mu_2^0) = -\ln(1 - \eta/\phi_0) + a_2 \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + b_2 \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right)^2 + \frac{\beta P}{\phi_2} \frac{\eta_2}{\rho_2}.$$
 (2.75)

Коефіцієнти a_1 , b_1 , $a_2(\tau(f))$, $b_2(\tau(f))$ визначаються структурою пористого середовища. Вони наведені у додатку А.

Повні хімічні потенціали для HS і HSC компонент, відповідно, будуть мати вигляд:

$$\beta \mu_1 = \ln(\rho_1 \Lambda_1^3) + \beta \mu_1^{ex}$$
 (2.76)

i

$$\beta \mu_2 = \ln(\rho_2 \Lambda_2^3 \Lambda_{2R}) + \beta \mu_2^{ex}. \tag{2.77}$$

Підстановка рівнянь (2.74)–(2.75) у рівняння (2.76)–(2.77) дає два рівняння, кожне з яких містить два невідомих: хімічний потенціал і тиск. У випадку однокомпонентного плину ми можемо виключити одне з невідомих, $\beta \mu_1$ ($\beta \mu_2$) або P, з (2.76) або з (2.77), використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема. Про це вже говорилося в попередньому підрозділі.

Далі ми слідуємо алгоритму, запропонованому в роботі [51] і узагальнюємо результати для бінарної HS/HS суміші на випадок бінарної HS/HSC суміші. Щоб використати рівняння (2.25) і отримати одне рівняння, яке містить одне невідоме, замість рівнянь (2.76)–(2.77), ми беремо похідні відносно повної густини плину $\rho = \sum_{\alpha=1}^{2} \rho_{\alpha}$ з обох сторін рівнянь (2.76)–(2.77), залишаючи склад плину незмінним: $x_{\alpha} = \rho_{\alpha}/\rho$, $\alpha = 1, 2$. В результаті можемо написати:

$$\frac{\partial(\beta\mu_{1})}{\partial\rho} = \frac{1}{\rho} \left[1 + \frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} + a_{1} \frac{\eta/\phi_{0}}{(1 - \eta/\phi_{0})^{2}} + 2b_{1} \frac{(\eta/\phi_{0})^{2}}{(1 - \eta/\phi_{0})^{3}} \right]
+ \frac{4}{3} \pi R_{1}^{3} \frac{1}{\phi_{1}} \frac{\partial(\beta P)}{\partial\rho}, \qquad (2.78)
\frac{\partial(\beta\mu_{2})}{\partial\rho} = \frac{1}{\rho} \left[1 + \frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} + a_{2} \frac{\eta/\phi_{0}}{(1 - \eta/\phi_{0})^{2}} + 2b_{2} \frac{(\eta/\phi_{0})^{2}}{(1 - \eta/\phi_{0})^{3}} \right]
+ \left(\pi R_{2}^{2} L_{2} + \frac{4}{3} \pi R_{2}^{3} \right) \frac{1}{\phi_{2}} \frac{\partial(\beta P)}{\partial\rho}. \qquad (2.79)$$

Використовуючи рівняння (2.25) ми не можемо знайти вираз для хімічного потенціалу однієї з компонент з рівнянь (2.78) і (2.79), але комбінація рівнянь (2.25) і (2.78)–(2.79) дає змогу записати вираз для стисливості плину. Беручи до уваги, що $\sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1$, отримуємо

$$\frac{\partial(\beta P)}{\partial \rho} = \frac{1}{1 - \eta/\phi} + \frac{1 + A}{1 - \eta/\phi} \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{A + 2B}{1 - \eta/\phi} \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right)^2 + \frac{2B}{1 - \eta/\phi} \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right)^3,$$
(2.80)

де

$$A = \sum_{\alpha=1}^{2} x_{\alpha} a_{\alpha}, \qquad (2.81)$$

$$B = \sum_{\alpha=1}^{2} x_{\alpha} b_{\alpha}, \qquad (2.82)$$

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\eta} \sum_{\alpha=1}^{2} \frac{\rho_{\alpha} V_{\alpha}}{\phi_{\alpha}}.$$
(2.83)

Інтегруючи рівняння (2.80) по повній густині ρ при фіксованій концентрації, будемо мати вираз для тиску:

$$\frac{\beta P}{\rho} = -\frac{\phi}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi) + \frac{(1 + A)\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{\phi}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi) - \frac{\phi_0}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi_0) \right] \\
+ \frac{(A + 2B)\phi}{\phi - \phi_0} \left\{ \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{\phi_0}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi_0) \right] \\
- \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{\phi}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi) - \frac{\phi_0}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi_0) \right] \\
+ \frac{2B\phi}{\phi - \phi_0} \left\{ \frac{\eta/\phi_0}{2(1 - \eta/\phi_0)^2} - \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} - \frac{\phi_0}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi_0) \right] \\
- \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[\frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{\phi_0}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi_0) \right] \\
+ \left(\frac{\phi}{\phi - \phi_0} \right)^2 \left[\frac{\phi}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi) - \frac{\phi_0}{\eta} \ln (1 - \eta/\phi_0) \right] \\$$
(2.84)

Вираз (2.84) є результатом для тиску в рамках підходу SPT2 для розглянутої нами суміші і має таку саму форму як в однокомпонентному випадку [45, 53, 57, 61]. Вільна енергія отримується інтегруванням тиску по повній густині суміші, а хімічні потенціали кожної із компонент ми знаходимо, беручи похідні від вільної енергії відносно густин HS чи HSC компонент, відповідно.

Отриманий вираз містить дві розбіжності, які з'являються при $\eta = \phi$ і $\eta = \phi_0$. Оскільки $\phi < \phi_0$, перша розбіжність у $\eta = \phi$ з'являється при менших густинах, ніж друга. З геометричної точки зору, така розбіжність повинна появитися при густинах, які відповідають максимальному значенню упаковки суміші η_{max} , яка доступна для плину в заданій матриці і повинна бути більшою, ніж ϕ , тобто $\phi < \eta_{\text{max}} < \phi_0$. Таким чином, для достатньо великих густин плину були введені поправки та удосконалення підходу SPT2 [45, 51, 53, 57, 61]. У даній роботі ми зосереджуємо увагу на наближенні SPT2b, оскільки для сумішей в пористій матриці це наближення є достатньо коректним [51].

Наближення SPT2b для HS/HSC суміші. Щоб вивести вирази для тиску і хімічних потенціалів для бінарної HS/HSC суміші, використовуючи наближення SPT2b, ми слідуємо схемі для багатокомпонентної HS/HS суміші в матриці, запропонованій у роботі [51]. Згідно з алгоритмом згаданої роботи, спочатку нам потрібно знайти відповідні вирази у наближенні SPT2a [45]. Як було показано [51], наближення SPT2a можна отримати шляхом заміни ϕ на ϕ_0 у всіх доданках правої сторони рівняння (2.84). Ми беремо границю $\phi \rightarrow \phi_0$ і, з метою усунення цієї розбіжності, ми розкладаємо в ряд Тейлора доданок $\frac{\phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi)$ навколо ϕ_0 . Як результат, отримаємо

$$\left(\frac{\beta P}{\rho}\right)^{SPT2a} = \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta/\phi_0}{\left(1 - \eta/\phi_0\right)^2} + \frac{2B}{3} \frac{\left(\eta/\phi_0\right)^2}{\left(1 - \eta/\phi_0\right)^3}.$$
 (2.85)

З виразу для тиску знайдемо вільну енергію Гельмгольца, використовуючи наступний вираз:

$$\frac{\beta F}{V} = \rho \int_{0}^{\rho} d\rho' \frac{1}{\rho'} \left(\frac{\beta P}{\rho'}\right).$$
(2.86)

Інтегруючи цей вираз при сталих концентраціях $(x_{\alpha}, \alpha = 1, 2)$, будемо мати остаточний вираз для вільної енергії у наближенні SPT2a:

$$\left(\frac{\beta F}{V}\right)^{SPT2a} = \frac{\beta F_{id}}{V} - \rho_1 \ln \phi_1 - \rho_2 \ln \phi_2 + \rho \left[-\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{A}{2} \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{B}{3} \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right)^2 \right], \quad (2.87)$$

де F_{id} — вільна енергія Гельмгольца суміші ідеального газу в об'ємі:

$$\frac{\beta F_{id}}{V} = \rho_1 \left[\ln(\Lambda_1^3 \rho_1) - 1 \right] + \rho_2 \left[\ln(\Lambda_2^3 \rho_2) - 1 \right] + \rho_2 \sigma(f(\Omega)).$$
(2.88)

Тут $\sigma(f(\Omega))$ — ентропійний доданок, що визначається наступним чином:

$$\sigma(f(\Omega)) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega.$$
(2.89)

З вільної енергії Гельмгольца можна порахувати повні хімічні потенціали у наближенні SPT2a для кожної із компонент суміші. Використовуючи співвідношення

$$\beta \mu_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial \rho_{\alpha}} \left(\frac{\beta F}{V} \right), \qquad (2.90)$$

для HS компоненти отримаємо

$$(\beta\mu_{1})^{SPT2a} = \ln(\Lambda_{1}^{3}\rho_{1}) + \beta\mu_{1}^{0} - \ln(1 - \eta/\phi_{0}) + \rho\frac{V_{1}}{\phi_{0}}\frac{1}{1 - \eta/\phi_{0}} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\rho_{1}}\left(\rho A\frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}}\right) + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial\rho_{1}}\left[\rho B\left(\frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}}\right)^{2}\right]$$
(2.91)

і для HSC компоненти будемо мати

$$(\beta\mu_2)^{SPT2a} = \ln(\Lambda_2^3\rho_2) + \sigma(f(\Omega)) + \beta\mu_2^0 - \ln(1 - \eta/\phi_0) + \rho\frac{V_2}{\phi_0}\frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\rho_2}\left(\rho A \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right) + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial\rho_2}\left[\rho B\left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0}\right)^2\right].$$
(2.92)

Вирази для похідних у рівняннях (2.91)–(2.92) наведені в додатку Б. Далі, ми беремо границю $\phi \to \phi_0$ у всіх членах рівняння (2.84), крім першого члена, і, як результат, отримуємо тиск у наближенні SPT2b:

$$\left(\frac{\beta P}{\rho}\right)^{SPT2b} = \left(\frac{\beta P}{\rho}\right)^{SPT2a} - \frac{\phi}{\eta}\ln\left(1 - \eta/\phi\right) + \frac{\phi_0}{\eta}\ln\left(1 - \eta/\phi_0\right).$$
(2.93)

Відповідно, для вільної енергії маємо

$$\left(\frac{\beta F}{V}\right)^{SPT2b} = \left(\frac{\beta F}{V}\right)^{SPT2a} + \rho \left\{-\left(1-\frac{\phi}{\eta}\right)\ln(1-\eta/\phi) + \left(1-\frac{\phi_0}{\eta}\right)\ln(1-\eta/\phi_0)\right\}.$$
(2.94)

Вирази для хімічних потенціалів для кожної з компонент HS/HSC суміші у наближенні SPT2b можна записати у наступному вигляді:

$$\beta \mu_{\alpha}^{SPT2b} = \beta \mu_{\alpha}^{SPT2a} - \ln\left(1 - \eta/\phi\right) + \ln\left(1 - \eta/\phi_{0}\right) + \left(\frac{\rho V_{\alpha}}{\eta} - 1\right) \frac{\beta (P^{SPT2b} - P^{SPT2a})}{\rho} - \frac{\rho V_{\alpha}}{\eta} \left(\frac{\phi}{\phi_{\alpha}} - 1\right) \left[\frac{\phi}{\eta} \ln\left(1 - \eta/\phi\right) + 1\right].$$

$$(2.95)$$

Щоб отримати унарну орієнтаційну функцію розподілу $f(\Omega)$, ми мінімізуємо вільну енергію відносно варіацій $f(\Omega)$. Беручи відповідну функціональну похідну, будемо мати нелінійне інтегральне рівняння:

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + \frac{8}{\pi} C \int f(\Omega') \sin \gamma(\Omega_1 \Omega') d\Omega' = 0, \qquad (2.96)$$

де

$$C = \frac{\eta_2/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) + \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\eta \right) \right],$$
(2.97)

і λ — константа, яка визначається з умови нормування (2.62),

$$\phi_0 = 1 - \eta_0, \tag{2.98}$$

$$p'_{0\lambda} = -3\eta_0 k_{20}. \tag{2.99}$$

2.2.3. Поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі

У попередньому підрозділі був застосований підхід SPT2 для опису фазової поведінки HS/HSC суміші в об'ємі. Порівнюючи результати, отримані в рамках нашої теорії, з результатами комп'ютерного моделювання, ми виявили, що при відносно малих довжинах твердих сфероциліндрів L_2 точність опису ізотропнонематичного фазового переходу у HS/HSC суміші значно погіршується. Оскільки за рахунок зменшення довжини L_2 область ізотропно-нематичного фазового переходу зміщується в сторону більших густин, ми припускаємо, що проблема підходу
SPT2 у випадку невеликих значень L₂ пов'язана з точністю теорії SPT при великих густинах.

Як відомо, [43] в теорії SPT для HS плину термодинамічні властивості збігаються з результатами, отриманими з аналітичного розв'язку інтегрального рівняння Перкуса-Євіка, що далеко не ідеально при високих густинах плину. Щоб удосконалити нашу теорію, ми вводимо ефективну поправку Карнагана-Старлінга в наш формалізм [143] для випадку плину в пористій матриці і представляємо рівняння стану наступним чином:

$$\frac{\beta P^{SPT2b-CS}}{\rho} = \frac{\beta P^{SPT2b}}{\rho} + \frac{\beta \Delta P^{CS}}{\rho}, \qquad (2.100)$$

де $\frac{\beta P^{SPT2b}}{\rho}$ задано рівнянням (2.93), $\frac{\beta \Delta P^{CS}}{\rho}$ — поправка Карнагана-Старлінга, що визначається як [43]

$$\frac{\beta \Delta P^{CS}}{\rho} = -\frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1-\eta/\phi_0)^3}.$$
(2.101)

Проводячи подібну процедуру, описану у попередньому підрозділі, отримаємо вираз для вільної енергії Гельмгольца:

$$\frac{\beta F^{SPT2b-CS}}{V} = \frac{\beta F^{SPT2b}}{V} + \frac{\beta \Delta F^{CS}}{V}, \qquad (2.102)$$

де перший член $\frac{\beta F^{SPT2b}}{V}$ заданий рівнянням (2.94) а другий записуємо у наступному вигляді:

$$\frac{\beta \Delta F^{CS}}{V} = \rho \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^2} \right]$$
(2.103)

Таким чином, для хімічних потенціалів маємо:

$$\beta \mu_{\alpha}^{SPT2b-CS} = \beta \mu_{\alpha}^{SPT2b} + \beta \Delta \mu_{\alpha}^{CS}, \qquad (2.104)$$

де перший член $\beta \mu_{\alpha}^{SPT2b}$ задано рівнянням (2.95), а другий визначається як

$$\beta \Delta \mu_{\alpha}^{CS} = \ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^2} - \frac{\eta_{\alpha}/\phi_0}{x_{\alpha}} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^3}.$$
 (2.105)

Наступний крок, який стосується удосконалення теорії SPT, пов'язаний з виразом (2.97) для параметра C в нелінійному інтегральному рівнянні (2.96) для унарної орієнтаційної функції розподілу $f(\Omega)$. Вираз (2.97) для параметра C має два доданки. У першому доданку з'являється внесок від коефіцієнта $a_2(\tau(f))$, а у другому — від коефіцієнта $b_2(\tau(f))$ у виразі (2.94) для вільної енергії. Ми пропонуємо аналоги для цих двох членів у відповідному інтегральному рівнянні для унарної орієнтаційної функції розподілу, розглядаючи HSC плин в рамках підходу Парсонса-Лі (PL) [123, 124]. Було показано, що перший член, який з'являється через коефіцієнт $a_2(\tau(f))$ у наближенні SPT2b, такий самий як у підході PL. Але існує певна різниця, яка стосується другого члена. Можна показати, що ввівши параметр δ як множник перед коефіцієнтом $b_2(\tau(f))$, можна отримати практично однакові результати для опису ізотропно-нематичного фазового переходу як з підходу SPT2, так і з PL. Після узагальнення цього результату на випадок HS/HSC суміші, ми можемо переписати вираз (A.4) для $b_2(\tau(f))$ у наступній формі:

$$b_{2}(\tau(f)) = \left[\left(\frac{3}{4} s_{1} + \frac{3}{2} k_{1} \right) \frac{\eta_{1}}{\eta} + \left(\frac{3(2\gamma_{2} - 1)}{3\gamma_{2} - 1} + \delta \frac{3(\gamma_{2} - 1)^{2} \tau(f)}{3\gamma_{2} - 1} \right) \frac{\eta_{2}}{\eta} - \frac{p_{0\alpha}'}{\phi_{0}} - \frac{1}{2} \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \right] \times \left(3k_{1} \frac{\eta_{1}}{\eta} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2} - 1} \frac{\eta_{2}}{\eta} - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \right).$$
(2.106)

Використовуючи теорію Парсонса-Лі в рамках дослідження Онзаґера для нескінченно довгих HSC частинок, ми вивели $\delta = \frac{3}{8}$ [124]. Як результат, маємо новий вираз для C:

$$C = \frac{\eta_2/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) + \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \delta \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\eta \right) \right].$$
 (2.107)

2.2.4. Результати та обговорення

Підхід, запропонований у даному розділі, дозволяє описати термодинамічні властивості бінарних сумішей твердих сфер і твердих сфероциліндрів, обмежених невпорядкованим пористим середовищем, яке представлене твердими сферами. Важливо зазначити, що ця теорія відтворює правильні результати для термодинамічних величин розглядуваних систем і здатна точно прогнозувати ізотропнонематичний фазовий перехід у компоненті твердих сфероциліндрів.

Використовуючи підхід SPT2, ми порахували тиск суміші P як функцію упаковки η . На рисунку 2.5 ми порівнюємо отримані результати для суміші в об'ємному випадку при різних концентраціях твердих сфер x_1 з даними комп'ютерного моделювання [129, 151]. Розглянуто наближення SPT2b і його модифікацію SPT2b-CS із введеними поправками Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі. Як ми передбачали, наближення SPT2b-CS добре співпадає з результатами комп'ютерного моделювання. Це можна спостерігати для випадку сумішей ($x_1 = 0.1$ і $x_1 = 0.2$), в той час як для чистого плину ($x_1 = 0$) різниця між обома наближеннями незначна. В цьому випадку теоретичні результати точно відповідають даним моделювання, взятих з роботи [151]. Однак, трохи гірше співпадіння з симуляціями, взятими із роботи [129], де значення тиску, отримані з симуляцій, стають нижчими за теоретичні дані при упаковках η , близьких до ізотропнонематичного переходу I-N. Така тенденція зберігається і для сумішей (Рис. 2.5) з концентраціями твердих сфер $x_1 = 0.1$ і $x_1 = 0.2$.

Розглянемо співіснування ізотропної і нематичної фаз у компоненті твердих сфероциліндрів в залежності від концентрації твердих сфер x_1 і упаковки матричних частинок η_0 . Базовий опис ізотропно-нематичного переходу твердих сфероциліндрів можна отримати з біфуркаційного аналізу інтегрального рівняння (3.11) для унарної орієнтаційної функції розподілу $f(\Omega)$. Це рівняння має таку ж форму, як відповідне рівняння, отримане Онзагером [118] для чистого плину твердих сфероциліндрів у границі $L_2 \to \infty$ і $R_2 \to 0$, коли приведена густина плину $c_2 = \frac{1}{2}\pi\rho_2 L_2^2 R_2$ фіксована. Використовуючи біфуркаційний аналіз інтегрального рівняння (3.11) було виявлено, що це рівняння має дві характеристичні точки C_i і C_n [143], які визначають діапазон стійкості розглядуваної суміші. Точка C_i відповідає максимально можливому значенню густини твердих сфероциліндрів у стабільній ізотропній фазі. Точка C_n відповідає мінімальному значенню густини твердих сфероциліндрів у стабільній нематичній фазі. Для моделі Онзагера мінімізація інтегрального рівняння відносно орієнтаційної функції розподілу $f(\Omega)$ приводить до відповідних рівнянь, чисельний розв'язок яких дає густини співіснуючих ізотропної і нематичної фаз плину твердих сфероциліндрів [144–146]:

$$c_i = 3.289, \qquad c_n = 4.192.$$
 (2.108)

Для суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів, обмежених пористим середовищем ми можемо використати границю Онзагера у виразі для *C*:

$$C = \frac{\eta_2/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) + \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \delta \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\eta \right) \right], \quad (2.109)$$

і таким чином прийдемо до такої форми:

$$C = \frac{c_2}{\phi_0} \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0}.$$
(2.110)

З рівняння (2.110) видно, що ізотропно-нематичний перехід сфероциліндричних частинок у матриці зсувається в сторону нижчих густин c_2 , якщо коефіцієнт упаковки матриці зростає $\eta_0 = 1 - \phi_0$. Точно так на упаковку твердих сфероциліндрів c_2 впливає зростання коефіцієнта упаковки твердих сфер η_1 . В загальному випадку, коли параметри L_2 і R_2 скінченні, ми можемо написати:

$$C_i = 3.289, \qquad C_n = 4.192, \tag{2.111}$$

де C_i і C_n визначаються з рівняння (2.109). Такий підхід дозволяє оцінити коефіцієнт упаковки суміші, при якому в компоненті твердих сфероциліндрів співіснують ізотропна і нематична фази. Використовуючи умови (2.111) ми розв'язуємо рівняння (2.109) відносно η , де η_2 можна визначити через x_1 як

$$\eta_2 = \frac{\eta(1-x_1)V_1}{x_1V_1 + (1-x_1)V_2},\tag{2.112}$$

і x_1 концентрація сферичних частинок у суміші і η — повний коефіцієнт упаковки суміші. Як наслідок, фракції упаковок в ізотропній фазі $\eta = \eta_i$ і в нематичній

фазі $\eta = \eta_n$ пораховані для суміші в об'ємному ($\eta_0 = 0$) випадку і при наявності пористого середовища (в матриці).

На Рисунку 2.6 представлено результати біфуркаційного аналізу для кривих співіснування ізотропної і нематичної фаз в суміші у координатах $x_1 - \eta$. Розглянуто два розміри сфероциліндричних частинок $L_2/D_2 = 5$ (Рисунок 2.6, ліва панель) і $L_2/D_2 = 20$ (Рисунок 2.6, права панель). Розміри сферичних частинок суміші в обох випадках ті самі і дорівнюють діаметру сфероциліндрів $(D_1 = D_2)$. З іншої сторони, розміри матричних сферичних частинок дорівнюють довжині сфероциліндрів ($D_0 = L_2$). Значення параметрів для розглянутої моделі вибрано у відповідності зі значеннями, використаними в комп'ютерному моделюванні [30, 129, 133]. Порівняння наших теоретичних розрахунків з даними комп'ютерного моделювання для випадку $L_2/D_2 = 5$ показує, що біфуркаційний аналіз правильно описує область ізтропно-нематичного переходу для суміші в об'ємі. Однак, різниця між значеннями співіснуючих густин η_n і η_i набагато більша, ніж в результатах комп'ютерного моделювання. З іншої сторони, для довгих HSC частинок $(L_2/D_2 = 20)$ η_n і η_i дуже добре співпадають з симуляціями для чистого HSC плину в об'ємі [23]. Це говорить про те, що точність біфуркаційного аналізу підвищується зі збільшенням довжини сфероциліндрів. Неочікувано, але як для суміші в об'ємі, так і в пористій матриці, можна спостерігати досить погане співпадіння наших результати з даними моделювання, отриманих Шмідтом у роботі [30]. Однак, це може бути пов'язано зі статистичною похибкою комп'ютерного моделювання.

З якісного порівняння кривих співіснування на Рисунку 2.6 для об'ємного випадку і для сумішей в матриці, бачимо, що коефіцієнти упаковки ізотропної і нематичної фаз зменшуються зі збільшенням коефіцієнта упаковки матриці, в той час як зростання концентрації HS частинок призводить до зростання коефіцієнта упаковки суміші η . Ця тенденція спостерігається як в біфуркаційному аналізі, так і в симуляціях.

Хоча біфуркаційний аналіз дає нам хороший опис ізотропно-нематичного фазового переходу у досить широкому діапазоні параметрів, він все ж залишає-

ться обмеженим, оскільки не відтворює всю фазову діаграму навіть на якісному рівні. У роботі [132] було показано, що при певних значеннях концентрації HS частинок у співіснуючих фазах відбуваються процеси розшарування, які призводять до збагачення нематичної фази HSC частинками і збагачення ізотропної фази HS частинками. Це випливає з умов термодинамічної рівноваги, згідно яких тиск HS/HSC суміші P, а також хімічні потенціали кожної з компонент μ_1 і μ_2 в ізотропній фазі мають бути такими ж як в нематичній фазі:

$$P(\eta_i, x_{1,i}) = P(\eta_n, x_{1,n}), \qquad \mu_1(\eta_i, x_{1,i}) = \mu_1(\eta_n, x_{1,n}), \qquad \mu_2(\eta_i, x_{1,i}) = \mu_2(\eta_n, x_{1,n}),$$
(2.113)

де $x_{1,i}$ і $x_{1,n}$ — концентрації HS частинок в ізотропній і нематичній фазах відповідно. Ця система рівнянь може бути розв'язана відносно η_i , η_n і x_i при фіксованих x_n . Аналогічно, можемо зафіксувати x_i , а x_n використати як змінну. Пораховані коефіцієнти упаковки і концентрації дають залежності η від x_1 у кожній з фаз, таким чином, криві спвіснування можуть бути пораховані і зображені у координатх $x_1-\eta$.

Використовуючи вирази для тиску P і хімічних потенціалів μ_1 , μ_2 , отриманих нами в рамках наближення SPT2b-CS (4.11) і (4.15), ми чисельно розв'язали рівняння (2.113) в комбінації з (3.11), де C визначається виразом (2.109). Для цього ми застосували алгоритм Ньютона-Рафсона. Коефіцієнти упаковок HS/HSC суміші і концентрації HS частинок у співіснуючих ізотропній і нематичній фазах пораховані з похибкою менше 10^{-9} . Ми представляємо фазові діаграми співіснування ізотропної і нематичної фаз у сумішах HS/HSC, обмежених пористим середовищем з $L_2/D_2 = 5$ на Рисунку 2.7 і з $L_2/D_2 = 20$ на Рисунку 2.8. Аналогічно, як у біфуркаційному аналізі, ми ставимо розміри HS частинок суміші $D_1 = D_2$, а розміри матричних частинок $D_0 = L_2$. З рисунків видно, що загальна форма кривих співіснування ізотропної і нематичної фаз цастинок коефіцієнт упаковки суміші η монотонно зростає зі збільшенням x_1 як в ізотропній фазі, так і в нематичній.

Варто зазначити, що концентрація x_1 в нематичній фазі є завжди менша,

ніж у співіснуючій ізотропній фазі. Ця різниця є незначна при нижчих упаковках нематичної фази, і постійно зростає зі збільшенням η . Така поведінка спостерігається до певної точки, у якій починається процес розшарування (система переходить в режим "demixing") і різниця концентрацій HS частинок у співіснуючих фазах росте значно швидше. Ця точка відповідає значенню $x_1 \sim 0.44$ для $L_2/D_2 = 5$ і $x_1 \sim 0.87$ для $L_2/D_2 = 20$. Можна спостерігати, що при більших значеннях x_1 нематична фаза не існує. Подальше зростання x_1 в ізотропній фазі призводить до зменшення x₁ в нематичній фазі. В ізотропній фазі залежність η від x_1 не є монотонною і при великих концентраціях η повільно зменшується $(x_1 \sim 0.85$ для $L_2/D_2 = 5$ і $x_1 \sim 0.97$ для $L_2/D_2 = 20$), а потім різко зростає, коли x_1 прямує до 1. В нематичній фазі x_1 різко зменшується зі збільшенням η і прямує до 0 при максимальному значенню упаковки HSC частинок. Така поведінка вперше була описана для HS/HSC суміші в об'ємі у роботі [132] з використанням підходу Парсонса-Лі. Бачимо, що для HS/HSC сумішей в пористих середовищах фазові діаграми якісно відтворюють об'ємний випадок, при цьому І-N фазовий перехід при наявності матриці відбувається при менших занченнях коефіцієнта упаковки η . Окрім цього, ми виявили деякі особливості фазової поведінки, які безпосередньо пов'язані з ефектами пористого середовища.

Разом зі зміщенням області I-N переходу в сторону нижчих значень η з Рисунка 2.8 для $L_2/D_2 = 20$ видно, що ця область стає вужчою, коли коефіцієнт упаковки матриці зростає. Таку ж тенденцію можна спостерігати і для HSC частинок з розмірами $L_2/D_2 = 5$ на Рисунку 2.7, однак вона не настільки помітна. Ще один ефект, пов'язаний із наявністю пористого середовища, появляється у точці, в якій системі починає відбуватися розшарування. Для $L_2/D_2 = 5$ розшарування спостерігається при однакових концентраціях HS частинок. Для $L_2/D_2 = 20$ (Рисунок 2.8) ця концентрація змінюється в залежності від η_0 і зсувається в область менших значень x_1 зі збільшенням η_0 .

Ще один важливий ефект, спричинений наявністю невпорядкованого пористого середовища, спостерігається у сумішах з видовженими частинками. Особливо це стосується частинок досить витягнутої форми, які не можуть бути ефективно упаковані в невпорядковане середовище матриці. У нашій роботі такими видовженими частинками є сфероциліндри і максимальний коефіцієнт упаковки чистих HSC обмежений пористість пробної частинки ϕ_2 (2.71). Для чистих сфер пористістю пробної частинки задається величиною ϕ_1 (2.70), яка повинна бути більшою за ϕ_2 . Для HS/HSC суміші ми ввели величину ϕ (2.83), яка є комбінацією ϕ_1 і ϕ_2 , тоді вираз (2.83) можна переписати через η і x_1 наступним чином:

$$\phi = \left[x_1 V_1 + (1 - x_1) V_2\right] \left(\frac{x_1}{\phi_1} + \frac{(1 - x_1)}{\phi_2}\right)^{-1}.$$
(2.114)

Використовуючи отриманий вираз і беручи до уваги умову для коеіцієнта упаковки для HS/HSC суміші у матриці, $\eta < \eta_{max} \equiv \phi$, можна передбачити граничну лінію, яку не можна перетнути в сторону збільшення η або зменшення x_1 . На Рисунку 2.9 показано кілька прикладів для залежностей ϕ від концентрації HS частинок x_1 . Як і очікувалось, максимальний коефіцієнт упаковки HSC частинок менший, ніж для HS частинок ($\phi(x_1 = 0) < \phi(x_1 = 1)$). Ці результати пояснюють причину, через яку деякі з кривих співіснування обриваються у певній точці на Рисунках 2.7 і 2.8 і не можуть досягнути $x_1 = 0$ в нематичній фазі при більш високих упаковках. Наприклад, така поведінка спостерігається для HS/HSC сумішей в матрицях з коефіцієнтами упаковки $\eta_0 = 0.1$ і 0.2 у випадку $L_2/D_2 = 5$, і для $\eta_0=0.2$ і0.3у випадку $L_2/D_2=20.$ Ми розглядаємо також I-N криві співіснування для тих же параметрів системи, що і раніше $(L_2/D_2 = 5 \text{ i } L_2/D_2 = 20)$, але у координат
х $x_1–\eta_0.$ Слід зазначити, що для HS/HSC сумішей в невпорядкованих матрицях результатів комп'ютерного моделювання в літературі немає на даний момент. У роботі [30] можна знайти дані моделювання для чистого HSC плину у невпорядкованій матриці. На Рисунку 2.10 ми додатково перевірили нашу теорію, порівнюючи наші результати для випадку $x_1 = 0$ з даними симуляцій. Як видно для $L_2/D_2 = 5$, підхід, запропонований нами, добре описує всю нематичну гілку, і трохи переоцінює дані у ізотропній фазі. Така ж тенденція спостерігається для HS/HSC суміші в об'ємі на Рисунку 2.7, де ми порівнюємо криві співіснування ізотропної і нематичної фаз даними комп'ютерного моделювання, взятих з робіт [129, 133].

2.2.5. Висновки

Теорія масштабної частинки, яка раніше була застосована для опису термодинамічних властивостей твердосферного плину в пористій матриці, у даному розділі узагальнена на випадок бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів. Знайдено аналітичні вирази для тиску і хімічних потенціалів кожної із компонент плину. Для коректного опису термодинамічних величин введено поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі. Шляхом мінімізації вільної енергії відносно унарної орієнтаційної функції розподілу отримано нелінійне інтегральне рівняння. З біфуркаційного аналізу цього рівняння досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід. З іншої сторони, проведено дослідження на основі умов термодинамічної рівноваги. Показано, що обидва підходи коректно відтворюють загальні тенденції у ізотропно-нематичному фазовому переході при малих концентраціях сфер суміші. Однак, термодинамічний підхід передбачає розшарування в системі при великих концентраціях твердих сфер, що було неможливо передбачити в біфуркаційному аналізі. Вплив невпорядкованого пористого середовища на ізотропно-нематичний фазовий перехід і розшарування в системі обговорено в координатах повної упаковки суміші і концентрації сфер для кожної із співіснуючих фаз.

Показано, що збільшення упаковки матричних частинок (зменшення пористості) зсуває область співіснування ізотропної і нематичної фаз в сторону менших упаковок суміші. Водночас, ця область стає вужчою. Для випадку довгих сфероциліндрів виявлено, що в системі відбувається розшарування при менших концентраціях твердих сфер, якщо упаковка матриці більша. Ми виявили існування границі $\eta - \phi$, при якій в суміші досягнута максимальна упаковка η у відповідних матрицях. Для бінарної суміші без матриці показано, що фазова поведінка, прогнозована нашою теорією, добре узгоджується з даними комп'ютерного моделювання.



Рис. 2.5. Рівняння стану для HS/HSC сумішей з $L_2/D_2 = 5$ і $D_1 = D_2$ при різних концентраціях HS x_1 в об'ємі. 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 [151] і трикутники [129].



Рис. 2.6. 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 [133], ромби [129], квадрати [23], трикутники [30]. Пунктирні лінії і відкриті символи відповідають найвищим густинам в ізотропній фазі, а суцільні лінії – найнижчим густинам в нематичній фазі.



Рис. 2.7. Співіснування ізотропної і нематичної фаз в рамках наближення SPT2b-CS для HSC/HS суміші з $L_2/D_2 = 5$ і $D_1 = D_2$ обмеженої матрицями різних упаковок $\eta_0 = 0.0 - 0.15$, $D_0 = L_2$. Лінії — наближення SPT2b-CS. Символи — результати комп'ютерного моделювання [133] і [129] 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 нематичної фази. Штрих пунктирні лінії з вказівниками $\eta = \phi$ позначають границі, де упаковки суміші досягають свого максимального значення у відповідних матрицях (зелені: $\eta_0 = 0.10$, сині: $\eta_0 = 0.15$).



Рис. 2.8. Співіснування ізотропної і нематичної фаз в рамках наближення SPT2b-CS для HSC/HS суміші з $L_2/D_2 = 20$ і $D_1 = D_2$ обмеженої матрицями різних упаковок $\eta_0 = 0.0 - 0.30$, $D_0 = L_2$. Лінії — наближення SPT2b-CS. Пунктирні лінії відповідають максимальним густинам в ізотропній фазі. Суцільні криві позначають мінімальні густини в нематичної фази. Штрих пунктирні лінії з вказівниками $\eta = \phi$ позначають границі, де упаковки суміші досягають свого максимального значення у відповідних матрицях (зелені: $\eta_0 = 0.20$, сині: $\eta_0 = 0.30$).



Рис. 2.9. Пористість пробної частинки ϕ в залежності від концентрації HS частинок x_1 для HS/HSC суміші з $L_2/D_2 = 5$ (ліва панель) і $L_2/D_2 = 20$ (права панель) обмеженої матрицями різних упаковок; $D_1 = D_2$, $D_0 = L_2$.



Рис. 2.10. Криві співіснування ізотропної і нематичної фаз чистого HSC плину з $L_2/D_2 = 5$ (верхня панель) і $L_2/D_2 = 20$ (нижня панель) обмеженого матрицями різних упаковок $\eta_0 = 0.0 - 0.30$. Суцільні і пунктирні криві позначають результати наближення SPT2b-CS. Штрих пунктирні і пунктирні криві відповідають результатам біфуркаційного аналізу. Комп'ютерне моделювання: кружки[30], ромби[151], квадрати[23], трикутники [129].

РОЗДІЛ З

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ІОННОГО ПЛИНУ ТВЕРДИХ СФЕР В ТВЕРДОСФЕРОЦИЛІНДРИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

3.1. Вступ

Протягом останніх трьох десятиліть в теорії розчинів електролітів велика увага зосереджена на вивченні фазових переходів типу "рідина-рідина", які зумовлені кулонівською взаємодією. Найпростішою теоретичною моделлю, яка використовується для опису таких систем, як в теоретичних підходах, так і в комп'ютерному моделюванні, є, так звана, обмежена примітивна модель (RPM restricted primitive model) плину. У рамках цієї моделі розчин електроліту представлений електронейтральною двокомпонентною сумішшю заряджених твердих сфер однакового діаметру та валентності, занурених в безструктурний діелектричний континуум. Проведені теоретичні дослідження RPM плину передбачають фазовий перехід, аналогічний переходу "газ-рідина" [1, 4-6]. Теоретичні розрахунки знайшли підтвердження в дослідженнях, виконаних за допомогою комп'ютерного моделювання [67, 152–154]. Розглядалися модифікації моделі RPM, де враховувалася розмірна або/і зарядова асиметрія іонів, зокрема асиметричні примітивні моделі (РМ) іонної рідини [2]. Вплив невпорядкованого пористого середовища на фазову поведінку RPM і PM вивчено недавно в роботах [7–9, 11]. Варто зазначити, що фазовий перехід типу "рідина-рідина", аналогічний переходу "газ-рідина" в RPM, спостерігався експериментально у неводних розчинах електролітів з низькою діелектричною постійною розчинника [68, 155, 156].

Основним недоліком моделі RPM плину є припущення про континуум розчинника, в якому повністю нехтується вплив структури розчинника. Найпростіша можлива модель, яка явно описує присутність розчинника – це суміш плину RPM та плину нейтральних твердих сфер (RPM-HS суміш). В такій моделі полярна природа розчинника представлена неявно фоновим континуумом із діелектричною постійною. При цьому в RPM-HS суміші спостерігається фазовий перехід типу розшарування, що супроводжується утворенням фаз із різною концентрацією іонів. Раніше було запропоновано теоретичне вивчення фазової поведінки таких сумішей за допомогою середньосферичного наближення (MSA) [16] та середньосферичного наближення, яке враховує зв'язування протилежно заряджених іонів в пари (PMSA) [17]. Нещодавно [18], порівняльний аналіз був проведений в рамках дослідження фазового переходу "рідина-рідина" в суміші RPM-HS із використанням трьох теоретичних підходів: наближення хаотичних фаз (RPA) із регуляризацією кулонівського потенціалу Вікса-Чандлера-Андерсона (WCA) [157, 158], середньосферичного наближення (MSA) [98–101] і асоціативного середньосферичного наближення (AMSA) [76, 77]. Результати продемонстрували, що AMSA приводить до найкращого узгодження із наявними даними комп'ютерного моделювання [19], якщо константа асоціації береться у вигляді, запропонованому Олауссеном та Стеллом [21]. У роботах [159, 160] використовувались наближення MSA і AMSA для вивчення системи RPM плину із явним врахуванням розчинника, змодельованого диполями твердих сфер.

У звичайних електролітичних розчинах неорганічних солей фазовий перехід "рідина–рідина" не спостерігається через високу температуру плавлення в цих системах [156]. Фазовий перехід "рідина-рідина" зазвичай відбувається в електролітичних розчинах органічних солей, молекули яких мають більш складну форму [68, 155, 156]. У цьому розділі ми вивчаємо фазову діаграму "рідина–рідина" для іонної моделі розчину, в якій молекули розчинника мають несферичну форму. Ми зосередимось на суміші RPM плину і плину незаряджених твердих сфероциліндрів (HSC). Тут і надалі, таку систему ми позначаємо як RPM-HSC суміш. Вра-

хування несферичності молекул розчинника в системах RPM-HSC призводить до більш складної фазової поведінки ніж у сумішах RPM-HS, де всі частинки мають сферичну форму. Фазовий перехід "рідина-рідина" типу розшарування, який зумовлений міжіонною кулонівською взаємодією, може супроводжуватись також переходом з ізотропної в нематичну фазу, що відбувається внаслідок орієнтаційного впорядкування HSC частинок. Таким чином, розгляд RPM-HSC суміші дозволяє дослідити вплив нематичного розчинника на іонну підсистему, і навпаки – врахувати вплив іонної підсистеми на нематичну рідкокристалічну фазу розчинника. Ці явища є важливими з огляду на те, що орієнтаційне впорядкування молекул розчинника впливає на транспорт іонів і, як наслідок, на електричний струм, що протікає в електроліті [134]. Відомо також, що іонна підсистема може відігравати значну роль у стабілізації нематичної фази [161], а також у процесах самоскупчення рідкокристалічних нанотемплантів, які використовуються у виготовленні сонячних батарей [162]. Щоб вивчити вплив несферичності молекул розчинника на фазовий перехід "рідина-рідина", на додаток до RPM-HSC суміші, ми розглядаємо суміш RPM плину та плину "еквівалентних" твердих сфер HS, об'єми в яких такі ж, як і в HSC частинок. У нашому дослідженні таку систему ми позначаємо як RPM-HS суміш. Таким чином, ми досліджуємо дві подібні моделі, але в моделі (RPM-HSC) нейтральні молекули розчинника мають витягнуту форму у вигляді сфероциліндрів, а в моделі (RPM-HS) – молекули нейтральних розчинників є сферичними. Для обох моделей застосовано теорію AMSA, яка описує внесок електростатичної взаємодії в термодинамічні властивості іонної компоненти. При цьому, враховано внесок, що виникає за рахунок парної асоціації (зв'язування) між протилежно зарядженими іонами. Згідно теорії AMSA, іони представляються як система вільних іонів та іонних пар, що знаходяться в хімічній рівновазі, яка визначається законом діючих мас (MAL) [76, 77, 95, 96]. Варто зауважити, що у випадку нехтування явищами асоціації між іонами, теорія AMSA зводиться до наближення MSA. Щоб показати важливість врахування зв'язування між протилежно зарядженими іонами в досліджуваних нами системах, ми порівнюємо результати, отримані в наближеннях AMSA і MSA.

Для розрахунку внеску від взаємодії твердого кору частинок у термодинаміку моделі RPM-HSC використовується теорія масштабної частинки (SPT) для системи нейтральних частинок HS та HSC (HS-HSC суміш). Теорія SPT розроблена Рейссом та колегами [46, 47] для системи суміші твердих сфер, а потім була розвинута на несферичні частинки в [58, 60, 62]. Нещодавно [50, 130], теорія SPT була узагальнена для випадку HS-HSC суміші. У [130] отримано аналітичні вирази для вільної енергії, тиску та хімічних потенціалів, на основі чого вивчено фазові переходи між ізотропною та нематичною фазами у суміші HS-HSC. Крім того, запропонований підхід був розвинутий на опис термодинамічних властивостей та орієнтаційного впорядкування у HS-HSC суміші, яка просторово обмежена невпорядкованим пористим середовищем [131], де теорія SPT була удосконалена введенням поправок Карнахана-Старлінга (CS) та Парсонса-Лі (PL) [123, 124, 163]. Завдяки цим поправкам, аналітичні вирази для термодинамічних величин, отриманих в SPT, зводяться до формул наближення CS [164], якщо довжина частинок HSC дорівнює нулю, а діаметри частинок HSC та HS є однаковими. Це суттєво покращує опис теорії SPT для суміші HS-HSC при високих значеннях упаковки частинок. У даному розділі ми пропонуємо модифікацію поправки CS, за рахунок чого вирази теорії SPT можна звести до формули Мансуорі-Карнахана-Старлінга-Ліланда [165], якщо довжина HSC частинок дорівнює нулю, проте діаметр HSC і HS частинок може бути різним. Поправка PL покращує опис фазового переходу між ізотропною і нематичною фазами при невеликих довжинах сфероциліндрів. Це нове формулювання теорії SPT для суміші HS-HSC використовується для опису системи відліку у теоріях AMSA та MSA.

3.2. Теорія

3.2.1. Модель

Розглянемо модель іонного плину з розчинником у вигляді нейтральних твердих сфероциліндрів (HSC). Частинки розчинника описуються довжиною L_2 і діаметром D_2 . Іонний плин представляється обмеженою примітивною моделлю

іонної рідини (RPM), яка моделюється протилежно зарядженими твердими частинки сферичної форми (іони) із числовою густиною $\rho_1 = \rho_+ + \rho_-$. При цьому, кількість позитивно і негативно заряджених частинок є однакова $\rho_+ = \rho_-$ (умова електронейтральності). Іони взаємодіють з парним потенціалом:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{\varepsilon r}, & r \ge \sigma_1 \end{cases},$$
(3.1)

де $Z_{+} = -Z_{-} = 1$, $\sigma_{1} = 2R_{1}$ — діаметр іонів, R_{1} — радіус іонів, е — елементарний заряд, і ε — діелектрична стала розчинника. У випадку, коли іони і HSC частинки розчинника взаємодіють виключно твердим кором, вільну енергію Гельмгольца для RPM-HSC суміші можна записати у наступному вигляді:

$$\beta F = \beta F^{\text{ref}} + \beta \Delta F^{\text{ion}}, \qquad (3.2)$$

де F^{ref} — вільна енергія системи відліку, представлена у вигляді суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів (HS-HSC суміш). ΔF^{ion} — внесок у вільну енергію від іонної підсистеми, $\beta = 1/k_BT$.

3.2.2. Система відліку: теорія масштабної частинки

Систему відліку представлено двокомпонентною сумішшю твердих опуклих частинок (HCB) різної форми. Тверді опуклі частинки характеризуються трьома геометричними параметрами: V -об'єм частинки, площа її поверхні S і середня кривизна поверхні r, взята із множником $1/4\pi$ [61]. Для твердосферних чатинок із радіусом R_1 та частинок твердих сфероциліндрів з радіусом R_2 і з довжиною L_2 ці параметри виражаються відповідно співвідношеннями (2.1) і (2.2).

Використовуючи теорію SPT, запишемо рівняння стану для HS-HSC системи у наступному вигляді

$$\frac{\beta P^{\text{ref}}}{\rho} = \frac{\beta P^{\text{CS}}}{\rho} = \frac{\beta P^{\text{SPT}}}{\rho} + \frac{\beta \Delta P^{\text{CS}}}{\rho}, \qquad (3.3)$$

де перший доданок виражається рівнянням (2.30). Другий доданок є поправкою

типу Канрнагана-Старлінга (CS), яку введено, щоб покращити опис термодинамічних величин HS-HSC суміші при великих густинах. Ця поправка має вигляд

$$\frac{\beta \Delta P^{\rm CS}}{\rho} = -\frac{\eta^3}{(1-\eta)^3} \Delta_1. \tag{3.4}$$

В рівнянні (2.30), величини A і B розраховуються як:

$$A = \sum_{\alpha=1}^{2} x_{\alpha} a_{\alpha}, \qquad B = \sum_{\alpha=1}^{2} x_{\alpha} b_{\alpha}, \qquad (3.5)$$

а коефіцієнти a_{α} і b_{α} задаються згідно співвідношень (2.23)–(2.24). Нагадаємо, що

$$k_1 = \frac{R_2}{R_1}, \qquad s_1 = \frac{L_2}{R_1}, \qquad \gamma_2 = 1 + \frac{L_2}{2R_2},$$
 (3.6)

$$\eta = \eta_1 + \eta_2, \qquad \eta_1 = \rho_1 V_1, \qquad \eta_2 = \rho_2 V_2,$$
(3.7)

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad x_1 = \frac{\rho_1}{\rho}, \qquad x_2 = \frac{\rho_2}{\rho},$$
(3.8)

 $\delta = 3/8$ — слідує із поправки Парсонса-Лі (PL). В рівняннях (2.24), $\tau(f)$ визначається наступним чином:

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin[\gamma(\Omega_1, \Omega_2)] d\Omega_1 d\Omega_2, \qquad (3.9)$$

де $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ позначає орієнтацію HSC частинок, яка задається кутами ϑ і $\varphi, d\Omega = \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ — нормований нескінченно малий елемент тілесного кута, $\gamma(\Omega_1, \Omega_2)$ — кут між векторами орієнтації двох молекул, $f(\Omega)$ — унарна орієнтаційна функція розподілу, нормована таким чином, що

$$\int f(\Omega)d\Omega = 1. \tag{3.10}$$

Унарну орієнтаційну функцію розподілу $f(\Omega)$ можна отримати мінімізацією вільної енергії відносно варіації її розподілу. Ця процедура приводить до нелінійного інтегрального рівняння типу

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + C \int f(\Omega') \sin(\Omega_1, \Omega') d\Omega' = 0, \qquad (3.11)$$

де

$$C = \frac{\eta_2}{1-\eta} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} + \frac{1}{1-\eta} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \delta\left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2\right) \right]$$
(3.12)

і константа λ визначається з умови нормування (3.10).

В рівнянні (3.4), Δ_1 має вигляд

$$\Delta_1 = \frac{q_m s_m^2}{9v_m^2},\tag{3.13}$$

де

$$v_m = \sum_{\alpha} x_{\alpha} V_{\alpha}, \qquad s_m = \sum_{\alpha} x_{\alpha} S_{\alpha},$$

$$r_m = \sum_{\alpha} x_{\alpha} r_{\alpha}, \qquad q_m = \sum_{\alpha} x_{\alpha} q_{\alpha},$$
(3.14)

 $q_{\alpha} = r_{\alpha}^2$ та величини V_{α} , S_{α} і r_{α} розраховуються згідно рівнянь (2.1)–(2.2), (3.8). При $\Delta_1 = 1$, поправка CS співпадає з виразом, який використовується в роботі [131]. У нашому дослідженні використано поправку CS у вигляді (3.13) при умові, що R_2 є радіусом еквівалентних твердих сфер HS того самого об'єму, що й частинки твердих сфероциліндрів HSC.

Аналогічно до (3.3), парціальні хімічні потенціали $\beta \mu_{\alpha}^{r}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\beta \mu_{\alpha}^{r} = \beta \mu_{\alpha}^{\rm CS} = \beta \mu_{\alpha} + \beta \Delta \mu_{\alpha}^{\rm CS} , \qquad (3.15)$$

де вирази для $\beta \mu_1$ і $\beta \mu_2$ отримані в роботі [130]. Як результат, вирази для хімічного потенціалу $\beta \mu_1$ компоненти HS частинок знайдемо у вигляді

$$\beta \mu_{1}^{\text{SPT}} = \ln \Lambda_{1}^{3} \rho_{1} - \ln(1-\eta) + \frac{1}{2} \frac{\eta}{1-\eta} \left\{ a_{1} + 6 \frac{\rho_{1} V_{1}}{\eta} + \frac{\rho_{2} V_{1}}{\eta} \right. \\
\times \left[\frac{3}{4} s_{1} (1+2k_{1}) + 3k_{1} (1+k_{1}) \right] \right\} + \frac{1}{3} \frac{\eta^{2}}{(1-\eta)^{2}} \left\{ b_{1} + 3 \frac{\rho_{1} V_{1}}{\eta^{2}} \right. \\
\times \left[3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}} \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} \eta_{2} \right] + \frac{\rho_{2} V_{1}}{\eta^{2}} \left[9k_{1} \left(\frac{1}{2} s_{1} + k_{1} \right) \eta_{1} \right. \\
+ \left. \left(\frac{3}{4} \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} s_{1} + 3k_{1} \left[3 + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2} \delta \tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right] \right) \eta_{2} \right] \right\} \\
+ \beta P V_{1}, \qquad (3.16)$$

і для хімічного потенціалу $\beta \mu_2$ компоненти HSC частинок

$$\begin{aligned} \beta\mu_{2}^{\text{SPT}} &= \ln\Lambda_{2}^{3}\rho_{2} + \sigma(f) - \ln(1-\eta) \\ &+ \frac{1}{2}\frac{\eta}{1-\eta} \left\{ a_{2} + \frac{\rho_{1}V_{2}}{\eta} \left[\frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} + \frac{1}{2}\frac{1}{k_{1}^{2}}\frac{6(\gamma_{2}+1)}{3\gamma_{2}-1} \right] \right\} \\ &+ \frac{\eta}{2}\frac{\rho_{2}V_{2}}{\eta} \left[6 + \frac{6(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right] \right\} \\ &+ \frac{1}{3}\frac{\eta^{2}}{(1-\eta)^{2}} \left\{ b_{2} + \frac{\rho_{1}V_{2}}{\eta^{2}}\frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} \left[3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\eta_{2} \right] \right. \\ &+ \frac{\rho_{2}V_{2}}{\eta^{2}} \left[\left(\frac{3}{4}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}s_{1} + 3k_{1} \left[3 + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\delta\tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right] \right) \eta_{1} \\ &+ \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} \left(\frac{6(2\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1} + \frac{6(\gamma_{2}-1)^{2}\delta\tau(f)}{3\gamma_{2}-1} \right) \eta_{2} \right] \right\} + \beta PV_{2}, \quad (3.17)$$

де ентропійний доданок $\sigma(f)$ визначається, як

$$\sigma(f) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega, \qquad (3.18)$$

а унарна орієнтаційна функція розподілу $f(\Omega)$ отримується з рівняньнь (3.11)–(3.12).

Беручи до уваги рівняння (3.4) і (3.13), знаходимо вираз для $\beta \Delta \mu_{\alpha}^{\rm CS}$

$$\beta \Delta \mu_{\alpha}^{\text{CS}} = -\frac{V_{\alpha}}{v_m} \frac{\eta^3}{(1-\eta)^3} \Delta_1 + \frac{s_m}{9v_m^3} \left[(q_{\alpha}s_m + 2S_{\alpha}q_m)v_m - 2V_{\alpha}q_mS_m \right] \\ \times \left[\ln(1-\eta) + \frac{\eta}{1-\eta} - \frac{1}{2}\frac{\eta^2}{(1-\eta)^2} \right].$$
(3.19)

Слід зауважити: якщо у вирази, приведені вище, покласти довжину HSC частинок рівну нулю $(L_2 = 0)$, то отримуються парціальні хімічні потенціали і тиск двокомпонентної системи твердих сфер.

3.2.3. Опис кулонівських внесків: середньосферичне та асоціативне середньосферичне наближення

Внесок у вільну енергію, який виникає завдяки кулонівській взаємодії між іонами, розраховуємо в рамках асоціативного середньосферичного наближення

(AMSA). В цьому випадку $\Delta f^{\rm ion}=\Delta F^{\rm ion}/V$ можна записати в наступному вигляді [9, 77, 112]

$$\beta \Delta f^{\rm ion} = \beta f^{\rm mal} + \beta f^{\rm el}, \qquad (3.20)$$

де

$$\beta f^{\text{mal}} = \frac{\beta F^{\text{mal}}}{V} = \rho_1 \ln \alpha + \frac{\rho_1}{2} \left(1 - \alpha\right) \tag{3.21}$$

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

$$\beta f^{\rm el} = -\frac{\beta e^2}{\varepsilon} \rho_1 \frac{\Gamma^B}{1 + \Gamma^B \sigma_1} + \frac{\left(\Gamma^B\right)^3}{3\pi} \tag{3.22}$$

При цьому ступінь дисоціації α повинен задовільняти MAL, який формулюється наступним чином:

$$1 - \alpha = \frac{\rho_1}{2} \alpha^2 K, \tag{3.23}$$

де $K = K^{\gamma}K^0$ – константа асоціації, а K^0 – термодинамічна константа асоціації, що визначається при умові безмежного розведення чистої іонної системи. Слід звернути увагу на те, що існує певна неоднозначність визначення термодинамічної константи асоціації. В нашому дослідженні вибрано K^0 у формі, запропонованій Олауссоном і Стеллом [21]. Таке визначення для K^0 дає найкращу оцінку критичних параметрів для фазового переходу "газ-рідина" в рамках асоціативного підходу для RPM плину [112]. В наближенні AMSA, K^{γ} має вигляд [95, 96]

$$K^{\gamma} = g_{11}(\sigma_1) \exp\left[-b\frac{\Gamma^B \sigma_1 (2 + \Gamma^B \sigma_1)}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^2}\right],\qquad(3.24)$$

де $b = \lambda_B / \sigma_1 = \beta e^2 / \sigma_1 \varepsilon$ — безрозмірна довжина Б'єрума, Γ^B — параметр екранування, який виражається з рівняння

$$4\left(\Gamma^{B}\right)^{2}\left(1+\Gamma^{B}\sigma_{1}\right)^{3}=\kappa_{D}^{2}\left(\alpha+\Gamma^{B}\sigma_{1}\right),\qquad(3.25)$$

де $\kappa_D^2 = 4\pi q^2 \rho_1 / (\varepsilon k_B T)$ — квадрат оберненого радіуса Дебая. Слід зауважити, що без врахування асоціації ($\alpha = 1$), Γ^B зводиться до параметру екранування Γ , який

використовується в наближенні MSA [98–101]

$$\Gamma \sigma_1 = \frac{1}{2} [\sqrt{1 + 2\kappa_D \sigma_1} - 1]. \tag{3.26}$$

В рівнянні (3.24) $g_{11}(\sigma_1)$ є контактне значення радіальної функції розподілу у випадку присутності молекул розчинника. Для молекул розчинника сфероциліндричної форми маємо:

$$g_{11}(\sigma_1) = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(1-\eta)^2} \left(\eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{(1-\eta)^3} \left(\eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right)^2, \qquad (3.27)$$

де $\eta = \eta_1 + \eta_2$ – повна упаковка іонів і молекул розчинника, k_1 і γ_2 задаються рівняннями (3.6).

Використовуючи рівняння (3.21) і (3.23), отримуємо вирази для відповідних MAL внесків у тиск P^{mal} і хімічний потенціал μ_1^{mal} :

$$\beta P^{\text{mal}} = -\frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \left(1 + \rho_1 \frac{\partial \ln K^{\gamma}}{\partial \rho_1} \right), \qquad (3.28)$$

$$\beta \mu_1^{\text{mal}} = \ln \alpha - \frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \frac{\partial \ln K^{\gamma}}{\partial \rho_1}.$$
(3.29)

Для розрахунку внесків від електростатичної взаємодії (3.22), ми використовуємо просту інтерполяційну схему, відому як наближення "спрощене MSA" [114]. Це наближення досить точно описує ефекти екранування кулонівської взаємодії, проте нехтується явищами асоціації. В результаті отримуємо

$$\beta P^{\rm el} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi}, \qquad \beta \mu_1^{\rm el} = -\frac{1}{T^*} \frac{\Gamma \sigma_1}{(1 + \Gamma \sigma_1)}, \qquad (3.30)$$

де $T^* = b^{-1}$, а величина Γ визначена в рівнянні (3.26).

Беручи до уваги рівняння (3.3)–(3.18), (3.28)–(3.29) і (3.30), записуємо тиск і хімічні потенціали для системи RPM-HSC:

$$\beta P^{\text{AMSA}} = \beta P^{\text{CS}} + \beta P^{\text{mal}} + \beta P^{\text{el}}, \qquad (3.31)$$

$$\beta \mu_1^{\text{AMSA}} = \beta \mu_1^{\text{CS}} + \beta \mu_1^{\text{mal}} + \beta \mu_1^{\text{el}}, \qquad (3.32)$$

$$\beta \mu_s^{\text{AMSA}} = \beta \mu_s^{\text{CS}}. \tag{3.33}$$

Ці вирази використовуються нижче для отримання фазових діаграм на основі умови термодинамічної рівноваги. В наших розрахунках, ми доповнюємо наближення AMSA наближенням SIS (simple interpolation scheme) [114], підставляючи Γ (див. (3.26)) замість Γ^B в рівнянні (3.30). Це наближення є еквівалентним до термодинамічної теорії збурень Вертгайма першого роду [106]. Однак, цей підхід дає задовільну оцінку розташування критичної точки для RPM плину.

Нехтуючи в рівняннях (3.31)–(3.32) доданками, пов'язаними із асоціацією (MAL), отримуємо тиск і хімічні потенціали в наближенні MSA.

3.3. Результати та обговорення

Ми розглядаємо дві моделі: (i) бінарна суміш RPM і HSC частинок (RPM-HS); (ii) бінарна суміш RPM і HS частинок (RPM-HS). В другій моделі об'єм частинки розчинника (нейтральна HS частинка) є таким самим, як і частинки розчинника в першій моделі (нейтральна HSC частинка). Згідно цієї умови рівності об'ємів ($V_2^{HS} = V_2^{HSC}$) та рівнянь (??)–(??), знаходимо співвідношення між діаметрами HS і HSC частинок:

$$\sigma_2^{\rm HS} = \sigma_2^{\rm HSC} [(3\gamma_2 - 1)/2]^{1/3}, \qquad (3.34)$$

де $\sigma_2 = 2R_2$, а γ_2 визначається виразом (3.6).

У нашому дослідженні розглянуто дві довжини HSC частинок: $L_2 = 5\sigma_1$ і $L_2 = 10\sigma_1$, тоді діаметр еквівалентних твердих сфер становить 2.0408 σ_1 або 2.5198 σ_1 , відповідно. Порівняння результатів, отриманих для обох моделей демонструє ефект форми частинок розчинника. Крім об'єму, частинки розчинника характеризуються площею поверхні s_2 і середньою кривизною r_2 згідно рівнянь (??). Тому, навіть у випадку рівних об'ємів HSC і HS частинок розчинника, термодинамічні властивості систем RPM-HSC і RPM-HS можуть відрізнятися. В наближенні MSA форма частинок розчинника враховується лише на рівні системи відліку, у той час, коли в наближенні AMSA форма впливає на термодинаміку досліджуваної системи через внесок від електростатичної взаємодії, яка враховує явища асоціації між іонами і залежить від контактного значення радіальної функції розподілу $g_{11}(\sigma_1)$ (див. (3.27)). Ми досліджуємо також можливість формування нематичної фази, що спостерігається при достатньо великих довжинах частинок розчинника.

Щоб вивчити ефект форми молекул розчинника на фазову поведінку в сумішах RPM плину і нейтрального розчинника, ми рахуємо фазові діаграми для RPM-HSC і RPM-HS систем. Щоб дослідити роль явищ асоціації між іонами у фазовій поведінці RPM-HSC і RPM-HS систем, ми також порівнюємо результати, отримані в наближеннях AMSA і MSA. Криві співіснування фазових діаграм "рідина-рідина" отримані при температурах, нижчих за критичні, із застосованням умов рівноваги двох фаз:

$$\mu_i(\rho^{\alpha}, x_1^{\alpha}, T) = \mu_i(\rho^{\beta}, x_1^{\beta}, T), \qquad (3.35)$$

$$\mu_s(\rho^{\alpha}, x_1^{\alpha}, T) = \mu_s(\rho^{\beta}, x_1^{\beta}, T), \qquad (3.36)$$

$$P(\rho^{\alpha}, x_{1}^{\alpha}, T) = P(\rho^{\beta}, x_{1}^{\beta}, T), \qquad (3.37)$$

де $\rho^{\alpha(\beta)}$ — повна числова густина ($\rho = \rho_1 + \rho_2$) в фазі $\alpha(\beta)$ і $x_1^{\alpha(\beta)}$ — концентрація іонів в фазі $\alpha(\beta)$, $x_1 = \rho_1/\rho$. Відповідно до умов фазової рівноваги, діаграми побудовані шляхом чисельного розв'язання системи рівнянь (3.35)–(3.37) відносно густин ρ^{α} і ρ^{β} , а також відносно концентрації іонів x_1^{α} у фазі α при заданій концентрації іонів x_1^{β} у фазі β . В результаті отримаємо густини і концентрації в співіснуючих фазах, α і β , в широкому діапазоні температур. Для розв'язку рівнянь (3.35)–(3.37), використано ітеративний алгоритм Ньютона-Рафсона із заданою точністю обчислень 10^{-9} . Тут і в подальшому всі міри довжини подано в одиницях σ_1 і введено безрозмірні одиниці для температури, тиску і загальної числової густини:

$$T^* = k_B T \varepsilon \sigma_1 / e^2, \qquad P^* = P \varepsilon \sigma_1^4 / e^2, \qquad \rho^* = \rho \sigma_1^3. \tag{3.38}$$

Спочатку розглянемо довжину частинок HSC $L_2 = 5\sigma_1$ і розрахуємо фазові діаграми в наближенні MSA. В цьому випадку в рівняннях (3.31)–(3.32) ми не-



Рис. 3.1. Криві співіснування суміші RPM-HSC при $L_2 = 5\sigma_1$ і еквівалентної до неї суміші RPM-HS в координатах $T^* - \rho^*$ (a) і $T^* - x_1$ (b), отримані при різних тисках $P^* = 0.001 - 0.015$ в наближенні MSA.

хтуємо внесками, пов'язанами з міжіонною асоціацією (MAL). На Рис. 3.1 (a)-(b) приведено криві співіснування, отримані при декількох тисках, використовуючи рівняння (3.35)–(3.37), і представлено їх в координатах $T^* - \rho^*$ та $T^* - x_1$ ($x_1 = \rho_1 / \rho$ — концентрація іонів). Ми вибрали тиски, що є вищими ніж критичний тиск для чистого RPM плину в наближенні MSA ($P^* = 9.64 \times 10^{-5}$). Звертаємо увагу, що в наближенні MSA критична температура і критична густина для чистого RPM плину приймають наступні значення [6]: $T_c^* = 0.07858$ і $\rho_c^* = 0.01449$. Як видно з Рис. 3.1 (a), збільшення тиску зсуває область співіснування в сторону більших густин та вищих температур. При цьому область співіснування стає ширшою. Така поведінка спостерігається для обидвох моделей, RPM-HSC і RPM-HS. Однак, для суміші RPM-HSC (червоні лінії на Рис. 3.1) область співіснування є ширшою ніж для суміші RPM-HS (сині лінії). Розширення області співіснування зі збільшенням тиску для обох моделей спостерігається і в координатах $T^* - x_1$ (Рис. 3.1 (b)). В цих координатах для суміші RPM-HSC область співіснування також є ширшою, ніж для для суміші RPM-HS. Ця різниця є більш вираженою у фазі, насиченій іонами, ніж в фазі збагаченій розчинником. Можна зауважити, що критична концентрація іонів зменшується зі збільшенням тиску.

Розглянемо фазові діаграми, отримані за допомогою теорії AMSA для та-



Рис. 3.2. Криві співіснування суміші RPM-HSC при $L_2 = 5\sigma_1$ і еквівалентної до неї суміші RPM-HS в координатах $T^* - \rho^*$ (a) і $T^* - x_1$ (b), отримані при різних тисках $P^* = 0.001 - 0.010$ в наближенні AMSA.

кої ж системи із $L_2 = 5\sigma_1$. В такому випадку парціальний хімічні потенціали і тиск виражаються рівняннями (3.28)–(3.33), які доповнюються розв'язком рня (3.25) параметра екранування Γ^B . В якості константи асоціації було вибрано форму $K^0 \simeq 12K_{Eb}^0$, що відповідає означенню Олауссена та Стелла [21], де K_{Eb}^0 – константа асоціації Ебелінга [166]. Як і в наближенні МSA, ми розглядаємо тиски, які є вище критичного тиску чистого RPM плину. Критичні параметри для чистого RPM плину в наближенні AMSA є наступними [112]: $T_c^* = 0.0492$, $P_c^* = 7.44 \times 10^{-4}$ і $\rho_c^* = 0.059$. Звертаємо увагу на те, що критичний тиск чистого RPM плину в наближенні AMSA є на порядок величини більший, ніж критичний тиск, отриманий в наближенні MSA. Як наслідок, в наближенні AMSA, для RPM плину критична густина є в чотири рази більша, ніж в MSA.

На Рис. 3.2 (a)-(b) представлено криві співіснування, отримані в наближенні AMSA. Загалом можна побачити, що фазові діаграми в координатах $T^* - \rho^*$ (Рис. 3.2 (a)) змінюються із підвищенням тиску подібно до того, як це було спостережено в наближенні MSA. Однак, певна відмінність все таки присутня. В наближенні AMSA різниця між гілками кривих, що описують високогустинну фазу для сумішей RPM-HSC і RPM-HS дещо збільшується зі збільшенням температури (Рис. 3.2 (a)), тоді як в наближенні MSA спостерігається протилежна тенденція (Рис. 3.1 (а)). Відмінні тенденції також помічені і в критичній області. Проте, у більшості випадків, критична температура в системі RPM-HSC є вищою, ніж в системі RPM-HS. Крім цього, можна зауважити, що при більших тисках вона стає майже однаковою для обидвох моделей в рамках MSA, тоді як в AMSA різниця між критичними температурами систем RPM-HSC і RPM-HS залишається суттєвою при всіх розглянутих значеннях тиску. Різниця між результатами, отриманими в наближеннях MSA і AMSA виникає за рахунок внесків MAL в теорії AMSA, яка враховує асоціативну взаємодію, спричинену сильним притяганням між позитивно і негативно зарядженими іонами RPM плину. Крім того, внесок MAL визначається контактним значенням радіальної функції між іонами (3.27), яке сильно залежить від густин і концентрацій обох компонент (RPM і HSC чи HS) в системі. Сила асоціації також залежить і від температури.

Що стосується кривих співіснування в координатах $T^* - x_1^*$, отриманих в наближенні AMSA (Рис. 3.2 (b)), вони суттєво відрізняються від тих, що були показані на Рис. 3.1 (b). На відміну від результатів MSA, фазові діаграми, розраховані для обох моделей в наближенні AMSA показують, що високогустинна фаза здебільшого містить іонну компоненту при всіх розглянутих тисках. Таким чином, врахування явищ асоціації між іонами приводить до фазових діаграм, які якісно відрізняються від діаграм, отриманих в наближенні MSA.

Слід зауважити, що при $L_2 = 5\sigma_1$ в системі RPM-HSC можливий фазовий перехід між ізотропною і нематичною фазами. Якщо цього не відбувається, то це означає, що густина і концентрація HSC частинок не досягає відповідних значень, при яких може сформуватися нематична фаза. На Рис. 3.3 (а) показано, що для системи HS-HSC з взаємодією типу твердого кору, стійка нематична фаза утворюється при концентраціях твердих сфер HS $x_1 < 0.41$ і густині суміші HS-HSC $\rho^* > 0.094$. Ці результати отримані з використанням теорії SPT, яка представлена вище для опису системи відліку. На Рис. 3.1 і Рис. 3.2 можемо бачити, що ні одна із кривих співіснування, отриманих в наближеннях MSA і AMSA, не попадає одночасно в зазначені області x_1 і ρ^* . Проте, перехід між ізотропною і нематичною фазами в системі твердих сфероциліндрів можна очікувати при достатньо великих довжинах, напр. $L_2 = 10\sigma_1$. В такому випадку область співіснування ізотропної і нематичної фази буде розташована в області суттєво менших густин ρ^* і покриватиме набагато ширший діапазон концентрацій іонів (Рис. 3.3 (a)).



Рис. 3.3. Діаграми співіснування ізотропної і нематичної фаз, отримані для суміші HSC-HS із $L_2 = 5\sigma_1$ (штрихова лінії) і $L_2 = 10\sigma_1$ (суцільні лінії) (а). Параметр порядку в системі RPM-HSC із $L_2 = 10\sigma_1$ в залежності від тиску в фазі, збідненій іонами, при різних температурах, розрахований в наближеннях MSA (сині лінії) і AMSA (червоні лінії) (b). Позначення "N" вказує на область, що відповідає нематичній фазі.

Тепер розглянемо довжину $L_2 = 10\sigma_1$ для суміші RPM-HSC. Щоб знайти значення тисків, при яких виникає орієнтаційне впорядкування HSC частинок (формування нематичної фази) в досліджуваній системі, ми порахували параметр порядку S_2 у фазі збідненій іонами (насиченій розчинником) в залежності від тиску P^* при різних температурах. На Рис. 3.3 (b) представлено відповідні ізотерми, отримані в наближеннях MSA і AMSA. У випадку наближення AMSA можна визначити тиск, при якому безпосередньо виникає перехід між ізотропною і нематичною фазами. З іншого боку, в наближенні MSA нам не вдалося локалізувати цю область, оскільки дане наближення не дає хорошого опису цього переходу. Дана проблема може пояснюватися тим, що вирази для термодинамічних властивостей іонної підсистеми в наближенні MSA ніяк не зв'язані із унарною орієнтаційною функцією розподілу $f(\Omega)$ підсистеми HSC розчинника. І так виглядає, що це особливо принципово в області переходу між ізотропною і нематичною фазами. Разом з тим, поза цією областю нам вдається отримати належний опис співіснування між фазою, насиченою розчинником (ізотропним або нематичним) і фазою, насиченою іонами.



Рис. 3.4. Криві співіснування для сумішей RPM-HSC із L₂ = 10σ₁ та для еквівалентної суміші RPM-HS, представлені в координатах T* – ρ* (a) і T* – x₁ (b). Результати отримані при фіксованому тиску P* = 0.04 із використанням наближення MSA. Позначення "N" вказує на область, що відповідає нематичній фазі.

Беручи до уваги результати, представлені на Рис. 3.3 (b), ми визначаємо тиски, при яких очікується виникнення орієнтаційного впорядкування HSC частинок розчинника в одній із співіснуючих фаз переходу "рідина-рідина". А саме, вибрано тиск для розрахунку в наближені MSA і тиск $P^* = 0.02$ для наближення AMSA. В обидвох випадках HSC розчинник у збідненій іонами фазі (насиченій розчинником) перебуває постійно в нематичному стані, тоді як в фаза, насичена RPM іонами (збіднена розчинником) є повністю ізотропна. На Рис. 3.4 (a) показано фазові діаграми в координатах $T^* - \rho^*$ і $T^* - x_1$ для суміші RPM-HSC, отримані в наближенні MSA. Для порівняння ми представляємо криві співіснування для еквівалентної системи RPM-HS, розраховані при такому самому тиску. На відміну від наших попередніх результатів для $L_2 = 5\sigma_1$ (див. Рис. 3.1 і Рис. 3.2), можна зауважити значну різницю між системами RPM-HSC і RPM-HS, коли $L_2 = 10\sigma_1$. Бачимо, що область співіснування зсувається більше в сторону вищих температур в суміші RPM-HSC ніж в системі RPM-HS. Більше того, гілки кривих співіснування співіснування зсувається більше того, гілки кривих співіснування зсувається в співіснування зсувається більше того, гілки кривих співіснування зсувається в сторону вищих з того співіснування зсувається в співіснування зсувається в с вання, які відповідають фазам збіднених іонами (малі x_1), у випадку розчинника HSC знаходяться при суттєво менших густинах ρ^* і концентраціях x_1 , ніж у випадку еквівалентної системи RPM-HS. Така різниця в густинах і концентраціях слідує з більш щільного упакування орієнтаційно впорядкованих частинок HSC в фазі, збідненій іонами. Це спричиняє витискання іонів із нематичної фази і, як наслідок, призводить до більшого розшарування між RPM і HSC компонентами. Одночасно, фаза, насичена іонами, має тенденцію до більших густин ρ^* і концентрацій x_1 в системі RPM-HSC. Таким чином, бачимо, що несферичність (видовженість) молекул розчинника в системах RPM-HSC призводить до розширення області співіснування, і це розширення, здебільшого, спричинюється переходом із ізотропного в нематичний стан HSC частинок в насиченій розчинником фазі.



Рис. 3.5. Криві співіснування для сумішей RPM-HSC із L₂ = 10σ₁ та для еквівалентної суміші RPM-HS, представлені в координатах T* – ρ* (a) і T* – x₁ (b). Результати отримані при фіксованому тиску P* = 0.02 із використанням наближення AMSA. Позначення "N" вказує на область, що відповідає нематичній фазі.

В наближенні AMSA фазові діаграми стають також ширшими для RPM-HSC системи, але виключно за рахунок збідненої іонами фази (Рис. 3.5), де підсистема розчинника перебуває в нематичному стані. У насиченій іонами фазі різниця між результатами, отриманими для сумішей RPM-HSC і RPM-HS в наближенні AMSA, досить незначна. Варто зазначити, що різниця температур, при яких спостерігається співіснування фаз, в системах RPM-HSC і RPM-HS є не такою великою, як в MSA. Така відмінність у фазовій поведінці, отриманій в наближеннях MSA і AMSA, може бути пояснена взаємозв'язком між асоціативними явищами і формою молекул розчинника, який враховується в AMSA, але повністю нехтується в MSA. Крім того, явища асоціації між іонами стають важливішими при збільшенні розмірів частинок розчинника. Це слідує з аналізу контактного значення для системи відліку $g_{11}(\sigma_1)$ (3.27) при одночасно фіксованих значеннях ρ^* і x_1 . Враховуючи описані вище результати, ми робимо висновки, що наближення AMSA дозволяє отримувати більш надійні результати, порівняно з наближенням MSA.

3.4. Висновки

Вперше теоретично описано фазову рівновагу "плин-плин" у моделі розчинника, представленій бінарною сумішшю частинок RPM обмеженої примітивної моделі плину та частинок розчинника несферичної форми. Показано ефект впиливу несферичності (асферичності) молекул розчинника на фазовий перехід "плинплин" в системі шляхом розгляду "еквівалентної" суміші, де сфероциліндричні частинки замінені сферичними частинками такого ж об'єму: завдяки врахуванню асоціативних міжіонних ефектів у рамках AMSA, на відміну від MSA, асферичність молекул розчинника може суттєво міняти фазову діаграму іонного плину завдяки MAL доданку, що визначається контактним значенням бінарної функції розподілу іонів. Показано, що збагачена розчинником фаза може бути як в ізотропному, так і в нематичному стані. І-N фазовий перехід сприяє розширенню області співіснування.

РОЗДІЛ 4

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ІОННОГО ПЛИНУ ТВЕРДИХ СФЕР В ТВЕРДОСФЕРОЦИЛІНДРИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ, ПОМІЩЕНИХ В НЕВПОРЯДКОВАНЕ ПОРИСТЕ СЕРЕДОВИЩЕ

4.1. Вступ

Останнім часом надзвичайний інтерес викликають дослідження особливостей фазових перетворень в іонних плинах, що знаходяться в нанопоритсих середовищах. Такі об'єкти представляють собою новий клас гібридних матеріалів, так званих іоногелів, що мають широке індустріальне та практичне застосування, зокрема при виробництві літієвих батарей, сенсорів, паливних елементів, суперконденсаторів тощо [12, 13]. 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 наших дослідженнях, слідуючи ідеї Маддена і Гландта [14], пористе середовище розглядається як матриця заморожених випадково розподілених твердосферних частинок, між якими знаходиться плин. Специфіка такого опису плину пов'язана з подвійним усередненням, а саме: традиційним усередненням Гіббса по всіх частинках плину і наступним додатковим усередненням вільної енергії плину у зовнішньому полі матриці по всіх можливих способах її реалізації. В рамках такого підходу було проведено розширення теорії масштабної частинки SPT, що дозволило отримати аналітичні результати для плину твердих сфер у невпорядкованій матриці, утвореній твердими сферами [15, 45, 52, 53, 57]. Це дало змогу використати модель твердих сфер у невпорядкованому пористому середовищі як систему відліку при дослідженні впливу пористого середовища на фазову поведінку моделі RPM, використовуючи як метод колективних змінних [7], так і узагальнюючи результати асоціативного підходу AMSA [11]. В обох випадках було показано, що пористе середовище зсуває фазову діаграму типу "газ — рідина" в RPM в область нижчих густин і температур. В подальшому, результати, отримані в рамках теорії SPT, були також розширені на суміш твердих сфер з різними розмірами в пористому середовищі [51]. Це дозволило узагальнити результати, отримані в рамках RPM моделі, на випадок несиметричних за розмірами іонів [8] та моделі несиметричних іонів як за розмірами, так і за валентністю [9]. Одночасно, асоціативний підхід також було узагальнено на випадок моделі несиметричних за розмірами іонів при наявності пористого середовища [10].

В подальшому, результати, отримані в рамках SPT, були узагальнені на анізотропні плини частинок несферичної форми в пористому середовищі [50, 61, 167], а також суміші твердих сфер та твердих сфероциліндрів [130, 131], що створює можливість узагальнення отриманих нами результатів [116] для RPM-HSC моделі на випадок наявності пористого середовища. Це і є метою нашого завдання у даному розділі.

4.2. Теорія

4.2.1. Модель

Ми розглядаємо іонний розчин, поміщений в невпорядковану пористу матрицю незаряджених твердих сфер (HS). Іонний розчин розглядається з явним врахуванням розчинника. У нашому випадку модель з явним врахуванням розчинника представлена як суміш обмеженої примітивної моделі (RPM) та нейтральних твердих сфероциліндрів (HSC). Ми називаємо цю систему сумішшю RPM-HSC. Частинки розчинника (HSC) пердставлені у формі циліндрів довжиною L_2 і діаметра D_2 , які з обох кінців закриті півкулями однакового діаметру D_2 . Іонний плин представлений обмеженою примітивною моделлю RPM, яка, згідно умови електронейтральності, складається з однакової кількості однакових за розмірами позитивно заряджених і негативно заряджених твердих сфер (іонів). Парний потенціал взаємодії двох іонів має наступний вигляд:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{\varepsilon r}, & r \ge \sigma_1 \end{cases},$$
(4.1)

де $Z_{+} = -Z_{-} = 1$, $\sigma_{1} = 2R_{1}$ — діаметр іонів, R_{1} — радіус іонів, е — елементарний заряд, ε — діелектрична стала розчинника. Повна числова густина розчину $\rho = \rho_{1} + \rho_{2}$, де $\rho_{1} = \rho_{+} + \rho_{-}$ — числова густина розчиненої речовини і ρ_{2} — числова густина розчинника.

При відсутності взаємодії між іонами та сфероциліндрами за межами твердого кору вільну енергію Гельмгольца розглянутої моделі можна представити наступним чином:

$$\beta F = \beta F^{\text{ref}} + \beta \Delta F^{\text{ion}}, \qquad (4.2)$$

де F^{ref} — вільна енергія системи відліку (RS — reference system). В розглядуваному випадку система відліку складається з бінарної суміші твердих сфер (HS) і твердих сфероциліндрів (HSC), яка поміщена в непорядковане пористе середовище, представлене матрицею твердих сфер. ΔF^{ion} — внесок у вільну енергію від іонної підсистеми і $\beta = 1/k_BT$. Використовуючи вираз (4.2), диференціюванням по об'єму V і числу частинок N_{α} сорту α , можна отримати тиск P та хімічні потенціали кожної з компонент μ_{α} ($\alpha = +, -, s$).

4.2.2. Система відліку: теорія масштабної частинки

В розглядуваному випадку система відліку представлена бінарною сумішшю твердих сфер і твердих сфероциліндрів у невпорядкованому пористому сере-
довищі. Детальний опис цієї моделі представлений у параграфі 2.2 другого розділу. Однак, кінцеві вирази для тиску, вільної енергії та хімічних потенціалів, які приведені в цьому параграфі, представлені в наближенні SPT2b, яке містить логарифмічний доданок $\ln(1 - \eta/\phi)$, що включає розбіжність при $\eta = \phi$. З метою усунення цієї розбіжності в наших дослідженнях у цьому розділі скористаємося наближеннями SPT2b1 та SPT2b3*, запропонованих раніше для твердих сфер у пористому середовищі [52, 57]. При цьому розбіжний логарифмічний доданок представимо в наступній формі:

$$\ln(1 - \eta/\phi) = \ln(1 - \eta/\phi_0) + \ln\left[1 - \left(\frac{\eta}{\phi} - \frac{\eta}{\phi_0}\right)\left(1 - \frac{\eta}{\phi_0}\right)^{-1}\right].$$
 (4.3)

Другий логарифмічний доданок у правій частині рівняння (4.3) можна записати у вигляді розкладу

$$-\ln(1-\eta/\phi) \approx -\ln(1-\eta/\phi_0) - \frac{\eta(\phi_0 - \phi)}{\phi_0 \phi (1-\eta/\phi_0)}.$$
(4.4)

В результаті, будемо мати кінцеві вирази для тиску і хімічних потенціалів в наближенні SPT2b1:

$$\frac{\beta P^{SPT2b1}}{\rho} = \frac{\beta P^{SPT2a}}{\rho} + \frac{\phi_0 - \phi}{\phi} \frac{\phi_0}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right], \quad (4.5)$$

$$\beta \mu_{\alpha}^{SPT2b1} = \beta \mu_{\alpha}^{SPT2a} + \frac{\phi_0 - \phi}{\phi} \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + \left(\frac{\rho V_{\alpha}}{\eta} - 1\right) \frac{\phi_0 - \phi}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right] - \frac{\rho V_{\alpha}}{\eta} \left(\frac{\phi}{\phi_{\alpha}} - 1\right) \left[\frac{\phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0) - \frac{\phi_0 - \phi}{\phi_0 (1 - \eta/\phi_0)} + 1 \right].$$
(4.6)

Нагадаємо, що отримані вирази, як і в наближенні SPT2b включають два типи пористості: геометричну пористість ϕ_0 і термодинамічну пористість пробної частинки ϕ_{α} . Геометрична пористість залежить лише від структури матриці і пов'язана з об'ємом порожнин між матричними частинками:

$$\phi_0 = 1 - \eta_0, \tag{4.7}$$

де $\eta_0 = \pi \rho_0 \sigma_0^3 / 6$ — упаковка матричних частинок ($\sigma_0 = 2R_0$). Пористість пробної частинки залежить лише від природи плину. Вона визначається надлишковим хімічним потенціалом чакстинок плину в границі безмежного розведення μ_{α}^0 . Вирази для ϕ_1 і ϕ_2 дані формулами (2.70) і (2.71) відповідно. Ми також користуємося пористістю ϕ , заданою виразом (2.83).

Інший спосіб уникнення розбіжності при $\eta = \phi$ базується на розкладі логарифмічного доданку в ряд навколо $(\phi - \phi^*)$ [57], де ϕ^* виражається як $\phi^* = \frac{\phi_0 \phi}{\phi_0 - \phi} \ln \frac{\phi_0}{\phi}$ [52] і має зміст максимальної упаковки плину у розглядуваній пористій матриці. В цьому випадку, логарифмічний доданок можна переписати наступним чином:

$$\ln (1 - \eta/\phi) \approx \ln (1 - \eta/\phi_0) - \frac{\eta(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0 \phi^* (1 - \eta/\phi_0)} - \frac{\eta(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta/\phi^*)}.$$
(4.8)

Беручи до уваги вираз для логарифма (4.8), з рівняння (2.93) ми отримуємо вирази для тиску та хімічних потенціалів у наближенні SPT2b3* для розглядуваної системи. Таке наближення, як відмічалось в роботі [57] забезпечує коректний опис термодинамічних властивостей системи відліку в області як малих, так і середніх, і великих густин. В результаті будемо мати:

$$\frac{\beta P^{\text{SPT2b3}^{\star}}}{\rho} = \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^3} + \frac{\phi_0 - \phi^{\star}}{\phi^{\star}} \frac{\phi_0}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right] + \frac{\phi^{\star} - \phi}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi^{\star}) + \frac{\eta/\phi^{\star}}{1 - \eta/\phi^{\star}} \right],$$
(4.9)

$$\beta \mu_{\alpha}^{\text{SPT2b3}^{\star}} = \beta \mu_{\alpha}^{\text{SPT2a}} + \frac{\eta(\phi_0 - \phi^{\star})}{\phi_0 \phi^{\star} (1 - \eta/\phi_0)} + \frac{\eta(\phi^{\star} - \phi)}{\phi^{\star} \phi^{\star} (1 - \eta/\phi^{\star})} + \left(\frac{\rho V_{\alpha}}{\eta} - 1\right) \left[\frac{\phi_0 - \phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\phi(\phi_0 - \phi^{\star})}{\phi_0 \phi^{\star} (1 - \eta/\phi_0)} + \frac{\phi(\phi^{\star} - \phi)}{\phi_0 \phi^{\star} (1 - \eta/\phi_0)}\right] - \frac{\rho V_{\alpha}}{\eta} \left(\frac{\phi}{\phi_{\alpha}} - 1\right) \left[\frac{\phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0)\right]$$

$$-\frac{\phi(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0 \phi^* (1 - \eta/\phi_0)} - \frac{\phi(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta/\phi^*)} + 1 \bigg],$$
(4.10)

де вирази для $\beta \mu_1^{\text{SPT2a}}$ і $\beta \mu_2^{\text{SPT2a}}$ задаються виразами (2.91) і (2.92) у другому розділі.

Дальше, подібно як в параграфі 2.2.3 введемо поправки Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі. В результаті, вираз для тиску системи відліку можна представити в наступному вигляді:

$$\beta P^{\text{ref}} = \beta P^{\text{SPT2b3}^*} + \beta \Delta P^{\text{CS}}, \qquad (4.11)$$

де βP^{SPT2b3*} задано рівнянням (4.9) і другий доданок є поправкою Карнагана-Старлінга для випадку суміші в невпорядкованому пористому середовищі. Поправка має наступний вигляд [43, 168]:

$$\frac{\beta \Delta P^{\rm CS}}{\rho} = -\frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1-\eta/\phi_0)^3} \Delta_1, \qquad (4.12)$$

де Δ_1 визначається як [59]

$$\Delta_1 = \frac{q_m s_m^2}{9v_m^2},\tag{4.13}$$

$$v_m = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha V_\alpha, \quad s_m = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha S_\alpha,$$

$$r_m = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha r_\alpha, \quad q_m = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha q_\alpha,$$
 (4.14)

де $q_{\alpha} = r_{\alpha}^2$.

Аналогічно, вирази для хімічних потенціалів будуть мати вигляд:

$$\beta \mu_{\alpha}^{\text{ref}} = \beta \mu_{\alpha}^{\text{SPT2b3}^*} + \beta \Delta \mu_{\alpha}^{\text{CS}}, \qquad (4.15)$$

де член $\beta \mu_{\alpha}^{\text{SPT2b3*}}$ задається рівнянням (4.10), а другий доданок можна записати у формі:

$$\beta \Delta \mu_{\alpha}^{\rm CS} = -\frac{V_{\alpha}}{v_m} \frac{\left(\eta/\phi_0\right)^3}{\left(1 - \eta/\phi_0\right)^3} \Delta_1$$

$$+\frac{s_m}{9v_m^3} \Big[\left(q_\alpha s_m + 2S_\alpha q_m \right) v_m - 2V_\alpha q_m s_m \Big] \\\times \Big[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{\left(\eta/\phi_0\right)^2}{\left(1 - \eta/\phi_0\right)^2} \Big].$$
(4.16)

Мінімізуючи вільну енергію по унарній орієнтаційній функції розподілу $f(\Omega)$, отримаємо інтегральне рівняння (2.96), де константа C з врахуванням поправки Парсонса-Лі задається рівнянням (2.107).

4.2.3. Опис кулонівських внесків: асоціативне середньосферичне наближення

Внесок вільної енергії від кулонівської взаємодії з іонної підсистеми ми обчислюємо, використовуючи асоціативне середньосферичне наближення (AMSA), яке базується на концепції іонної асоціації. Ми робимо це подібним шляхом, як у роботі [116]. Однак, основна відмінність полягає у вираженні контактного значення радіальної функції розподілу іонів і пов'язана з наявністю матричних перешкод.

Таким чином, для іонної підсистеми маємо $\Delta f^{\rm ion} = \Delta F^{\rm ion}/V$ як [11, 77, 104, 112]

$$\beta \Delta f^{\rm ion} = \beta f^{\rm mal} + \beta f^{\rm el}, \qquad (4.17)$$

де

$$\beta f^{\text{mal}} = \frac{\beta F^{\text{mal}}}{V} = \rho_1 \ln \alpha + \frac{\rho_1}{2} \left(1 - \alpha\right) \tag{4.18}$$

внесок від закону діючих мас (MAL — mass action law) і

$$\beta f^{\rm el} = -\frac{\beta e^2}{\varepsilon} \rho_1 \frac{\Gamma^B}{1 + \Gamma^B \sigma_1} + \frac{\left(\Gamma^B\right)^3}{3\pi} \tag{4.19}$$

внесок від електростатичних іонних взаємодій. Ступінь дисоціації *а* задовольняє закон діючих мас (MAL)

$$1 - \alpha = \frac{\rho_1}{2} \alpha^2 K, \tag{4.20}$$

де $K = K^{\gamma} K^0$ стала асоціації з K^0 — термодинамічною константою асоціації.

Поділ іонів на вільні іони та іонні пари, а відповідно, і константа термодинамічної асоціації, вибирається, певною мірою, довільним чином. Ми вибираємо K^0 у формі, запропонованій в роботі [21]. Відповідна константа асоціації K^0 дає найкращі оцінки для критичних параметрів "пара-рідина", отриманих в рамках підходу іонної асоціації для моделі RPM в об'ємі [112]. У AMSA K^{γ} задається через [95, 96]

$$K^{\gamma} = g_{11}(\sigma_1) \exp\left[-b\frac{\Gamma^B \sigma_1 (2 + \Gamma^B \sigma_1)}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^2}\right],$$
(4.21)

де $b = \lambda_B/\sigma_1 = \beta e^2/\sigma_1 \varepsilon$ — обезрозмірена довжина Б'єрума, Γ^B — параметр екранування, який знаходиться з рівняння

$$4\left(\Gamma^{B}\right)^{2}\left(1+\Gamma^{B}\sigma_{1}\right)^{3}=\kappa_{D}^{2}\left(\alpha+\Gamma^{B}\sigma_{1}\right),$$
(4.22)

де $\kappa_D^2 = 4\pi q^2 \rho_1 / (\varepsilon k_B T)$ — квадрат оберненої довжини Дебая. Варто зазначити, що у випадку відсутності асоціації ($\alpha = 1$), Γ^B зводиться до параметра екранування Γ у середньосферичному наближенні (MSA) [98–100, 169]

$$\Gamma \sigma_1 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + 2\kappa_D \sigma_1} - 1 \right). \tag{4.23}$$

У виразі (4.21) величина $g_{11}(\sigma_1)$ — контактне значення радіальної функції розподілу іонів при наявності як молекул розчинника, так і матричних частинок. Повторюючи викладки, представлені в роботах [55, 170] і узагальнюючи їх на розглядуваний випадок суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів у пористому середовищі, для $g_{11}(\sigma_1)$ отримаємо наступний вираз:

$$g_{11}(\sigma_1) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} \left(k_{10}\eta_0 + \eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^3} \left(k_{10}\eta_0 + \eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right)^2.$$

$$(4.24)$$

де k_1 , k_{10} , k_{20} , ϕ_0 , γ_2 , і η задані виразами (??)-(4.7), (??) і (3.7).

Використовуючи рівняння (4.18) і (4.20), отримаємо настурні вирази внеску MAL для тиску P^{mal} і хімічного потенціалу μ_1^{mal} :

$$\beta P^{\text{mal}} = -\frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \left(1 + \rho_1 \frac{\partial \ln K^{\gamma}}{\partial \rho_1} \right), \qquad (4.25)$$

$$\beta \mu_1^{\text{mal}} = \ln \alpha - \frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \frac{\partial \ln K^{\gamma}}{\partial \rho_1}.$$
(4.26)

Для розрахунку внеску від електростатичних взаємодій (4.19) ми використовуємо просту інтерполяційну схему, відому як наближення SIS (simple interpolation scheme) [114]. В рамках цього наближення ефекти іонного екранування описані точно, але ефектами іонної асоціації нехтується. Як результат, отримаємо:

$$\beta P^{\rm el} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi}, \qquad \beta \mu_1^{\rm el} = -\frac{1}{T^*} \frac{\Gamma \sigma_1}{(1 + \Gamma \sigma_1)}, \qquad (4.27)$$

де $T^* = b^{-1}$ і Γ — параметр екранування іонів у наближенні MSA.

Беручи до уваги рівняння (4.11), (4.15), (4.25)–(4.26) і (4.27), ми представляємо тиск і часткові хімічні потенціали розглядуваної системи у наступному вигляді:

$$\beta P = \beta P^{\text{ref}} + \beta P^{\text{mal}} + \beta P^{\text{el}}, \qquad (4.28)$$

$$\beta \mu_1 = \beta \mu_1^{\text{ref}} + \beta \mu_1^{\text{mal}} + \beta \mu_1^{\text{el}}, \qquad (4.29)$$

$$\beta \mu_{\rm s} = \beta \mu_{\rm s}^{\rm ref}. \tag{4.30}$$

Ці рівняння використані нижче для обчислення фазових діаграм.

4.3. Результати та обговорення

Розглянемо бінарну суміш RPM і нейтральних HSC частинок розчинника (RPM і HSC), поміщену в невпорядкрвану пористу матрицю незаряджених твердих сфер (HS). 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 .

Аби дослідити ефект видовженості молекул розчинника на фазову поведінку іонного розчину в невпорядкованому пористому середовищі, при розрахунках фазових діаграм ми розглядаємо довжини HSC частинок $L_2 = 5\sigma_1$ і $L_2 = 10\sigma_1$.

Криві співіснування фазових діаграм "рідина-рідина" отримано із застосуванням умов рівноваги двох фаз при температурах, нижчих за критичні:

$$\mu_{i}(\rho^{\alpha}, x_{1}^{\alpha}, T) = \mu_{i}(\rho^{\beta}, x_{1}^{\beta}, T), \qquad (4.31)$$

$$\mu_{\rm s}(\rho^{\alpha}, x_1^{\alpha}, T) = \mu_{\rm s}(\rho^{\beta}, x_1^{\beta}, T), \qquad (4.32)$$

$$P(\rho^{\alpha}, x_{1}^{\alpha}, T) = P(\rho^{\beta}, x_{1}^{\beta}, T), \qquad (4.33)$$

Тут $\rho^{\alpha(\beta)}$ — повна числова густина ($\rho = \rho_1 + \rho_2$) у фазі $\alpha(\beta)$, а $x_1^{\alpha(\beta)}$ — концентрація іонів у фазі $\alpha(\beta)$, $x_1 = \rho_1/\rho$. Фазові діаграми побудовані згідно умов фазової рівноваги шляхом чисельного розв'язання системи рівнянь (4.31)–(4.33) відносно густин ρ^{α} і ρ^{β} , а також відносно концентрації іонів x_1^{α} у фазі α , при заданій концентрації іонів x_1^{β} у фазі β . Рівняння (4.31)–(4.33) розв'язано з використанням ітеративного алгоритму Ньютона-Рафсона із заданою точністю обчислень 10^{-9} . В результаті отримуємо густини і концентрації у співіснуючих фазах в широкому діапазоні температур. Тут і нижче всі міри довжини подано в одиницях діаметру іонів σ_1 і введено обезрозмірені (пронормовані) одиниці для температури, тиску і загальної числової густини:

$$T^* = k_{\rm B} T \varepsilon \sigma_1 / {\rm e}^2, \qquad P^* = P \varepsilon \sigma_1^4 / {\rm e}^2, \qquad \rho^* = \rho \sigma_1^3. \tag{4.34}$$

Фазові діаграми на кожному із наведених нижче рисунків пораховані при трьох різних значеннях упаковки пористої матриці: $\eta_0 = 0.00$; $\eta_0 = 0.10$; $\eta_0 = 0.20$. В нашому дослідженні ми розглядаємо випадок, коли діаметр іонів рівний діаметру частинок розчинника, $\sigma_1 = \sigma_2$, і, в той же час, діаметр матричних HS частинок рівний довжині HSC частинок розчинника, $\sigma_0 = L_2$.

На рисунку 4.1 зображено криві співіснування в координатах $T^* - \rho^*$, розраховані при тисках $P^* = 0.02$ і $P^* = 0.05$ для довжини HSC частинок $L_2 = 5\sigma_1$ (ліва панель) і при тиску $P^* = 0.02$ для $L_2 = 10\sigma_1$ (права панель). Збільшення тиску P^* зсуває область співіснування в сторону більших густин ρ^* і вищих температур T^* . Водночас, збільшення тиску розрирює область співіснування. Збільшення упаковки пористої матриці η_0 (зменшення пористості $\phi_0 = 1 - \eta_0$) призводить до звуження області співіснування і зміщення в сторону вищих T^* . Порівнюючи криві при $P^* = 0.02$ для різних довжин молекул розчинника (ліва панель — пунктирні лінії і права панель), бачимо, що збільшення несферичності (видовженості) HSC частинок зсуває область фазового співіснування в сторону вищих температур T^* і менших густин ρ^* . Для $L_2 = 5\sigma_1$ при упаковці матриці $\eta_0 = 0.20$ і тиску



Рис. 4.1. Криві співіснування суміші RPM-HS при тисках $P^* = 0.02$ (пунктирна лінія) і $P^* = 0.05$ (суцільна лінія) 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) в координатах $T^* - \rho^*$ при різних упаковках пористої матриці: $\eta_0 = 0.00$ — чорні криві, $\eta_0 = 0.10$ — сині криві, $\eta_0 = 0.20$ — червоні криві.

 $P^* = 0.05$ у збагаченій молекулами розчинника фазі спостерігається їхнє орієнтаційне впорядкування, що супроводжує ізотропно-нематичний фазовий перехід у системі (І–N перехід). Для $L_2 = 10\sigma_1$ І–N фазовий перехід спостерігається як у розчині в об'ємі ($\eta_0 = 0.00$), так і в розчині, зануреному в пористу матрицю з упаковкою $\eta_0 = 0.10$.

Рисунок 4.2 демонструє криві фазового співіснування "рідина-рідина" у координатах $T^* - x_1$. Для $L_2 = 5\sigma_1$ бачимо, що збільшення тиску P^* розширює область співіснування і зсуває в сторону вищих температур T^* і менших концентрацій іонів x_1 . Бачимо, що високогустинна фаза складається з іонів при двох розглянутих нами тисках і упаковках матриці. Збільшення упаковки матриці призводить до розширення області співіснування, особливо при високих температурах. I–N фазові переходи, які для $L_2 = 10\sigma_1$ відбуваються при $\eta_0 = 0.00$ і $\eta_0 = 0.10$, а для $L_2 = 5\sigma_1 -$ при $\eta_0 = 0.20$ пов'язані з тим, що концентрації молекул розчинника x_2 не досягають відповідних значень, при яких може формуватися стабільна нематична фаза. Пористе середовище зсуває область співіснування в сторону менших концентрацій іонів x_1 .



Рис. 4.2. Криві співіснування суміші RPM-HS при тисках $P^* = 0.02$ (пунктирна лінія) і $P^* = 0.05$ (суцільна лінія) 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) в координатах $T^* - x_1$ при різних упаковках пористої матриці: $\eta_0 = 0.00$ — чорні криві, $\eta_0 = 0.10$ — сині криві, $\eta_0 = 0.20$ — червоні криві.

З кривих співіснування в координатах $T^* - \eta$ на рисунку 4.3 бачимо, що пориста матриця зсуває область співіснування в сторону менших упаковок плину η . Збільшення тиску P^* веде до зміщення області співіснування в сторону більших значень η . Варто зазаначити, що орієнтаційне впорядкування молекул розчинника відбувається для об'ємного випадку ($\eta_0 = 0.00$) при нижчих температурах, ніж за присутності пористого середовища ($\eta_0 = 0.10$) — це видно з рисунка 4.3 для $L_2 = 10\sigma_1$ (права панель).

На рисунку 4.4 зображено криві співіснування в координатах $T^* - \alpha$, де α — ступінь дисоціації іонів. При $\alpha = 0$ в системі немає вільних іонів, при $\alpha = 1$ всі іони RPM плину вільні. З діаграм для $L_2 = 5\sigma_1$ (ліва панель) бачимо, що як збільшенння тиску P^* , так і збільшення упаковки пористої матриці η_0 призводять до зниження ступеня дисоціації іонів і звуження області фазового співіснування. Ступінь дисоціації іонів α вздовж кривих співіснування фазових діаграм "рідинарідина" в збагаченій іонами фазі є вищий, ніж у фазі, збагаченій частинками розчинника. Це означає, що іони більше спарюються в збагаченій розчинником фазі.





Рис. 4.3. Криві співіснування суміші RPM-HS при тисках $P^* = 0.02$ (пунктирна лінія) і $P^* = 0.05$ (суцільна лінія) 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) в координатах $T^* - \eta$ при різних упаковках пористої матриці: $\eta_0 = 0.00$ — чорні криві, $\eta_0 = 0.10$ — сині криві, $\eta_0 = 0.20$ — червоні криві.



Рис. 4.4. Криві співіснування суміші RPM-HS при тисках $P^* = 0.02$ (пунктирна лінія) і $P^* = 0.05$ (суцільна лінія) 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) в координатах $T^* - \alpha$ при різних упаковках пористої матриці: $\eta_0 = 0.00$ — чорні криві, $\eta_0 = 0.10$ — сині криві, $\eta_0 = 0.20$ — червоні криві.

4.4. Висновки

У роботі вперше поєднано теорію масштабної частинки SPT та асоціативне середньосферичне наближення AMSA, які використані для опису фазової рівноваги "рідина-рідина" іонного RPM плину в твердосфероциліндричному розчиннику, обмежених невпорядкованим пористим середовищем. Досліджено вплив несферичності частинок розчинника на фазову поведінку в системі. Показано, що збільшення несферичності частинок розчинника розширює область фазового співіснування і зсуває в сторону вищих температур. Показано, що збільшення тиску в системі призводить до зміщення області фазового співіснування в сторону більших густин і вищих температур. Виявлено, що пориста матриця сприяє орієнтаційному впорядкуванню сфероциліндрів у збагаченій розчинником фазі. Досліджено, що невпорядковане пористе середовище зсуває область співіснування в сторону менших густин, але вищих температур. Показано, що спарювання іонів у системі відбувається більшою мірою у збагаченій розчинником фазі, а невпорядковане пористе середовище знижує ступінь дисоціації іонів.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено фазову поведінку іонних плинів 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:

- 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 ізотропної фази, збагаченої HS частинками.
- 2. Збільшення упаковки пористої матриці зсуває область співіснування ізотропної і нематичної 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.
- В іонному RPM плині 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.
- 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 плину 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.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Stell J. Criticality and phase transitions in ionic fluids // J. Stat. Phys. 1995.
 Vol. 78, no. 1–2. P. 197–238.
- Patsahan O., Mryglod I. Order, Disorder and Criticality / Ed. by Yu. Holovatch. Singapore : World Scientific, 2012. Vol. 3. P. 47–92.
- Schröer W. A Short History of Phase Transitions in Ionic Fluids // Contrib. Plasma Phys. 2012. Vol. 52, no. 1. P. 78–88.
- Levin Y., Fisher M. E. Criticality in the hard-sphere ionic fluid // Physica A. 1996. Vol. 225, no. 2. P. 164–220.
- Patsahan O. V. Phase behaviour of the restricted primitive model // Condens. Matter Phys. 2004. Vol. 7, no. 1(37). P. 35–52.
- Caillol J.-M. New mean-field theories for the liquid-vapour transition of charged hard spheres // Mol. Phys. 2005. Vol. 103, no. 9. P. 1271–1283.
- Patsahan O. V., Patsahan T. M., Holovko M. F. Vapor-liquid phase behavior of a size-asymmetric model of ionic fluids confined in a disordered matrix: The collective-variables-based approach // Phys. Rev. E. 2018. Vol. 97, no. 2. P. 022109.
- Patsahan O., Patsahan T., Holovko M. Vapour-liquid critical parameters of a 2:1 primitive model of ionic fluids confined in disordered porous media // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 270. P. 97–105.
- Holovko M., Patsahan T., Patsahan O. Effects of disordered porous media on the vapour-liquid phase equilibrium in ionic fluids: application of the association concept // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 228. P. 215–223.
- 10. Holovko M. F., Patsahan T. M., Patsahan O. V. Application of the ionic association concept to the study of the phase behaviour of size-asymmetric

ionic fluids in disordered porous media // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 235. P. 53–59.

- Holovko M. F., Patsahan o., Patsahan T. Vapour-liquid phase diagram for an ionic fluid in a random porous medium // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. Vol. 28, no. 24. P. 414003.
- Le Bideau J., Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, no. 2. P. 907–925.
- Singh M. P., Singh R. K., Chandra S. Ionic liquids confined in porous matrices: physicochemical properties and applications // Prog. Mater. Sci. 2014. Vol. 64. P. 73–120.
- Madden W. G., Glandt E. D. Distribution functions for fluids in random media // J. Stat. Phys. 1988. Vol. 51, no. 3-4. P. 537–558.
- Holovko M., Dong W. A highly accurate and analytic equation of state for a hard sphere fluid in random porous media // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, no. 18. P. 6360–6365.
- Kenkare P. U., Hall C. K., Caccamo C. Phase instabilities in charged hardsphere mixtures. I. Binary mixtures of salt and hard spheres // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103, no. 18. P. 8098–8110.
- Zhou Y., Stell G. Criticality of charged systems. II. the binary mixture of hard spheres and ions // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102, no. 14. P. 5796–5802.
- Patsahan O. V., Patsahan T. M. Phase behaviour in ionic solutions: Restricted primitive model of ionic liquid in explicit neutral solvent // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 275. P. 443–451.
- A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in the solvent primitive model / T. Kristóf, D. Boda, I. Szalai, D. Henderson // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113, no. 17. P. 7488–7491.
- Shelley J. C., Patey G. N. Phase behavior of ionic solutions: Comparison of the primitive and explicit solvent models // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, no. 3. P. 1633–1637.
- 21. Olaussen K., Stell G. New microscopic approach to the statistical mechanics

of chemical association // J. Stat. Phys. 1991. Vol. 62, no. 1–2. P. 221–237.

- Phase separation in confined systems / L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak // *Rep. Progr. Phys.* 1999. Vol. 62, no. 12. P. 1573–1659.
- Bolhuis P., Frenkel D. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, no. 2. P. 666–687.
- Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications. San Diego : Academic Press, 1996.
- Lastoskie C. M., Gubbins K. E. Characterization of porous materials using molecular theory and simulation // Adv. Chem. Eng. 2001. Vol. 28. P. 203– 250.
- Monson P. A. Recent progress in molecular modeling of adsorption and hysteresis in mesoporous materials // Adsorption. 2005. Vol. 11, no. S1. P. 29–35.
- Monson P. A. Publisher's Note: "Mean field kinetic theory for a lattice gas model of fluids confined in porous materials" J. Chem. Phys. 128, 084701 (2008) // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128, no. 12. P. 149902.
- Adsorption in complex porous networks with geometrical and chemical heterogeneity / Q.-T. Doan, G. Lefévre, O. Hurisse, F.-X. Coudert // Mol. Simul. 2014. Vol. 40, no. 1–3. P. 16–24.
- Ilnytskyi J., Sokołowski S., Pizio O. Nematic-isotropic transition in a lattice model with quenched disordered impurities: A Monte Carlo study // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59, no. 4. P. 4161–4168.
- Schmidt M., Dijkstra M. Isotropic-nematic transition of hard rods immersed in random sphere matrices // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121, no. 23. P. 12067– 12073.
- Pizio O., Patrykiejew A., Sokolowski S. Towards the description of the phase behavior of electrolyte solutions in slit-like pores. Density functional approach for the restricted primitive model // Condens. Matter Phys. 2004. Vol. 7, no. 4(40). P. 779–792.
- 32. Pizio O., Patrykiejew A., Sokolowski S. Phase behavior of ionic fluids in slitlike

pores: A density functional approach for the restricted primitive model // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121, no. 23. P. 11957–11964.

- Pizio O., Sokolowski S. Phase behavior of the restricted primitive model of ionic fluids with association in slitlike pores. Density-functional approach // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122, no. 14. P. 144707.
- Given J. A., Stell G. Comment on: Fluid distributions in two-phase random media: Arbitrary matrices // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, no. 6. P. 4573– 4574.
- Patsahan T., Trokhymchuk A., Holovko M. The structure and dynamical properties of the simple fluid in porous media // J. Mol. Liq. 2001. Vol. 92, no. 1–2. P. 117–124.
- Patsahan T., Trokhymchuk A., Holovko M. Application of association theory to liquid/vapor coexistence in a simple fluid adsorbed on porous media // J. Mol. Liq. 2003. Vol. 105, no. 2–3. P. 227–230.
- 37. Schmidt M. Density-functional theory for fluids in porous media // Phys. Rev.
 E. 2002. Vol. 66, no. 4. P. 041108:1–7.
- Schmidt M. Replica density functional theory: an overview // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. S3481–S3486.
- Rosinberg M. New Approaches to Problems in Liquid State Theory / Ed. by C. Caccamo, J.P. Hansen, G. Stell. Holland : Kluwer Dordrecht, 1999. Vol. 529. P. 245–278.
- 40. Pizio O. Computational Methods in Surface and Colloid Science / Ed. by M. Borowko. New York : Marcell Deker, 2000. Vol. 89. P. 293–345.
- Trokhymchuk A., Pizio O., Holovko M. Sokołowski S. Adsorption of Fluids in Disordered Porous Media from the Multidensity Integral Equation Theory. Associative Analogue of the Madden-Glandt Ornstein-Zernike Approximation // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, no. 42. P. 17004–17010.
- Trokhymchuk A., Pizio O., Holovko M. Sokołowski S. Associative replica Ornstein-Zernike equations and the structure of chemically reacting fluids in porous media // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, no. 1. P. 200–209.

- Yukhnovski I. R., Holovko M. F. Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems. Kyiv : Naukova Dumka, 1980.
- 44. Comment on "a highly accurate and analytic equation of state for a hard sphere fluid in random porous media" / W. Chen, W. Dong, M. Holovko, X. S. Chen // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114, no. 2. P. 1225–1225.
- Patsahan T., Holovko M., Dong W. Fluids in porous media. iii. scaled particle theory // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134, no. 7. P. 074503: 1–11.
- Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L. Statistical mechanics of rigid spheres // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31, no. 2. P. 369–380.
- 47. Aspects of the statistical thermodynamics of real fluids / Howard Reiss, H L Frisch, E Helfand, J L Lebowitz // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, no. 1. P. 119–124.
- Lebowitz J. L., Helfand E., Praestgaard E. Scaled particle theory of fluid mixtures // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43, no. 3. P. 774–779.
- Holovko M. F., Shmotolokha V. I., Dong W. Analytical theory of one- and twodimensional hard sphere fluids in random porous media // Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 13, no. 2. P. 23607: 1–7.
- Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory // J. Mol. Liq. 2014. Vol. 189. P. 30–38.
- Scaled particle theory for multicomponent hard sphere fluids confined in random porous media / W. Chen, S. L. Zhao, M. Holovko et al. // J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 120, no. 24. P. 5491–5504.
- Holovko M. F., Patsahan T., Dong W. One-dimensional hard rod fluid in a disordered porous medium: Scaled particle theory // Condens. Matter Phys. 2012. Vol. 15, no. 2. P. 23607: 1–13.
- Holovko M., Patsahan T., Dong W. Fluids in random porous media: Scaled particle theory // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85, no. 1. P. 115–133.
- Holovko M. F., Patsahan T. M., Shmotolokha V. I. What is liquid in random porous media: the Barker-Henderson perturbation theory // Condens. Matter Phys. 2015. Vol. 18, no. 1. P. 13607:1–17.

- Phase Behavior and Percolation Properties of the Patchy Colloidal Fluids in the Random Porous Media / Yu. V. Kalyuzhnyi, M. Holovko, T. Patsahan, P. T. Cummings // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, no. 24. P. 4260–4264.
- Fluids in porous media. iv. quench effect on chemical potential / C. Z. Qiao,
 S. L. Zhao, H. L. Liu, W. Dong // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146, no. 23.
 P. 234504.
- 57. Holovko M., Patsahan T., Dong W. On the improvement of SPT2 approach in the theory of a hard sphere fluid in disordered porous media // Condens. Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 3. P. 33602: 1–14.
- Gibbons R. The scaled particle theory for particles of arbitrary shape // Mol. Phys. 1969. Vol. 17, no. 1. P. 81–86.
- Boublík T. Statistical thermodynamics of convex molecule fluids // Mol. Phys. 1974. Vol. 27, no. 5. P. 1415–1427.
- 60. Cotter M. A., Martire D. E. Statistical mechanics of rodlike particles. ii. a scaled particle investigation of the aligned → isotropic transition in a fluid of rigid spherocylinders // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52, no. 4. P. 1909–1919.
- Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Physics of Liquid Matter: Modern Problems / Ed. by L. Bulavin, N. Lebovka. Heidelberg : Springer Proceedings in Physics, 2015. Vol. 171.
- Cotter M. A. Hard-rod fluid: Scaled particle theory revisited // Phys. Rev. A. 1974. Vol. 10, no. 2. P. 625–636.
- Lasher G. Nematic Ordering of Hard Rods Derived from a Scaled Particle Treatment // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53, no. 11. P. 4141–4146.
- 64. Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Ed. by R. D. Rogers, Seddon K. R., Volkov S. London : Kluwer Academic Publishers, 2002. Vol. 92.
- Le Bideau J., Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, no. 2. P. 907–925.
- Fisher M. E. The nature of criticality in ionic fluids // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8, no. 47. P. 9103–9109.
- 67. Hynninen A.-P., Panagiotopoulos A. Z. Simulations of phase transitions and

free energies for ionic systems // *Mol. Phys.* 2008. Vol. 106, no. 16–18. P. 2039–2051.

- Weingärtner H., Schröer W. Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine, S. A. Rice. John Wiley & Sons, Inc., 2001. Vol. 116. P. 1–66.
- Loubet B., Manghi M., Palmeri J. A variational approach to the liquid-vapor phase transition for hardcore ions in the bulk and in nanopores // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145, no. 4. P. 044107.
- Coexistence and Criticality in Size-Asymmetric Hard-Core Electrolytes /
 J. M. Romero-Enrique, G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos, M. E. Fisher //
 Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85, no. 21. P. 4558–4561.
- Yan Q., de Pablo J. J. Phase Equilibria of Size-Asymmetric Primitive Model Electrolytes // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, no. 10. P. 2054–2057.
- 72. Yan Q., de Pablo J. J. Phase Equilibria of Charge-, Size-, and Shape-Asymmetric Model Electrolytes // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88, no. 9. P. 095504.
- 73. Yan Q., de Pablo J. J. Effects of charge, size, and shape-asymmetry on the phase behavior of model electrolytes // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116, no. 7. P. 2967–2972.
- Cheong D. W., Panagiotopoulos A. Z. Critical parameters of unrestricted primitive model electrolytes with charge asymmetries up to 10:1 // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, no. 16. P. 8526–8536.
- Kim Y. C., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Universality of Ionic Criticality: Size- and Charge-Asymmetric Electrolytes // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95, no. 19. P. 195703.
- Holovko M. F., Kalyuzhnyi Y. V. On the effects of association in the statistical theory of ionic systems. Analytic solution of the PY-MSA version of the Wertheim theory // Mol. Phys. 1991. Vol. 73, no. 5. P. 1145–1157.
- 77. Holovko M. Concept of ion association in the theory of electrolyte solutions // Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications / Ed. by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk. Dordrecht : Springer, 2005. Vol. 206.

P. 45–81.

- Caillol J.-M., Patsahan O., Mryglod I. The collective variables representation of simple fluids from the point of view of statistical field theory // Condens. Matter Phys. 2005. Vol. 8, no. 4. P. 665–684.
- 79. Caillol J.-M., Patsahan O., Mryglod I. Statistical field theory for simple fluids: The collective variables representation // Physica A. 2006. Vol. 368, no. 2. P. 326–344.
- Patsahan O., Mryglod I., Caillol J.-M. Statistical field theory for a multicomponent fluid: The collective variables approach // J. Phys. Stud. 2007. Vol. 11, no. 2. P. 133–141.
- González-Tovar E. Critical parameters of asymmetric primitive model electrolytes in the mean spherical approximation // Mol. Phys. 1999. Vol. 97, no. 11. P. 1203–1206.
- Zuckerman D. M., Fisher M. E., Bekiranov S. Asymmetric primitive-model electrolytes: Debye-hückel theory, criticality, and energy bounds // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 64, no. 1. P. 011206.
- Fisher M. E., Aqua J.-N., Banerjee S. How multivalency controls ionic criticality // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95, no. 13. P. 135701.
- Qin Y., Prausnitz J. M. Phase behavior and critical properties of sizeasymmetric, primitive-model electrolytes // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121, no. 7. P. 3181–3183.
- Patsahan O., Mryglod I., Patsahan T. Gas-liquid critical point in ionic fluids // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol. 18, no. 45. P. 10223–10235.
- Patsahan O. V., Patsahan T. M. Gas-liquid critical point in model ionic fluids with charge and size asymmetry // AIP Conf. Proc. / American Institute of Physics. Vol. 1198. 2009. P. 124–131.
- Patsahan O. V., Patsahan T. M. Gas-liquid critical parameters of asymmetric models of ionic fluids // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81, no. 3. P. 031110.
- 88. Patsahan O. V., Patsahan T. M. Phase equilibria of size-and chargeasymmetric primitive models of ionic fluids: the method of collective vari-

ables // Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 13, no. 2. P. 23004:1-10.

- Patsahan O. V., Patsahan T. M. Gas-liquid coexistence in asymmetric primitive models of ionic fluids // J. Mol. Liq. 2011. Vol. 164, no. 1–2. P. 44–48.
- Saracsan D., Rybarsch C., Schröer W. Phase separation in solutions of room temperature ionic liquids in hydrocarbons // Z. Phys. Chem. 2006. Vol. 220, no. 10. P. 1417–1437.
- Wagner M., Stanga O., Schröer W. Corresponding states analysis of the critical points in binary solutions of room temperature ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5, no. 18. P. 3943–3950.
- 92. Liquid-liquid phase transition in solutions of ionic liquids with halide anions: Criticality and corresponding states / A. Butka, V. R. Vale, D. Saracsan et al. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80, no. 7. P. 1613–1630.
- 93. Schröer W., Vale V. R. Liquid–liquid phase separation in solutions of ionic liquids: phase diagrams, corresponding state analysis and comparison with simulations of the primitive model // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21, no. 42. P. 424119.
- 94. Patsahan O. V., Mryglod I. M. Functional representation for the grand partition function of a multicomponent system of charged particles: Correlation functions of the reference system // Conden. Matter Phys. 2006. Vol. 9, no. 4. P. 659–668.
- 95. Blum L., Bernard O. The general solution of the binding mean spherical approximation for pairing ions // J. Stat. Phys. 1995. Vol. 79, no. 3–4. P. 569–583.
- Bernard O., Blum L. Binding mean spherical approximation for pairing ions: An exponential approximation and thermodynamics // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, no. 12. P. 4746–4754.
- 97. Debye P. W., Hückel E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen // Phys. Z. 1923. Vol. 24. P. 185–206.
- Waisman E., Lebowitz J. L. Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres i. Method of Solution // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56,

no. 6. P. 3086–3093.

- Waisman E., Lebowitz J. L. Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. ii. Results // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, no. 6. P. 3093–3099.
- 100. Blum L. Mean spherical model for asymmetric electrolytes // Mol. Phys. 1975.
 Vol. 30, no. 5. P. 1529–1535.
- 101. Blum L. Solution of a model for the solvent-electrolyte interactions in the mean spherical approximation // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61, no. 5. P. 2129–2133.
- 102. Bjerrum N. K., Dan K. // Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1926. Vol. 7.
 P. 1.
- 103. Barthel J. M. G., Krienke H., Kunz W. Physical chemistry of electrolyte solutions: modern aspects. Springer Science & Business Media, 1998. Vol. 5.
- 104. Osmotic and activity coefficients of strongly associated electrolytes over large concentration ranges from chemical model calculations / H. Krienke, J. Barthel, M. Holovko et al. // J. Mol. Liq. 2000. Vol. 87, no. 2-3. P. 191–216.
- 105. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics // J. Stat. Phys. 1984. Vol. 35, no. 1–2. P. 19–34.
- 106. Wertheim M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations // J. Stat. Phys. 1984. Vol. 35, no. 1-2. P. 35–47.
- 107. Holovko M. F. Association and clusterization in liquids and solutions. A multidensity integral equation approach // J. Mol. Liq. 2002. Vol. 96–97. P. 65–85.
- 108. Osmotic and activity coefficients of strongly associated electrolytes over large concentration ranges from chemical model calculations / J. Barthel, H. Krienke, M. F. Holovko et al. // Condens. Matter Phys. 2000. Vol. 3, no. 3. P. 657–674.
- 109. The role of ion-aggregate formation in the calculation of physical properties of electrolyte solutions / J. Barthel, H. Krienke, R. Neueder, M. F. Holovko // *Fluid Phase Equilib.* 2002. Vol. 194. P. 107–122.
- 110. Kalyuzhnyi Y. V., Holovko M. F., Vlachy V. Highly asymmetric electrolytes in the associative mean-spherical approximation // J. Stat. Phys. 2000. Vol.

100, no. 1–2. P. 243–265.

- 111. Primitive model for highly asymmetric electrolytes. Associative mean spherical approximation / Yu. V. Kalyuzhnyi, L. Blum, M.F. Holovko, Protsykevich I. // *Physica A*. 1997. Vol. 236, no. 1–2. P. 85–96.
- 112. Criticality and phase behavior in the restricted-primitive model electrolyte: Description of ion association / J. Jiang, L. Blum, O. Bernard et al. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116, no. 18. P. 7977–7982.
- Thermodynamic properties and phase equilibria of charged hard sphere chain model for polyelectrolyte solutions / J. W. Jiang, L. Blum, O. Bernard, J. M. Prausnitz // Mol. Phys. 2001. Vol. 99, no. 13. P. 1121–1128.
- Stell G., Zhou Y. Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91, no. 6. P. 3618–3623.
- 115. Kalyuzhnyi Y. V. Thermodynamics of the polymer mean-spherical ideal chain approximation for a fluid of linear chain molecules // Mol. Phys. 1998. Vol. 94, no. 4. P. 735–742.
- 116. 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. P. 244–251.
- 117. 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 // Preprint. 2020.
- 118. Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. Vol. 51. P. 627–659.
- 119. Vroege G. J., Lekkerkerker H. N. W. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals // Rep. Prog. Phys. 1992. Vol. 55. P. 1241–1309.
- 120. Franco-Melgar M., Haslam A. J., Jackson G. A generalisation of the onsager trial-function approach: Describing nematic liquid crystals with an algebraic equation of state // Mol. Phys. 2008. Vol. 106. P. 649–678.
- 121. Koda T., Numajiri M., Ikeda S. Smectic-A Phase of a Bidisperse System of Parallel Hard Rods and Hard Spheres // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. Vol. 65,

no. 11. P. 3551–3556.

- 122. Cotter M. A., Wacker D. C. Van der waals theory of nematogenie solutions.
 i. derivation of the general equations // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 18, no. 6.
 P. 2669–2675.
- 123. Parsons J. D. Nematic ordering in a system of rods // Phys. Rev. A. 1979.
 Vol. 19, no. 3. P. 1225–1230.
- 124. Lee S.-D. A numerical investigation of nematic ordering based on a simple hard-rod model // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87, no. 8. P. 4972–4974.
- 125. Cinacchi G., Mederos L., Velasco E. Liquid–crystal phase diagrams of binary mixtures of hard spherocylinders // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 121, no. 8. P. 3854–3863.
- 126. Vesely F. J. Smectic phases in hard particle mixtures: Koda's theory // Mol. Phys. 2005. Vol. 103, no. 5. P. 679–688.
- 127. Malijevský A., Jackson G., Varga S. Many-fluid onsager density functional theories for orientational ordering in mixtures of anisotropic hard-body fluids // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129, no. 14. P. 144504: 1–15.
- 128. Gámez F., Acemel R. D., Cuetos A. Demixing and nematic behaviour of oblate hard spherocylinders and hard spheres mixtures: Monte carlo simulation and parsons-lee theory // Mol. Phys. 2013. Vol. 111. P. 3136–3146.
- 129. Orientational ordering and phase behaviour of binary mixtures of hard spheres and hard spherocylinders / L. Wu, A. Malijevský, G. Jackson et al. // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 143. P. 044906: 1–14.
- 130. Holovko M. F., Hvozd M. V. Isotropic-nematic transition in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders: Scaled particle theory description // Condens. Matter Phys. 2017. Vol. 20. P. 43501.
- 131. Hvozd M., Patsahan T., Holovko M. Isotropic-Nematic Transition and Demixing Behavior in Binary Mixtures of Hard Spheres and Hard Spherocylinders Confined in a Disordered Porous Medium: Scaled Particle Theory // J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 122, no. 21. P. 5534–5546.
- 132. Use of parsons-lee and onsager theories to predict nematic and demixing be-

haviour in binary mixtures of hard rods and hard spheres / Alejandro Cuetos, Bruno Martínez-Haya, Santiago Lago, Luis F Rull // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 75, no. 6. P. 061701: 1–12.

- 133. Crowding effects in binary mixtures of rod-like and spherical particles / S Lago, A Cuetos, B Martínez-Haya, L F Rull // J. Mol. Recognit. 2004. Vol. 17, no. 5. P. 417–425.
- 134. Sussman A. Introduction to Liquid Crystals / Ed. by E.B. Priestlay, P.J. Wojtowicz, P. Cheng. Boston : Springer, 1975. P. 319–331.
- 135. Lee S.-D. The Onsager-type theory for nematic ordering of finite-length hard ellipsoids // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, no. 11. P. 7036–7037.
- 136. The phase behavior of a binary mixture of rodlike and disclike mesogens: Monte Carlo simulation, theory, and experiment / A. Galindo, A. J. Haslam, S. Varga et al. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, no. 10. P. 5216–5225.
- 137. Depletion effects in smectic phases of hard-rod-hard-sphere mixtures / Y. Martinez-Ratón, G. Cinacchi, E. Velasco, L. Mederos // Eur. Phys. J. E. 2006. Vol. 21, no. 2. P. 175–188.
- 138. Cuetos A., Galindo A., Jackson G. Thermotropic biaxial liquid crystalline phases in a mixture of attractive uniaxial rod and disk particles // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, no. 23. P. 237802.
- 139. Belli S., Dijkstra M., van Roij R. H. H. G. Depletion-induced biaxial nematic states of boardlike particles // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. Vol. 24, no. 28. P. 284128.
- 140. Ågren G. Mixture of hard spherocylinders and spheres in the virial expansion // Phys. Rev. A. 1975. Vol. 11, no. 3. P. 1040.
- 141. Gray C. G., Gubbins K. E. Theory of Molecular Fluids. Oxford : Claredon Press, 1984.
- 142. Tuinier R., Taniguchi T., Wensink H. H. Phase behavior of a suspension of hard spherocylinders plus ideal polymer chains // Eur. Phys. J. E. 2007. Vol. 23, no. 4. P. 355–365.
- 143. Kayser R. F., Raveché J. Bifurcation in onsager's model of the isotropic-

nematic transition // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 17, no. 6. P. 2067–2072.

- 144. Herzfeld J., Berger A. E., Wingate J. W. A highly convergent algorithm for computing the orientation distribution functions of rodlike particles // Macromolecules. 1984. Vol. 17, no. 9. P. 1718–1723.
- 145. On the isotropic-liquid crystal phase separation in a solution of rodlike particles of different lengths / Ho No Wo Lekkerkerker, Ph. Coulon, R Van Der Haegen, R Deblieck // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80, no. 7. P. 3427–3433.
- 146. Chen Z. Y. Nematic ordering in semiflexible polymer chains // Macromolecules.
 1993. Vol. 26, no. 13. P. 3419–3423.
- 147. Khasanov B. M. Isotropic phase of nematics in porous media // J. Exp. Theor. Phys. 2005. Vol. 81, no. 1. P. 24–29.
- 148. Hribar B., Vlachy V., Pizio O. Chemical potential of electrolytes adsorbed in porous media with charged obstacles: Application of the continuum replica methodology // Mol. Phys. 2002. Vol. 100, no. 19. P. 3093–3103.
- 149. Hribar-Lee B., Lukšič M., Vlachy V. Partly-quenched systems containing charges. structure and dynamics of ions in nanoporous materials // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem. 2011. Vol. 107. P. 14–46.
- 150. Rosinberg M. L. New Approaches to Problems in Liquid State Theory / Ed. by C Caccamo, Jean-Pierre Hansen, George Stell. Dordrecht : NATO Science Series, Springer, 1999. Vol. 529.
- 151. McGrother S. C., Williamson D. C., Jackson G. A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, no. 17. P. 6755–6771.
- 152. Investigation of phase transitions in argon and Coulomb gas by the Monte-Carlo method using an isothermically isobaric ensemble / P. N. Vorontsov-Velyaminov, A. M. Elyashevich, L. A. Morgenshtern, V. P. Chasovskikh // *High Temp.* 1970. Vol. 8, no. 2. P. 261–268.
- Caillol J.-M., Levesque D., Weis J.-J. Critical behavior of the restricted primitive model revisited // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116, no. 24. P. 10794–10800.
- 154. Camp P., Daub C., Patey G. Liquid-Vapor Criticality in Coulombic and Re-

lated Fluids // Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications / Ed. by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk. Dordrecht, Netherlands : Springer, 2005. Vol. 206. P. 181–197.

- 155. Pitzer K. S. Ionic fluids: Near-critical and related properties // J. Phys. Chem.
 1995. Vol. 99, no. 35. P. 13070–13077.
- 156. Schröer W. Criticality of ionic liquids in solution // Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications / Ed. by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk. Dordrecht, Netherlands : Springer, 2005. Vol. 206. P. 143–180.
- Chandler D., Andersen H. C. Mode expansion in equilibrium statistical mechanics. II. A rapidly convergent theory of ionic solutions // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, no. 1. P. 26–33.
- 158. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, no. 12. P. 5237–5247.
- 159. Høye J. S., Lomba E., Stell G. Mean spherical approximation for a simple model of electrolytes. II. Correlation functions and thermodynamics: Numerical results // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, no. 12. P. 7462–7470.
- 160. Holovko M. F., Kapko V. I. Ion-dipole model for electrolyte solutions: Application of the associative mean spherical approximation // Condens. Matter Phys. 2007. Vol. 10, no. 3. P. 397–406.
- 161. Dawin U. C., Lagerwall J. P. F., Giesselmann F. Electrolyte effects on the stability of nematic and lamellar lyotropic liquid crystal phases: colligative and ion-specific aspects // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, no. 33. P. 11414– 11420.
- 162. Self-assembled liquid crystalline nanotemplates and their incorporation in dyesensitised solar cells / M. A. Kamarudin, A. A. Khan, C. Williams et al. // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 222. P. 657–667.
- 163. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. On generalization of Van der Waals approach for isotropic-nematic fluid phase equilibria of anisotropic fluids in disor-

dered porous medium // Condens. Matter Phys. 2020. Vol. 23. P. 13601:1-16.

- 164. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, no. 2. P. 635–636.
- 165. Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres / G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland // J. Chem. Phys. Vol. 54.
- 166. Ebeling W. Zur theorie der bjerrumschen ionenassoziation in elektrolyten //
 Z. Phys. Chem. 1968. Vol. 238. P. 400–402.
- 167. Holovko M. F., Shmotolokha V. I. Improvement of scaled particle theory for hard spherocylinder fluid in disordered porous medium: Carnahan-starling and parsons-lee corrections. // Condens. Matter Phys. 2018. Vol. 21.
- 168. Boublik T. Hard convex body equation of state // J. Chem. Phys. 1975.
 Vol. 63, no. 9. P. 4084.
- 169. Blum L., Høye J. S. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, no. 13. P. 1311–1316.
- 170. Holovko M. F., Korvatska M. Y. Diffusion of hard sphere fluids in disordered porous media: Enskog theory description // Condens. Matter Phys. 2020. Vol. 23, no. 2. P. 23605.

ДОДАТОК А

КОЕФІЦІЄНТИ РОЗКЛАДУ ДЛЯ ОБЧИСЛЕННЯ НАДЛИШКОВИХ ХІМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ДОСТАТНЬО ВЕЛИКИХ МАСШТАБНИХ НЅ ТА НЅС ЧАСТИНОК БІНАРНОЇ СУМІШІ В МАТРИЦІ

Коефіцієнти розкладу для обчислення надлишкового хімічного потенціалу достатньо великої HS масштабної частинки у виразі (2.72):

$$w_{0} = -\ln\left(1 - \frac{\eta}{\phi_{0}}\right),$$

$$w_{1} = \frac{1/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} \left(3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2} - 1}\eta_{2} - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\eta\right),$$

$$w_{2} = \frac{1/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} \left[6\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}^{2}}\frac{6(\gamma_{2} + 1)}{3\gamma_{2} - 1}\eta_{2} - 2\frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\left(3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2} - 1}\eta_{2}\right) + 2\left(\frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\right)^{2}\eta - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\eta\right] + \left(\frac{1/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}}\right)^{2}\left(3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2} - 1}\eta_{2} - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\eta\right)^{2}.$$
(A.1)

Тут $\eta = \eta_1 + \eta_2$; $p'_0 = \frac{\partial p_{01}(\lambda_s)}{\partial \lambda_s}$ і $p''_0 = \frac{\partial^2 p_{01}(\lambda_s)}{\partial \lambda_s^2}$ при $\lambda_s = 0$. Для достатньо великої HSC частинки у виразі (2.73) коефіцієнти розкладу мають вигляд:

$$\begin{split} w_{00} &= -\ln\left(1 - \frac{\eta}{\phi_0}\right),\\ w_{01} &= \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3}{4}s_1\eta_1 + \left(\frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1}\right)\eta_2 - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0}\eta\right],\\ w_{10} &= \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\eta\right),\\ w_{11} &= \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3}{2}k_1s_1\eta_1 + \left(\frac{6(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1}\right)\eta_2\right] \right] \end{split}$$

$$\begin{aligned} &-\frac{p_{0\alpha}'}{\phi_0} \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 \right) - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_0} \left(\frac{3}{4}s_1\eta_1 + \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right] \eta_2 \right) \\ &+ 2\frac{p_{0\alpha}'p_{0\lambda}'}{\phi_0^2} \eta - \frac{p_{0\alpha\lambda}'}{\phi_0} \eta \right] + \left(\frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right)^2 \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_0} \eta \right) \\ &\times \left[\frac{3}{4}s_1\eta_1 + \left(\frac{3(\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right) \eta_2 - \frac{p_{0\alpha}'}{\phi_0} \eta \right] \\ &w_{20} = \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[6k_1^2\eta_1 + \frac{6(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - 2\frac{p_{0\lambda}'}{\phi_0} \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 \right) \right. \\ &\left. + 2\left(\frac{p_{0\lambda}'}{\phi_0} \right)^2 \eta - \frac{p_{0\lambda\lambda}'}{\phi_0} \eta \right] + \left(\frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right)^2 \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1}\eta_2 - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_0} \eta \right)^2, \end{aligned}$$
(A.2)

$$\text{ All } p_{0\alpha}' = \frac{\partial p_{02}(\alpha_s,\lambda_s)}{\partial \alpha_s}, \ p_{0\lambda}' = \frac{\partial p_{02}(\alpha_s,\lambda_s)}{\partial \lambda_s}, \ p_{0\alpha\lambda}' = \frac{\partial^2 p_{02}(\alpha_s,\lambda_s)}{\partial \alpha_s \partial \lambda_s}, \ p_{0\lambda\lambda}' = \frac{\partial^2 p_{02}(\alpha_s,\lambda_s)}{\partial \lambda_s^2} \text{ IPM } \alpha_s = 0 \end{aligned}$$

$$\lambda_s = 0.$$

Коефіцієнти a_1, a_2, b_1, b_2 у виразах (2.74)–(2.75) для надлишкових хімічних потенціалів:

$$a_{1} = 6\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left[\frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1} + \frac{1}{k_{1}^{2}}\frac{3(\gamma_{2}+1)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{\eta} - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\left(3\frac{\eta_{1}}{\eta} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{\eta}\right)$$
$$-\frac{p_{0}'}{\phi_{0}} + \left(\frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\right)^{2} - \frac{1}{2}\frac{p_{0}''}{\phi_{0}},$$
$$b_{1} = \frac{1}{2}\left(3\frac{\eta_{1}}{\eta} + \frac{1}{k_{1}}\frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{\eta} - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\right)^{2}$$
(A.3)

i

$$a_{2}(\tau(f)) = \left[3k_{1}(1+k_{1}) + \frac{3}{4}s_{1}(1+2k_{1})\right]\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left[6 + \frac{6(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right]\frac{\eta_{2}}{\eta} \\ -\frac{p_{0\alpha}'}{\phi_{0}}\left(1 + 3k_{1}\frac{\eta_{1}}{\eta} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{\eta}\right) \\ -\frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}}\left[1 + \left(3k_{1} + \frac{3}{4}s_{1}\right)\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left(3 + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right)\frac{\eta_{2}}{\eta}\right] \\ +2\frac{p_{0\alpha}'p_{0\lambda}'}{\phi_{0}^{2}} + \left(\frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}}\right)^{2} - \frac{p_{0\alpha\lambda}'}{\phi_{0}} - \frac{1}{2}\frac{p_{0\lambda\lambda}'}{\phi_{0}}, \\ b_{2}(\tau(f)) = \left[\left(\frac{3}{4}s_{1} + \frac{3}{2}k_{1}\right)\frac{\eta_{1}}{\eta} + \left(\frac{3(2\gamma_{2}-1)}{3\gamma_{2}-1} + \frac{3(\gamma_{2}-1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2}-1}\right)\frac{\eta_{2}}{\eta} - \frac{p_{0\alpha}'}{\phi_{0}} - \frac{1}{2}\frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}}\right] \\ \times \left(3k_{1}\frac{\eta_{1}}{\eta} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2}-1}\frac{\eta_{2}}{\eta} - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}}\right).$$
(A.4)

ДОДАТОК Б

ВИРАЗИ ДЛЯ ПОХІДНИХ У РІВНЯННЯХ ДЛЯ ПОВНИХ ХІМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ НЅ І НSC КОМПОНЕНТ БІНАРНОЇ СУМІШІ В МАТРИЦІ У НАБЛИЖЕННІ SPT2A

Вирази для похідних у рівнянні (2.91) для повного хімічного потенціалу HS компоненти у наближенні SPT2a:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_{1}} \left(\rho A \frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} \right) = \frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} \left\{ a_{1} + \frac{\rho_{1}V_{1}}{\eta} \left[6 - 4\frac{p_{0}'}{\phi_{0}} - \frac{1}{2}\frac{p_{0}'}{\phi_{0}} + \left(\frac{p_{0}'}{\phi_{0}}\right)^{2} \right] \right. \\
\left. + \frac{\rho_{2}V_{1}}{\eta} \left[\frac{3}{4}s_{1}(1 + 2k_{1}) + 3k_{1}(1 + k_{1}) - \frac{p_{0\alpha}'}{\phi_{0}}(1 + 3k_{1}) - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \left(1 + 3k_{1} + \frac{3}{4}s_{1} \right) \right. \\
\left. + 2\frac{p_{0\alpha}'p_{0\lambda}'}{\phi_{0}^{2}} - \frac{p_{0\alpha\lambda}'}{\phi_{0}} - \frac{1}{2}\frac{p_{0\lambda\lambda}'}{\phi_{0}} + \left(\frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}}\right)^{2} \right] \right\} + \rho A \frac{V_{1}}{\phi_{0}} \frac{\eta/\phi_{0}}{(1 - \eta/\phi_{0})^{2}}, \tag{B.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho_{1}} \left[\rho B \left(\frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} \right)^{2} \right] = \left(\frac{\eta/\phi_{0}}{1 - \eta/\phi_{0}} \right)^{2} \left\{ b_{1} + \frac{\rho_{1}V_{1}}{\eta^{2}} \left(3 - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}} \right) \right. \\
\times \left(3\eta_{1} + \frac{1}{k_{1}} \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2} - 1} \eta_{2} - \frac{p_{0}'}{\phi_{0}} \eta \right) \\
+ \frac{\rho_{2}V_{1}}{\eta^{2}} \left[\left(3k_{1} - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \right) \left(\left[\frac{3}{2}k_{1} + \frac{3}{4}s_{1} \right] \eta_{1} + \left[\frac{3(2\gamma_{2} - 1)}{3\gamma_{2} - 1} + \frac{3(\gamma_{2} - 1)^{2}\tau(f)}{3\gamma_{2} - 1} \right] \eta_{2} \\
- \frac{p_{0\alpha}'}{\phi_{0}} \eta - \frac{1}{2} \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \eta \right) \\
+ \left(\frac{3}{2}k_{1} + \frac{3}{4}s_{1} - \frac{p_{0\alpha}'}{\phi_{0}} - \frac{1}{2} \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \right) \left(3k_{1}\eta_{1} + \frac{6\gamma_{2}}{3\gamma_{2} - 1} \eta_{2} - \frac{p_{0\lambda}'}{\phi_{0}} \eta \right) \right] \right\} \\
+ 2\rho B \frac{V_{1}}{\phi_{0}} \frac{(\eta/\phi_{0})^{2}}{(1 - \eta/\phi_{0})^{3}}.$$
(B.2)

Вирази для похідних у рівнянні (2.92) для повного хімічного потенціалу HSC компоненти у наближенні SPT2a:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_2} \left(\rho A \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right) = \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left\{ a_2 + \frac{\rho_1 V_2}{\eta} \left[\frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} + \frac{1}{k_1^2} \frac{3(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1} \right] \\
- \frac{p'_0}{\phi_0} \frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} - \frac{p'_0}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_0}{\phi_0} + \left(\frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 \right] \\
+ \frac{\rho_2 V_2}{\eta} \left[6 + \frac{6(\gamma_2 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_2 - 1} - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \left(1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \right) \right] \\
- \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \left(4 + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right) + 2 \frac{p'_{0\alpha} p'_{0\lambda}}{\phi_0^2} - \frac{p''_{0\alpha\lambda}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda\lambda}}{\phi_0} + \left(\frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)^2 \right] \right\} \\
+ \rho A \frac{V_2}{\phi_0} \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^2},$$
(B.3)

$$\frac{\partial}{\partial \rho_2} \left[\rho B \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right)^2 \right] = \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right)^2 \left\{ b_2 + \frac{\rho_1 V_2}{\eta^2} \left(\frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} - \frac{p'_0}{\phi_0} \right) \right. \\
\times \left(3\eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 - \frac{p'_0}{\phi_0} \eta \right) + \frac{\rho_2 V_2}{\eta^2} \left[\left(\frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \left(\left[\frac{3}{2} k_1 + \frac{3}{4} s_1 \right] \eta_1 \right. \\
+ \left[\frac{3(2\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right] \eta_2 - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \eta - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \eta \right) \\
+ \left(\frac{3(2\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_2 - 1} - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \left(3k_1 \eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \eta \right) \right] \right\} \\
+ 2\rho B \frac{V_2}{\phi_0} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^3}.$$
(B.4)

ДОДАТОК В

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

- Holovko M. F., Hvozd M. V. Isotropic-nematic transitions in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders: scaled particle theory description // Condens. Matter Phys. 2017. Vol. 20, no. 4. P. 43501: 1–11.
- Hvozd M., Patsahan T., Holovko M. Isotropic-Nematic Transition and Demixing Behaviour in Binary Mixtures of Hard Spheres and Hard Spherocylinders Confined in Disordered Porous Medium: Scaled Particle Theory // J. Phys. Chem. B 2018. Vol. 122, no. 21. P. 5534–5546.
- Hvozd M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M. Fluid-fluid phase behaviour in the explicit solvent ionic model: Hard spherocylinder solvent molecules // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 285. P. 244–251.
- Hvozd M. Phase behaviour of ionic solutions confined in a disordered porous media: Restricted primitive model in the explicit anisotropic solvent / Hvozd M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M. // Lviv, 2020. – (Prepr. / National Academy of Sciences of Ukraine. Inst. for Condens. Matter Phys.; ICMP-20-04U).
- Гвоздъ М. В., Головко М. Ф. Ізотропно-нематичний фазовий перехід в суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів: теорія масштабної частинки // Збірка тез 16-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2016. 9–10 червня. С. 37.
- 6. Holovko M. F., Hvozd M. V. Isotropic-nematic transition in a mixture of

hard spherocylinders and hard spheres confined in a disordered porous media: Scaled particle theory description // Program and Abstracts of the EMLG/JMLG meeting. Vienna (Austria), 2017. September 10–14. P. 121.

- Holovko M., Patsahan T., Hvozd M. Isotropic-nematic transition and demixing behavior in a mixture of hard spheres and hard spherocylinders confined in a disordered porous medium // Program and Abstracts of the 8-th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". Kyiv (Ukraine), 2018. May 18–22. P. 184.
- 8. Гвоздъ М. В., Пацаган Т. М., Головко М. Ф. Ізотропно-нематичний перехід і розшаруванн в бінарних сумішах твердих сфер і твердих сфероциліндрів в невпорядкованому пористому середовищі // Збірка тез 18-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Львів (Україна), 2018. 7–8 грудня. С. 52.
- Patsahan T., Hvozd M., Patsahan O., Holovko M. Recent progress in the theoretical description of fluid-fluid phase behavior in the explicit solvent ionic model // Program and Abstracts of III CONIN Workshop: Systems with competing electrostatic and short-range interactions. Lviv (Ukraine), 2019. July 1–2. P. 18.
- Hvozd M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M. Fluid-fluid phase behaviour in the explicit hard spherocylinder solvent ionic model confined in a disordered porous medium // Program and Abstracts of the 5-th International Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". Lviv (Ukraine), 2019. July 3–6. P. 116.

ДОДАТОК Г

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати дисертації доповідались і опубліковані в матеріалах таких конференцій, нарад та семінарів: 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 shortrange interactions, (Lviv, July 1–2, 2019); The 5-th International Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications", (Lviv, July 3–6, 2019).

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