

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ГВОЗДЬ Тарас Валентинович

УДК 536.77, 539.19, 544.01, 544.77

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

01.04.24 — фізика колоїдних систем

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Калюжний Юрій Володимирович**,  
Інститут фізики конденсованих систем  
Національної академії наук України (м. Львів),  
провідний науковий співробітник  
відділу теорії м'якої речовини.

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

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Пергаменщик Віктор Михайлович**,  
Інститут фізики  
Національної академії наук України (м. Київ),  
провідний науковий співробітник  
відділу теоретичної фізики.

Захист відбудеться "26" червня 2019 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:

79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат дисертації розісланий "23" травня 2019 року.

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



А.М. Швайка

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Рідини та суміші рідин, що містяться в пористих середовищах, становлять значний теоретичний та експериментальний інтерес завдяки безлічі застосувань в промисловості, медицині, нових технологіях та інженерії. Розуміння на молекулярному рівні їх фазової поведінки, яка суттєвим чином відрізняється від фазової поведінки в об'ємному випадку, а також знання про структурні і термодинамічні властивості рідин в пористому середовищі є важливими при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій. Існуючі дослідження фазової поведінки в пористих середовищах за допомогою сучасної теорії рідкого стану обмежені, як правило монденісперсними системами. Тому дослідження впливу полідисперсності на фазову поведінку та фракціонування між фазами полідисперсних систем в пористих середовищах також є актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в ІФКС НАН України згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем "Статистико-механічні та комп'ютерні дослідження властивостей складних рідин" (№ Держреєстрації 0108U001153, 2008-2012), "Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування" (№ Держреєстрації 0112U003119, 2012-2016), "Розвиток статистичної теорії та її застосування для досліджень фазової поведінки, рівноважних і динамічних властивостей складних плинів" (№ Держреєстрації 0112U007762, 2013-2017), "Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем" (№ Держреє-

страції 0117U002093, 2017-2021), "Статистична теорія складних плинів: рівноважні та динамічні властивості" (№ Держреєстрації 0118U003011, 2018-2022).

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

Для досягнення мети досліджень розв'язуються наступні задачі:

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

*Об'єктами досліджень є полідисперсні колоїдні та полімерні системи в об'ємі та у пористому середовищі. Предметом дослідження є фазова поведінка та фракціонування між співіснуючими фазами. Для розв'язання поставлених задач використовуються методи теорії рідин, термодинаміки та статистичної фізики, зокрема метод обрізаної вільної енергії (ОВЕ), ТТЗ Баркера-Хендерсона, ТТЗ Вертхайма для асоціативних рідин, теорія інтегральних рівнянь та теорія масштабної частинки (ТМЧ).*

### Наукова новизна одержаних результатів.

1. Показано, що двосортна суміш частинок з сферично-симетричною взаємодією може мати фазове співіснування типу рідина-рідина з замкнутою фазовою діаграмою, яка має верхню та нижню критичні точки змішування. На додаток до вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей виявлено нову фазову діаграму, яка характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодалями газ-рідина.
2. ТТЗ-БХ2 узагальнена та використана для дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з притягальною взаємодією типу Морзе в широкій області значень полідисперсності.
3. В рамках ВТН та ССН проведено дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави **при високих** значеннях полідисперсності.
4. Показано, що при великих значеннях полідисперсності криві хмари та тіні утворюють замкнуті петлі. При цьому підтверджені припущення, отримані на основі якісного підходу ван дер Ваальса про існування другої критичної точки фазової діаграми типу газ-рідина, зумовленої полідисперсністю, та появу третьої фази при подальшому збільшенні полідисперсності.
5. Запропоновано оригінальний метод аналітичного розрахунку радіальної функції розподілу рідини твердих сфер в твердосферній матриці.
6. Вперше проведено дослідження фазової поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави, яка обмежена невпорядкованим пористим середовищем.
7. Вперше проведено дослідження фазової поведінки суміші полідисперсних по довжині полімерів, представлених твердосферними ланцюговими молекулами з додатковою притягальною взаємодією типу квадратної ями, які обмежені невпорядкованим пористим середовищем.
8. Показано, що для полідисперсної суміші в невпорядкованому пористому середовищі при відносно великій полідисперсності також, як і в об'ємі, існує друга критична точка, яка зумовлена полідисперсністю. Також показано, що пористе середовище при середніх полідисперсностях конкурує, а при великих — підсилює ефект полідисперсності, тобто при збільшенні густини матриці (та відношення розмірів частинок матриці до розмірів частинок рідини) при сталій великій полідисперсності в області нижчих температур з'являється трифазне співіснування.

**Практичне значення отриманих результатів.** Дана робота є важливою з точки зору забезпечення і поглиблення розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки та ефектів фракціонування між фазами широкого кола полідисперсних колоїдних та полімерних систем в об'ємі та у пористому середовищі. Це є важливим при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій в промисловості, медицині та інженерії. Відсутність простого аналітичного опису для рідин в пористому середовищі обмежує прогрес в розвитку теорій збурень, зокрема для полідисперсних

рідин. Тому вважається, що за допомогою запропонованих в роботі схем та підходів можна подолати ці обмеження. Використаний в роботі формалізм можна поширити на опис фазової поведінки та ефектів фракціонування реальних систем, наприклад полідисперсних полімерних рідин (зокрема і асоціативних) в різних розчинниках, а також при розгляді поверхневих та міжфазних явищ, таких як адсорбція чи капілярна конденсація.

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

У роботах, що виконані із співавторами здобувачу належить:

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

**Апробація роботи** здійснена під час доповідей і обговорення основних результатів на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Ці результати також доповідались, обговорювались та опубліковані у матеріалах таких кон-

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

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковано у 5 статтях у фахових реферованих журналах [1-5] та 13 матеріалах конференцій [6-18].

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

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **другому** розділі, в рамках ТТЗ для асоціативного потенціалу типу центральних сил, проведено дослідження фазового переходу змішування-незмішування з обмеженою областю співіснування у вигляді замкнених петель із верхньою та нижньою критичними температурами змішування симетричної бінарної суміші асоціативних частинок з сферично-симетричною взаємодією. Така фазова поведінка спостерігалася давно, проте причиною її появи вважали сильну і спрямовану орієнтаційну взаємодію типу водневих зв'язків. Вперше на якісному рівні це було показано Джексоном в рамках ТТЗ Вертхайма [Jackson G.// Mol. Phys., 1991, 72, 1365], проте для сферично-симетричного потенціалу довго не вдавалося отримати таку фазову поведінку. Це здійснено в нашій роботі. Розглядається симетрична бінарна суміш твердих сфер з взаємодією Юкави, і з додатковою асоціативною взаємодією між частинками різних сортів. Загальний парний потенціал моделі  $U_{ij}(r)$  представлений як сума твердосферного потенціалу Юкави  $U_{ij}^{HSY}(r)$  і асоціативного потенціалу  $U_{ass}(r)$ , тобто:

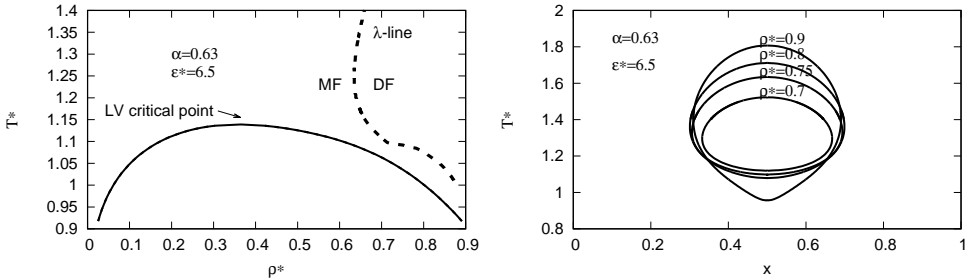


Рис. 1: Фазові діаграми бінарної симетричної асоціативної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в координатах  $\rho^*$  vs  $T^*$  (ліва панель) і в координатах  $x$  vs  $T^*$  для різних значень густини  $\rho^*$  (права панель) при  $\epsilon^* = 6.5$  і  $\alpha = 0.63$ . Лінії представляють результати даної теорії, штрихова лінія тут позначає  $\lambda$ -лінії.

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

де нижні індекси  $i, j$  позначають сорти частинок, а  $\delta_{ij}$  є дельта символ Кронекера. В нашій симетричній бінарній системі взаємодія Юкави між частинками одного і того ж сорту є однакою, тобто  $U_{11}^{HSY}(r) = U_{22}^{HSY}(r)$ , а взаємодія між частинками різних сортів регулюється параметром  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ), тобто  $U_{12}^{HSY}(r) = \alpha U_{11}^{HSY}(r)$ .  $d_i$  є діаметр твердої сфери сорту  $i$ . Розглядається система твердих сфер однакового розміру, тобто  $d_1 = d_2 = d$ . Суміш характеризується температурою  $T$  (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , де  $k_B$  є стала Больцмана), загальною густиною  $\rho$ , і фракцією  $x$  сорту 1 ( $x = x_1$ ); густини компонент визначаються як  $\rho_1 = x\rho$  and  $\rho_2 = (1 - x)\rho$ . В подальшому вводяться безрозмірні величини,  $\rho^* = \rho d^3$ ,  $T^* = k_B T / \epsilon_0$  та  $\epsilon^* = \epsilon_{ass} / \epsilon_0$  (Тут  $\epsilon_0$  та  $\epsilon_{ass}$  сила взаємодії потенціалу Юкави та асоціативного потенціалу, відповідно). Враховуючи зміну упаковки системи внаслідок асоціації запропоновано узагальнення ТТЗ для асоціативного потенціалу типу центральних сил. На додаток до вже відомих типів фазових діаграм для бінарних сумішей (детальніше див. [1] та текст дисертації), нам вдалося визначити новий тип, який характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодалями газ-рідина і появою незмішування рідина-рідина у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними температурами змішування (Рис. 1).

**Третій** розділ присвячений дослідженню дво- та трифазної поведінки колоїдних систем при відносно високих полідисперсностях в об'ємі. На відміну від більшості попередніх досліджень, де вивчення фазової поведінки було проведено на якісному рівні опису ван дер Ваальса, в даній роботі застосовано сучасні методи теорії рідкого стану, які є кількісно більш точними. Зокрема нами застосовано термодинамічну теорію збурень та теорію інтегральних рівнянь. В **першій частині третього розділу** досліджується фазова поведінка полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією типу Морзе. Така модель вибрана тому, що для потенціалу Морзе можна побудувати ТТЗ-БХ2. Оскільки ТТЗ-БХ2 містить інтеграли від добутку радіальної



функції розподілу базисної системи на потенціал взаємодії, то такі інтеграли можна звести до зображень Лапласа радіальної функції розподілу твердих сфер в наближенні Перкуса-Євіка (ПЄ). Ми розглядаємо суміш з парним потенціалом міжчастинкової взаємодії, який представлений потенціалом твердих сфер з додатковою притягальною взаємодією типу Морзе

$$U_{HSM}(\xi, \xi'; r) = \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma(\xi, \xi') \\ -\epsilon_0 A(\xi)A(\xi')e^{-z[r-\sigma(\xi, \xi')]} & , r > \sigma(\xi, \xi'), \end{cases} \quad (2)$$

де  $\xi$  є атрибут полідисперсності, тобто неперервна версія індекса сорту,  $\sigma(\xi)$  є діаметр твердосферної частинки сорту  $\xi$ ,  $\sigma(\xi, \xi') = [\sigma(\xi) + \sigma(\xi')]/2$ ,  $z$  та  $\epsilon_0$  є довжина екранування та сила взаємодії потенціалу Морзе, відповідно. Зауважимо, що оригінальний потенціал Морзе містить два доданки, один з них є притягальний, а інший відштовхувальний. В твердосферному потенціалі Морзе, відштовхувальний доданок замінений твердосферним доданком. Суміш характеризується температурою  $T$  (чи  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ), загальною густиною  $\rho$  і функцією розподілу по сортах  $f(\xi)$  ( $\int f(\xi)d\xi = 1$ ). Для функції розподілу  $f(\xi)$  ми вибрали логарифмічний розподіл, тобто

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

де  $I$  є індекс полідисперсності. Зазначимо, що в монодисперсній границі ( $I = 1$ ), цей розподіл є дельта-функцією Дірака,  $\delta(\xi - 1)$ . І навпаки, коли  $I$  стає дуже великим ( $I \gg 1$ ), такий розподіл стає дуже широким, збільшуючи тим самим важливість частинок з великим значенням  $\xi$ .

Згідно з ТТЗ-БХ2, вільна енергія Гельмгольца системи  $A$  може бути записана як сума трьох доданків: вільна енергія базисної системи ( $A_{ref}$ ) плюс два доданки, які виникають за рахунок збурення і описують внесок вільної енергії від потенціалу Морзе ( $A_1, A_2$ ):

$$A = A_{ref} + A_1 + A_2 = A_{HS} + A_1 + A_2, \quad (4)$$

де  $A_{HS}$  є вільна енергія твердосферної рідини. Dodanok, який описує перший порядок теорії збурень є ВТН:

$$\frac{\beta A_1}{V} = 2\pi\beta \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 U_{HSM}(\xi, \xi'; r) g_{(HS)}(\xi, \xi'; r), \quad (5)$$

де  $g_{(HS)}(\xi, \xi'; r)$  є радіальна функція розподілу твердих сфер. Для доданку, який враховує другий порядок теорії збурень, використано і вперше нами узагальнено на полідисперсний випадок наближення макроскопічної стисливості:

$$\frac{\beta A_2}{V} = -\pi\beta^2 \int d\xi \int d\xi' \rho(\xi)\rho(\xi') \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{HS} [U_{HSM}(\xi, \xi'; r)]^2 g_{(HS)}(\xi, \xi'; r), \quad (6)$$

де  $\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{HS} = \kappa^{HS}$  є ізотермічна стисливість базисної твердосферної рідини, яка отримується з рівняння Карнагана-Старлінга. Для радіальної функції розподілу ми використовуємо наближення ПЄ, оскільки є відомий аналітичний вираз для її зображення Лапласа. Всі інші термодинамічні величини (хімічний потенціал і тиск) можуть

бути отримані з виразу для вільної енергії Гельмгольца (4) та стандартних термодинамічних співвідношень:

$$\beta\mu(\xi) = \frac{\delta}{\delta\rho(\xi)}\left(\frac{\beta A}{V}\right), \quad \beta P = \beta \int d\xi \rho(\xi) \mu(\xi) - \frac{\beta A}{V}. \quad (7)$$

Вирази  $A_{HS}$  та  $\mu(\xi)^{(HS)}$  розраховуються за допомогою відповідних виразів Мансурі-Карнахана-Старлінга-Леланда-Бублика.

В рамках ТТЗ-БХ2 дана модель належить до класу моделей з обрізаною вільною енергією (ОВЕ), тобто моделей, термодинамічні властивості яких визначаються обмеженим числом узагальнених моментів функції розподілу,  $m_l = \rho \int d\xi m_l(\xi) f(\xi)$ , де  $m_l(\xi)$  є певна функція, яка залежить від атрибуту полідисперсності  $\xi$ . Всі вирази для узагальнених моментів функції розподілу та остаточні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи (вільної енергії Гельмгольца, хімічного потенціалу та тиску) в термінах узагальнених моментів для даної моделі представлені в тексті дисертації і в [2].

Основною перешкодою в теоретичних дослідженнях фазової поведінки полідисперсних систем є той факт, що доводиться мати справу з нескінченною кількістю рівнянь для співіснуючих фаз. Однак, для даної (а також для інших, які ми далі розглядаємо) моделі з ОВЕ ці рівняння можуть бути написані як система скінченної кількості рівнянь для відповідних узагальнених моментів функції розподілу  $f(\xi)$ .

Всі розрахунки проведені для  $z = 1.8\sigma_0$ . Ми розглядаємо два типи полідисперсності: полідисперсність тільки по енергії взаємодії парного потенціалу  $A(\xi)$  і полідисперсність як по енергії взаємодії  $A(\xi)$ , так і по розміру твердої сфери  $\sigma(\xi)$ . У першому випадку ми вибрали  $A(\xi) = A_0\xi$  та  $\sigma(\xi) = \sigma_0$ , а в другому випадку  $A(\xi) = A_0\xi$  та  $\sigma(\xi) = \sigma_0\xi^{1/4}$ . Тут  $A_0 = 1$  і  $\sigma_0$  є розмір твердої сфери для монодисперсної версії моделі при  $I = 1$ , який використовується як одиниця довжини. В подальшому густина  $\rho$  і температура  $T$  представлені в безрозмірних одиницях, тобто  $\rho^* = \rho\sigma_0^3$  та  $T^* = k_B T/\epsilon_0$ . Далі ми виконуємо розрахунки для фазових діаграм полідисперсної версії моделі при різних значеннях індекса полідисперсності  $I$  (Рис. 2). Нас цікавить фазова поведінка системи при відносно великих значеннях полідисперсності. При малій полідисперсності система має тільки одну критичну точку, яка є наслідком звичайної критичної точки фазового переходу газ-рідина (ГР) відповідної версії монодисперсної системи. Із збільшенням полідисперсності системи виникає додаткова критична точка, яка зумовлена полідисперсністю. Цей ефект на якісному рівні опису ван дер Ваальса спостерігався Беллієр-Кастеллою та співавторами [L. Bellier-Castella, H. Xu and M. Baus// J. Chem. Phys., 2000, **113**, 8337]. Друга критична точка, яку ми позначаємо як полідисперсну (П) критичну точку, знаходиться при більших значеннях густини та при нижчих значеннях температури. Така ситуація спостерігається для обох досліджуваних типів полідисперсності (Рис. 2). Із збільшенням полідисперсності, обидві, ГР та П, критичні точки рухаються одна до одної і, при певному граничному значенні полідисперсності вони зливаються в одну точку. При більшому значенні полідисперсності від цього граничного значення не існує критичних точок (Рис. 2, нижня ліва панель). З подальшим збільшенням полідиспер-

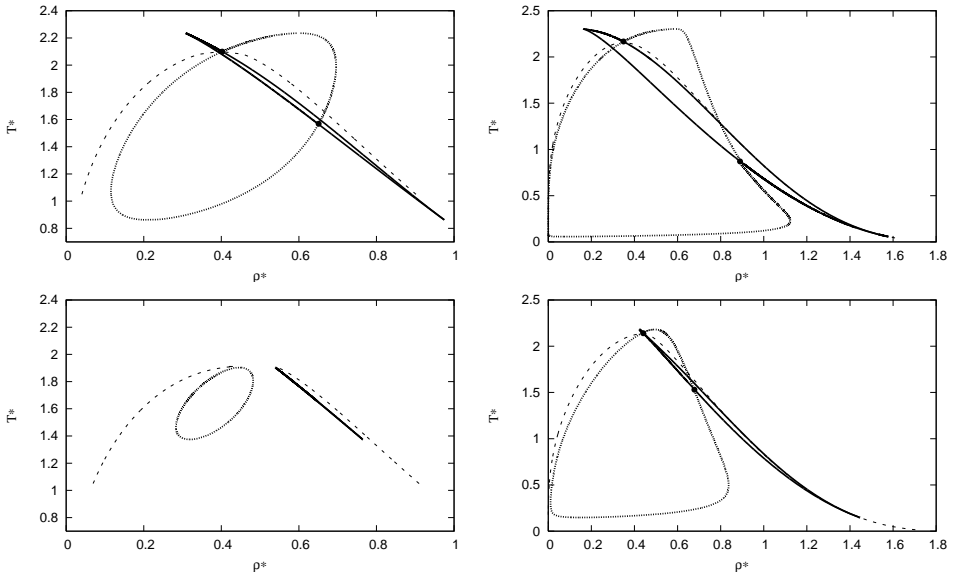


Рис. 2: Фазові діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією типу Морзе в координатах  $(\rho^*, T^*)$  (а) з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії (лівий стовпець) для двох різних значень індекса полідисперсності  $I$ ,  $I = 1.02967$  (верхня панель) та  $I = 1.035$  (нижня панель) і (б) з полідисперсністю як по розмірах частинок, так і по енергії взаємодії (правий стовпець) для двох різних значень індекса полідисперсності  $I$ ,  $I = 1.035$  (верхня панель) та  $I = 1.055$  (нижня панель), які включають в себе криві хмари (суцільна лінія) та тіні (пунктирна лінія), дві критичні точки та критичні бінодали (штрихові лінії). Точками позначено розташування критичних точок.

ності і при нижчих температурах ми очікуємо, що двофазне співіснування стане нестабільним і з'явиться область трифазного співіснування. Для досліджуваних тут, відносно високих, значень полідисперсності ми спостерігаємо досить незвичайну форму для кривих хмари та тіні. Для обох типів полідисперсності вони представлені замкненими кривими еліпсоїдальної і  $\Delta$ -подібної форми для кривих тіні, та замкненими кривими лінійної форми для кривих хмари (Рис. 2). В останньому випадку рідинна та газова гілки кривих хмари майже збігаються для великих значень полідисперсності (Рис. 2, нижні панелі).

В **другій частині третього розділу** досліджується фазова поведінка полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави. Вибір такої моделі зумовлений тим, що для потенціалу Юкави можна застосувати ВТН і ССН, яке є досить точним. І в такий спосіб оцінити передбачення ТТЗ, зокрема ВТН.

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

$$U_{HSY}(\xi, \xi'; r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma(\xi, \xi') \\ -\frac{\epsilon_0}{r} \frac{A(\xi)A(\xi')}{z} e^{-z[r - \sigma(\xi, \xi')]}, & r > \sigma(\xi, \xi'), \end{cases} \quad (8)$$

Відповідно до ВТН вільна енергія Гельмгольца  $A$  може бути записана як сума двох доданків: вільної енергії базисної системи ( $A_{ref} = A_{HS}$ ) та доданку, який описує внесок потенціалу Юкави до вільної енергії ( $A_1$ )(5), замінюючи при цьому в (5)  $U_{HSM}$  на  $U_{HSY}$ .

Тут ми також вибрали логарифмічний розподіл для функції розподілу сортів  $f(\xi)$  в материнській фазі. Для даної моделі ми розглядаємо полідисперсність тільки по силі взаємодії парного потенціалу  $A(\xi)$ . В цьому випадку ми вибрали  $A(\xi) = A_0\xi$  і  $\sigma(\xi) = \sigma_0$ . Фазова поведінка даної моделі є подібна до поведінки полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією типу Морзе, тобто при збільшенні полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються. При певному граничному значенні полідисперсності вони зливаються. Вище цього граничного значення немає критичних точок, а "рідинна" і "газова" вітки кривих хмари майже збігаються. При подальшому зростанні полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і, врешті-решт, остаточно зникають. Це є ознакою можливості появи трифазної рівноваги, яка детально досліджена та описана в тексті дисертації і в [3]. Ми припускаємо, що так само, як і в монодисперсному випадку, ВТН є менш точним ніж ССН. Зазначимо, що ВТН описує кореляції між частинками на рівні базисної системи (в даному випадку системи твердих сфер), нехтуючи при цьому внеском до структури від притягувальної частини потенціалу.

**Четвертий** розділ присвячений дослідженню фазової поведінки полідисперсних колоїдних та полімерних систем в невпорядкованому пористому середовищі. **В першій частині четвертого** розділу досліджено дво- та трифазну поведінку колоїдної системи, яка представлена полідисперсним پلیном твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави (8) в твердосферній матриці. Для функції розподілу сортів материнської фази  $f(\xi)$  використано також логарифмічний розподіл (12). Розглядається модель з полідисперсністю тільки по енергії взаємодії парного потенціалу  $A(\xi)$ . Матриця характеризується стаціонарними твердосферними перешкодами діаметру  $\sigma_0$  і загальною густиною  $\rho_0$  (чи упаковкою  $\eta_0 = \pi\rho_0\sigma_0^3/6$ )

Для опису термодинамічних властивостей використано ВТН. Згідно з ВТН, вільну енергію Гельмольца системи  $A$  можна записати:  $A = A_{ref} + A_1 = A_{HS} + A_1$ , де  $A_{HS}$  є вільна енергія базисної системи, тобто твердосферного پلیну в твердосферній матриці, яка як і інші термодинамічні величини (хім. потенціал і тиск) отримується в рамках ТМЧ за допомогою наближення SPT2b1. Важливою перевагою теорій, заснованих на підході ТМЧ, є можливість простого аналітичного опису для термодинамічних властивостей відповідної базисної системи твердих сфер, яка використовується в ТТЗ. Для доданку  $A_1$ , який описує внесок потенціалу Юкави до вільної енергії, використано вираз (5), в якому замість  $U_{HSM}$  буде  $U_{HSY}$ . А також, оскільки ми розглядаємо плин у пористому середовищі, то замість  $g_{(HS)}(\xi, \xi'; r)$  має бути радіальна функція розподілу твердосферного پلیну в твердосферній матриці, яка

буде залежати від характеристик матриці, тобто  $g_{HS}(r, \eta, \eta_0)$  (тут  $\eta$  і  $\eta_0$  упаковки рідини і матриці, відповідно). Далі припускається, що радіальна функція розподілу і її зображення Лапласа залежать від деякої ефективної упаковки рідини  $\eta_{eff}$ , яка, в свою чергу, залежить від характеристик матриці, тобто

$$g_{HS}(r, \eta, \eta_0) = g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff}). \quad (9)$$

Оскільки контактне значення радіальної функції розподілу твердосферної рідини в матриці  $g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)$  є відоме з ТМЧ, то ефективну упаковку можна отримати з рівності контактних значень:

$$g_{HS}^{(PY)}(\sigma^+, \eta_{eff}) = g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0). \quad (10)$$

Варто зазначити, що для рідини в об'ємі ( $\eta_0 = 0$ ) вираз  $g_{HS}^{(SPT)}(\sigma^+, \eta, \eta_0)$  переходить до відповідного виразу для контактного значення, яке отримується в рамках наближення Перкуса-Євіка, а  $\eta_{eff}$  переходить в  $\eta$ . Для перевірки точності наших теоретичних передбачень для структурних властивостей базисної системи (радіальної функції розподілу  $g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff})$  твердих сфер для монодисперсної твердосферної рідини в твердосферній матриці) проведено їх порівняння з даними комп'ютерного моделювання, які отримані за допомогою методу Монте Карло. Порівняння теоретичних результатів з даними комп'ютерного моделювання для різних густин рідини та різних характеристик пористого середовища (густин матриці та діаметрів твердосферних перешкод) представлені в дисертації і в [4]. Спостерігається дуже добре узгодження теорії з результатами моделювання.

Далі було розраховано фазові діаграми при різних значеннях індекса полідисперсності ( $I$ ) і при різних характеристиках пористого середовища ( $\rho_0^*$  та  $\sigma_0$ ). Для того, щоб показати як пористе середовище впливає на фазову поведінку, на рисунку 3 показано фазові діаграми для чотирьох різних значень густини матриці ( $\rho_0^* = 0, 0.046, 0.15, 0.3$ ) при  $\tau = \sigma_0/\sigma = 1$  і відносно високому ступені полідисперсності  $I = 1.024$ . Представлено критичні бінодали та криві хмари та тіні. Для порівняння також показано бінодали для монодисперсної версії моделі. При такому значенні полідисперсності можна побачити появу двох критичних точок з гілками "газ" та "рідина" кривих хмари, які розташовані близько одна до одної (Рис. 3 а). Із зростанням густини матриці, тобто  $\rho_0^* = 0.046$  (Рис. 3 б) і  $\rho_0^* = 0.15$  (Рис. 3 с), дві критичні точки, як ГР, так і П, і криві "хмара-тінь" рухаються одна до одної, і при певному значенні густини матриці вони зливаються. Для більших значень густини матриці немає критичних точок, і при нижчих температурах система розділяється на три співіснуючі фази (Рис. 3 д). Співіснуюча гілка нової фази розташована при низьких значеннях густини. Така поведінка полідисперсної рідини є дуже подібна до тієї, що спостерігається за відсутності пористого середовища [3], і була досліджена в третьому розділі дисертації. Варто згадати, що за відсутності пористого середовища такий ефект був спричинений зростанням ступеня полідисперсності. Таким чином, наявність матриці діє в подібний спосіб, як і зростання полідисперсності.

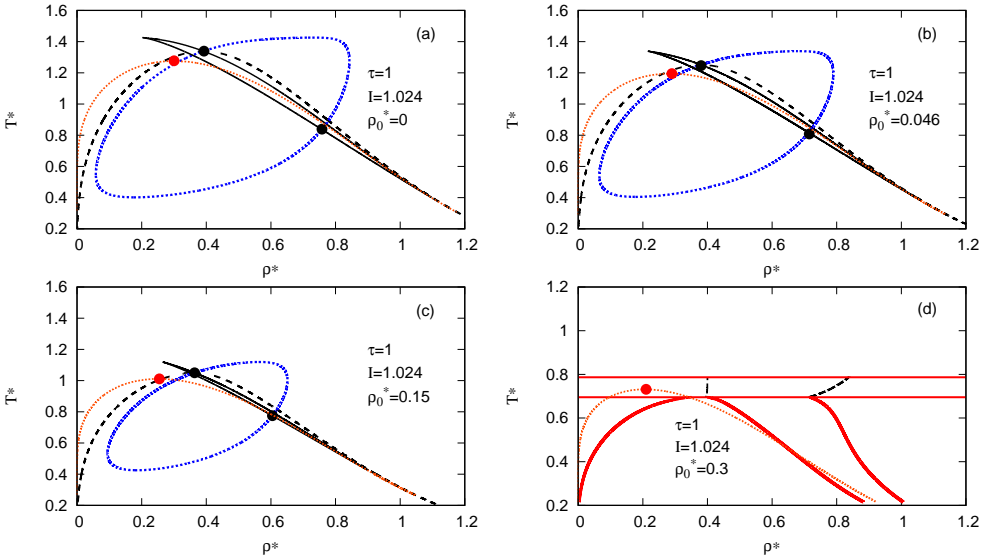


Рис. 3: Дво- та трифазні діаграми для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в непорядкованому пористому середовищі в координатах  $(\rho^*, T^*)$  при індексі полідисперсності  $I = 1.024$ , діаметрі твердосферних матричних частинок  $\sigma_0 = 1$  і при різних значеннях густини матриці  $\rho_0^*$ , які включають криві хмари (суцільні лінії) та тіні (пунктирні лінії), дві критичні точки і критичні бінодали (штрихові лінії). Жирними точками позначено розташування критичних точок. Пунктирні тонкі лінії відповідають монодисперсній системі  $I = 1$ . На панелі d суцільні товсті лінії показують трифазне співіснування, а суцільні тонкі горизонтальні лінії розділяють області з різною кількістю співіснуючих фаз.

На рисунку 4 представлено функції розподілу трьох співіснуючих фаз на кривих трифазного співіснування для полідисперсної рідини твердих сфер з міжчастинковою взаємодією Юкави в непорядкованому пористому середовищі при різних температурах. Як можна побачити на рисунку 4, початковий логарифмічний розподіл материнської фази,  $f^{(0)}(\xi)$ , фракціонує на три дочірні фази, причому ступінь фракціонування залежить від температури, і ці три дочірні розподіли,  $f^{(1)}(\xi)$ ,  $f^{(2)}(\xi)$  та  $f^{(3)}(\xi)$  міняються із зміною температури вздовж кривої співіснування. Частинки з більшими значеннями  $\xi$  (сильно взаємодіючі частинки) фракціонують в високогустинну (рідинну) фазу, а частинки з меншими значеннями  $\xi$  (слабо взаємодіючі частинки) фракціонують в низькогустинну (газову фазу). При зниженні температури всі розподіли стають вужчими, а їх максимуми зростають.

**В другій частині четвертого розділу** досліджено фазову поведінку і ефекти фракціонування між фазами полідисперсної полімерної системи. Розглядається полідисперсний плин, який складається з ланцюгових молекул, взаємодія між мономерами яких описується потенціалом квадратної потенціальної ями, в матриці

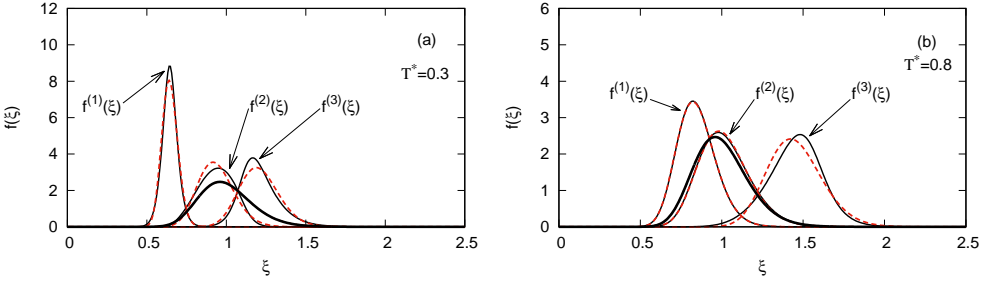


Рис. 4: Трифазні ( $I = 1.028$ ,  $\rho_0^* = 0.15$ ,  $\tau = \sigma/\sigma_0 = 1$ ) співвідносячі розподіли для полідисперсної суміші твердих сфер з взаємодією Юкави в невпорядкованому пористому середовищі на трифазних кривих співвідношення при нижчій ( $T^* = 0.3$ , панель a) і вищій ( $T^* = 0.8$ , панель b) температурах. Товстою лінією показано материнський розподіл  $f^{(0)}(\xi)$ , тонка суцільна лінія відповідає дочірнім розподілам, які отримані з теорії, а штриховими лініями позначено логарифмічні розподіли, які отримані з дочірніх розподілів (як зазначено у тексті дисертації і в [4]).

з твердосферними перешкодами. Матриця, як і в першій частині даного розділу, представлена твердосферною системою, замороженою в рівновазі. Молекули плинну складаються з ланцюжків, що містять  $m$  тангенціально зв'язаних притягальних твердосферних мономерних сегментів діаметру  $\sigma$ , які взаємодіють через наступний міжчастинковий парний потенціал

$$U^M(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r \leq \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases}, \quad (11)$$

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

$$F^{(0)}(m) = \frac{1}{\alpha!} \left( \frac{\alpha + 1}{m_0} \right)^{\alpha+1} m^\alpha \exp \left[ - \left( \frac{\alpha + 1}{m_0} \right) m \right]. \quad (12)$$

Тут  $m_0$  є середня довжина ланцюга, а  $\alpha$  є параметр контролю полідисперсності,  $I = 1 + 1/\alpha$ , де  $I$  є індекс полідисперсності. Завдяки такому вибору функції розподілу,  $f^{(0)}(m)$  вона є нормована, тобто  $\sum_m f^{(0)}(m) = 1$ . Варто зазначити, що упаковка  $\eta = \pi \rho \sigma^3 \sum_m m f(m) / 6$  представляє безрозмірну густину сегментів  $\rho_s = \rho \sum_m m f(m)$ . Для опису термодинамічних властивостей моделі використано ТТЗ Вертхайма. Вільна енергія Гельмгольца  $A$  для ланцюгових молекул в рамках теорії Вертхайма буде мати вигляд :  $A = A^{id} + A^M + A^{chain}$ .  $A^{id}$  є вільна енергія Гельмгольца ідеального газу суміші,  $A^M$  надлишкова вільна енергія мономерних сегментів, яку ми отримуємо

за допомогою ТТЗ-БХ2, тобто,  $A^M = A_{HS} + A_1 + A_2$ . Тут  $A_{HS}$  є вільна енергія твердих сфер в твердосферній матриці, отримана за допомогою ТМЧ.  $A_1$  і  $A_2$  отримуємо з виразів (5) і (6), підставляючи в них замість  $U_{HSM}$  потенціал взаємодії між мономерами  $U^M(r)$  (11), а замість  $g_{(HS)}(\xi, \xi'; r)$  використовуємо радіальну функцію розподілу твердих сфер в твердосферній матриці  $g_{HS}^{(PY)}(r, \eta_{eff})$ , яка була запропонована в першій частині даного розділу.  $A^{chain}$  є вклад завдяки утворенню ланцюгів з мономерів, який в рамках ТТЗ Вертхайма виражається через контактне значення радіальної функції розподілу базисної системи. Беручи до уваги, що в нашому випадку базисна система представлена плинном твердих сфер, міжчастинкова взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями, в матриці, то вираз для вільної енергії буде мати наступний вигляд:

$$\frac{\beta A^{chain}}{V} = -\rho \sum_m f(m)(m-1) \ln(y^{SW}(\sigma, \eta_{eff})), \quad (13)$$

де  $y^{SW}(\sigma, \eta_{eff})$  є контактне значення порожнинної парної кореляційної функції для системи мономерів, взаємодія між якими описується потенціалом квадратної ями, в матриці  $y^{SW}(\sigma, \eta_{eff}) = g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}) \exp(-\beta\epsilon)$ . Тут  $g^{SW}(\sigma, \eta_{eff})$  отримується використовуючи перший порядок високотемпературного розкладу відносно базисної системи твердих сфер в матриці  $g^{SW}(\sigma, \eta_{eff}) = g_{HS}^{(PY)}(\sigma, \eta_{eff}) + \beta\epsilon g_1^{(PY)}(\sigma, \eta_{eff})$ .

Для перевірки точності теоретичних передбачень для базисної системи, яка представлена монодисперсною рідиною твердих сфер, міжчастинкова взаємодія яких описується потенціалом квадратної ями, порівнюються теоретичні фазові діаграми в об'ємі та у пористому середовищі з даними комп'ютерного моделювання, які були отримані за допомогою методів Монте Карло для об'ємного випадку [L. Vega, et al// J. Chem. Phys., 1992, **96**, 2296-2305] та у пористому середовищі [A.N. Kumar, J.K. Singh// Mol. Phys., 2008, **106**, 2277-2288]. В загальному, узгодження між теорією та результатами комп'ютерного моделювання є добрим для системи в об'ємі та трохи менш точними є результати теорії в пористому середовищі. Це зменшення точності для фазових діаграм обумовлене дещо менш точними передбаченнями для структурних та термодинамічних властивостей базисного твердосферного плинну в матриці. Далі було розраховано фазові діаграми для полідисперсного плинну ланцюгових молекул в матриці. У всіх досліджених випадках розглядалася модель з індексом полідисперсності  $I = 8.1$ , шириною квадратної ями  $\lambda = 1.5$  і обмеженою функцією розподілу по сортах довжини ланцюга при  $m = 100$ . Також здійснено порівняння фазових діаграм для монодисперсного плинну ланцюгових молекул з довжинами ланцюгів  $m_0 = 4$ ,  $m_0 = 8$  та  $m_0 = 16$  в об'ємі, отриманих за допомогою запропонованої теорії і методу комп'ютерного моделювання Монте Карло [F.A. Escobedo, J.J. De Pablo// Mol. Phys., 1996, **87**, 347-366]. Загалом теоретичні результати добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання. Для системи в об'ємі ( $\eta_0 = 0$ ) зростання індексу полідисперсності від  $I = 1$  до  $I = 8.1$  зсуває критичну точку до вищої температури і трохи нижчої густини мономерів (чи меншої упаковки). Система із однаковими ступенями полідисперсності ( $I = 8.1$ ), але в пористому середовищі з



упаковками матриці  $\eta_0 = 0.1$  та  $\eta_0 = 0.2$ , має істотно меншу область співіснування, а критична точка прямує до нижчих значень температури і упаковки при зростанні упаковки матриці. Зменшення відношення розмірів частинок рідини та матриці від  $\tau = 1$  до  $\tau = 2/3$  і, тим більше, до  $\tau = 1/2$  (чи збільшення розмірів частинок матриці) для  $\eta_0 = 0.1$  робить ці ефекти ще більш вираженими, тобто відповідні фазові діаграми зсунуті до області ще нижчих температур та менших упаковок рідини (ці всі фазові діаграми показано в дисертації і в [5]). Таким чином, фазова поведінка розглядуваної моделі визначається конкуренцією між ефектами полідисперсності та ефектами пористого середовища, тобто полідисперсність збільшує область фазового співіснування, а пористе середовище призводить її до зменшення. Порівняння фазових діаграм для моделей з різними значеннями середньої довжини ланцюга показує, що полідисперсність має тенденцію домінувати при більших значеннях  $m_0$ , тобто збільшення  $m_0$  зумовлює їх зсув в напрямку вищих температур та трохи нижчих густин.

## ВИСНОВКИ

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

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

що пористе середовище при середніх полідисперсностях конкурує, а при великих — підсилює ефект полідисперсності, зокрема при збільшенні густини матриці при сталій великій полідисперсності в області нижчих температур з'являється трифазне співіснування.

6. В полімерній системі, що представлена полідисперсною по довжині ланцюга сумішшю ланцюгових молекул з додатковою взаємодією квадратної ями, в не-впорядкованому пористому середовищі фазова поведінка визначається конкуренцією між полідисперсністю та пористим середовищем. У той час як полідисперсність зумовлює розширення області фазового співіснування за рахунок підвищення критичної температури, збільшення густини матриці зменшує значення як критичної температури, так і критичної густини, роблячи область фазового співіснування вузькою. Зі збільшенням відношення розмірів частинок рідини до розмірів частинок матриці цей ефект посилюється. Також збільшення середньої довжини ланцюга при фіксованих значеннях полідисперсності та густини матриці зміщує критичну точку до вищого значення температури та трохи меншої густини.
7. В розглянутих полідисперсних колоїдних та полімерних систем як в об'ємі, так і у пористому середовищі ступінь фракціонування залежить від температури. У всіх випадках частинки з більшими значеннями атрибуту полідисперсності (розміру, енергії взаємодії чи довжини ланцюга) фракціонують в високогустинну (рідку) фазу, а частинки з меншими значеннями — фракціонують в низькогустинну (газову) фазу.

### **Результати дисертації опубліковано в таких роботах**

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

- sts "Modern Problems of Theoretical Physics", Kyiv, December 22–24, 2010. Book of Abstracts. – Kyiv: 2010. – P. 105.
7. Гвоздь, Т. В. Фазова поведінка юкавівських твердих сфер. Високотемпературне наближення / Т. В. Гвоздь, Ю. В. Калюжний // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2011", Львів, 18–20 травня, 2011 р. Збірка тез. – Львів: 2011. – С. 55.
  8. Гвоздь, Т. В. Фазова поведінка юкавівських твердих сфер. Високотемпературне наближення / Т. В. Гвоздь, Ю. В. Калюжний // XI Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 1–3 червня, 2011 р. Збірка тез. – Львів: 2011. – С. 54.
  9. Hvozď, T. V. Phase behavior of binary dimerizing hard core Yukawa mixture / T. V. Hvozď, Yu. V. Kalyuzhnyi // III Conference of Young Scientists "Modern Problems of Theoretical Physics", Kyiv, December 21–23, 2011. Book of Abstracts. – Kyiv: 2011. – P. 60.
  10. Гвоздь, Т. В. Фазова поведінка в суміші юкавівських твердих сфер з сферично-симетричною взаємодією / Т. В. Гвоздь, Ю. В. Калюжний // XII Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 30 травня–1 червня, 2012 р. Збірка тез. – Львів: 2012. – С. 49.
  11. Kalyuzhnyi, Yu. Closed-loop liquid-liquid immiscibility in mixture of particles with spherically symmetric interaction / Yu. Kalyuzhnyi, T. Hvozď // 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends Applications, Lviv, July 3–6, 2012. Book of Abstracts. – Lviv: 2012. – P. 113.
  12. Hvozď, T. Phase behavior in mixtures of particles with spherically symmetric interaction / T. Hvozď, Yu. Kalyuzhnyi // IV Conference of Young Scientists "Modern Problems of Theoretical Physics", Kyiv, October 23–26, 2012. Book of Abstracts. – Kyiv: 2012. – P. 57.
  13. Гвоздь, Т. В. Дослідження фазової рівноваги типу "газ-рідина" та "рідина-рідина" двосортної суміші полімеризаційних юкавівських твердих сфер / Т. В. Гвоздь, Ю. В. Калюжний // XIII Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 5–7 червня, 2013 р. Збірка тез. – Львів: 2013. – С. 55.
  14. Гвоздь, Т. В. Фазова поведінка полідисперсної рідини юкавівських твердих сфер. Термодинамічна теорія збурень другого порядку Баркера-Хендерсона / Т. В. Гвоздь, Ю. В. Калюжний // XIV Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 4–6 червня, 2014 р. Збірка тез. – Львів: 2014. – С. 53.
  15. Hvozď, T. V. Two and three-phase fractionation of polydisperse Yukawa hard-sphere fluid. Second-order approximation of the Barker-Henderson perturbation theory / T. V. Hvozď, Yu. V. Kalyuzhnyi // VI Conference of Young Scientists "Modern Problems of Theoretical Physics" dedicated to the 105-th anniversary of M.M. Bogolyubov Kyiv, November 25–27, 2014. Book of Abstracts. – Kyiv: 2014. – P. 63.
  16. Гвоздь, Т. В. Двофазна та трифазна поведінка полідисперсної суміші юкавів-

- ських твердих сфер. Високотемпературне та середньосферичне наближення / Т. В. Гвоздь , Ю. В. Калюжний // XV Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 4–5 червня, 2015 р. Збірка тез. – Львів: 2015. – С. 24.
17. Гвоздь, Т. В. Фазова поведінка полідисперсної суміші юкавівських твердих сфер у невпорядкованому пористому середовищі: високотемпературне наближення та теорія масштабної частинки / Т. В. Гвоздь , Ю. В. Калюжний // XVII Всеукраїнська школа-семинар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 8–9 червня, 2017 р. Збірка тез. – Львів: 2017. – С. 34.
18. Hvozdz, T. Phase equilibria of polydisperse fluids confined in random porous media / T. Hvozdz, Yu. Kalyuzhnyi // Ulam Computer Simulations Workshop "Challenges and Opportunities in Molecular Simulations", Lviv, June 21–24, 2017. Book of Abstracts. – Lviv: 2017. – P. 60.

## АНОТАЦІЯ

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

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.24 — фізика колоїдних систем (104—Фізика та астрономія).—Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2019.*

Дисертація присвячена дослідженню фазової поведінки, а також ефектів фракціонування між фазами частинок полідисперсних колоїдних і полімерних систем в об'ємі та у невпорядкованому пористому середовищі. В топології двофазних діаграм колоїдних систем, при високому ступені полідисперсності спостерігаються нові властивості: на додаток до звичайної критичної точки газ-рідина, з'являється друга критична точка, яка зумовлена полідисперсністю, відповідно криві хмари та тіні перетинаються двічі, і кожна з них утворює замкнену петлю. При певному граничному значенні індексу полідисперсності криві хмари та тіні скорочуються і зникають, а вище цього граничного значення індексу полідисперсності і при нижчих температурах з'являється трифазне співіснування.

Для колоїдної системи в невпорядкованому пористому середовищі отримано подібну дво- та трифазну поведінку як і в об'ємі, проте тоді ці фазові переходи були зумовлені зростанням полідисперсності, а тепер ще і завдяки характеристикам пористого середовища. Тобто за рахунок матриці істотно збільшується ефект полідисперсності.

Також досліджено фазову поведінку полімерної системи в невпорядкованому пористому середовищі. Показано, що фазова поведінка системи визначається конкуренцією між полідисперсністю та властивостями пористого середовища. У той

час як полідисперсність зумовлює розширення області фазового співіснування за рахунок підвищення критичної температури, пористе середовище зменшує значення як критичної температури, так і критичної густини, роблячи область фазового співіснування вужчою.

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

## АННОТАЦІЯ

**Гвоздь Т.В. Статистико-механическое описание фазового поведения полидисперсных коллоидных и полимерных систем в объеме и в пористой среде. — На правах рукописи.**

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.24 — физика коллоидных систем (104 — Физика и астрономия). — Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 2019.*

Диссертация посвящена исследованию фазового поведения, а также эффектов фракционирования между фазами частиц полидисперсных коллоидных и полимерных систем в объеме и в беспорядочной пористой среде. В топологии двухфазных диаграмм коллоидных систем, при высоком степени полидисперсности наблюдаются новые свойства: в дополнения к обычной критической точки пара-жидкость, появляется вторая критическая точка, обусловлена полидисперсностью, соответственно кривые облака и тени пересекаются дважды, причем каждая из них образует замкнутую петлю. При определенном предельном значении индекса полидисперсности кривые облака и тени сокращаются и исчезают, а выше этого порогового значения индекса полидисперсности и при более низких температурах появляется третья фаза.

Для коллоидной системы в беспорядочной пористой среде получено подобное двух- и трехфазное поведение как и в объеме, однако тогда эти фазовые переходы были обусловлены ростом полидисперсности, а теперь еще и благодаря характеристикам пористой среды. То есть за счет матрицы существенно увеличивается эффект полидисперсности.

Также исследовано фазовое поведение полимерной системы в беспорядочной пористой среде. Показано, что фазовое поведение системы определяется конкуренцией между полидисперсностью и свойствами пористой среды. В то время как полидисперсность предопределяет расширение области фазового сосуществования за счет повышения критической температуры, пористая среда уменьшает значение как критической температуры, так и критической плотности, делая область фазового сосуществования более узкой.

**Ключевые слова:** полидисперсность, пористая среда, коллоидные системы, полимерные системы, фракционирование, фазовой переход.

## ABSTRACT

**Hvozď T.V. Statistical mechanical description of the phase behavior of polydisperse colloidal and polymer systems in bulk and porous media. — Manuscript.**

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

Dissertation is devoted to the study of the phase behavior and fractionation effects of colloidal and polymer systems in bulk and random porous media. We have extended and applied the scheme developed to calculate the phase diagrams of polydisperse mixtures described by the truncatable free energy models, i.e., the models with Helmholtz free energy defined by the finite number of the moments of the species distribution function.

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

Also we have studied the phase behavior of polydisperse Yukawa hard-sphere fluid confined in random porous media. The porous media are represented by the matrix of randomly placed hard-sphere obstacles. The study is carried out using extension and combination of the HTA and scaled particle theory (SPT). We propose an analytical expression for the radial distribution function of the hard-sphere fluid in the hard-sphere random matrix. Due to the confinement, polydispersity effects are substantially enhanced. At an intermediate degree of fluid polydispersity and low density of the matrix, we observe two-phase coexistence with two critical points, and cloud and shadow curves forming closed loops of ellipsoidal shape. With the increase of the matrix density and the constant degree of polydispersity, these two critical points merge and disappear, and at lower

temperatures the system fractionates into three coexisting phases. A similar phase behavior was observed in the absence of the porous media caused, however, by the increase of the polydispersity.

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

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