

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ШМОТОЛОХА Володимир Ігорович



УДК 538.9, 536.71, 544.015.4, 544.77, 544.774

**ВПЛИВ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВУ ПОВЕДІНКУ АНІЗОТРОПНИХ
ПЛИНІВ**

01.04.24 — фізика колоїдних систем

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор
Головко Мирослав Федорович,
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
Лисецький Лонгін Миколайович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України (м. Харків),
провідний науковий співробітник відділу наноструктур-
них матеріалів;

доктор технічних наук, кандидат фізико-математичних наук, професор
Фечан Андрій Васильович,
Національного університету
«Львівська політехніка» (м. Львів),
професор кафедри «Програмного забезпечення».

Захист відбудеться “5” листопада 2020 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:
79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

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

Автореферат дисертації розісланий “2” жовтня 2020 року.

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



А.М. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В даній роботі основна увага приділена дослідженню впливу анізотропних молекулярних плинів, форми молекул та характеру міжмолекулярної взаємодії, а також наявності пористого середовища на фазову поведінку колоїдних та нематогенних плинів. Анізотропні плини викликають інтерес через унікальність їх термодинамічних, структурних, оптичних та інших властивостей. Анізотропні плини є невід'ємною складовою і ключовими елементами багатьох технологічних процесів. Тому питання вивчення і передбачення властивостей анізотропних молекулярних плинів за різних умов знаходяться у центрі уваги дослідників. Дослідження фазової поведінки сучасними методами теорії рідкого стану, що дадуть змогу описати фазову поведінку не тільки якісно, але й кількісно, є актуальним як з практичної, так і з теоретичної точки зору. В анізотропних системах очікується багата фазова поведінка, оскільки можливі різні способи впорядкування частинок несферичної форми. Це може бути як за рахунок форми частинок, так і за рахунок анізотропії притягальної взаємодії у розглядуваних моделях. В ізотропній рідкій фазі молекули є орієнтаційно та просторово невпорядкованими. Нематична фаза характеризується ступенем орієнтаційного впорядкування молекул, які направлені вздовж певного напрямку (директора). Опис фазової поведінки анізотропних плинів є важливим з точки зору опису багатьох систем, ліотропний рідкокристалічний порядок є розповсюджений в біомакромолекулярних системах і є широко поширеним за своєю природою, включаючи фазову поведінку жорстких та напівжорстких полімерів, таких як полісахариди, целюлоза та білкові волокна вірусів, схожих на циліндри, такі як вірус тютюнової мозаїки. Розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки систем з анізотропією в пористому середовищі, яка суттєвим чином відрізняється від фазової поведінки в об'ємному випадку, а також знання про термодинамічні властивості таких плинів в пористому середовищі є важливими при розробці і вдосконаленні нових та існуючих технологій.

Інший аспект роботи - це пористі матеріали. Пористі матеріали використовуються як адсорбенти у багатьох промислових процесах: гетерогенний каталіз, адсорбційне розділення, фільтрація та очищення мембран та датчиків, фільтрів та молекулярних систем. У зв'язку із стрімким розвитком нанотехнологій частина досліджень зосереджена на нанопористих матеріалах, які мають широке застосування в різних галузях промисловості: біохімічній, хімічній, фармацевтичній, а також нових технологіях та інженерії. Пористі матеріали характеризуються рядом властивостей, які мають вплив на плини, що знаходяться в них, зокрема виключений об'єм (пористість), просторове розташування пор, форма і розмір пор (наприклад в цеолітах). Пори можуть бути впорядкованими і невпорядкованими, різного розміру та форми (наприклад, кремнеземи та цеоліти, активовані вуглеводи та глини, цемента та кераміки, металеві піни та інші). Наявність виключеного об'єму, який формує пористе середовище, пов'язаний із такою характеристикою, як пористість. Виключений об'єм не лише обмежує простір, доступний для плину, але й екранує взаємодію між молекулами, що неодмінно спричинює зміни, зокрема, у фазовій по-

ведінці плин. Теоретично показано та експериментально підтверджено, що критична температура фазового переходу газ-рідина в пористому середовищі є суттєво нижчою, ніж в об'ємній фазі.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному дослідженню властивостей плин несферичних частинок із анізотричною взаємодією при наявності пористого середовища. При розв'язуванні цієї задачі виникають такі теоретичні проблеми: 1) опис анізотропних плинів; 2) врахування пористого середовища. Для опису анізотропних плинів проблематично скористатися теорією простих плинів зі сферичною взаємодією, яка на даний час добре розвинена (методи інтегральних рівнянь, різні варіації методів теорії збурень тощо). Частинки анізотропного плин мають несферичну форму і їх взаємодія є строго орієнтаційно залежною. Теорія анізотропних плинів недостатньо розвинена. Проблеми виникають також при врахуванні пористого середовища. Тільки за останні роки завдяки узагальненню методів масштабної частинки на плин твердих сфер у пористому середовищі вперше отримано результати для нетривіальних неграткових моделей, що можуть служити доброю системою відліку для опису несферичних частинок у пористій матриці. Аналогічні результати для плин несферичних частинок відсутні. Така задача вперше ставиться в даній роботі. Теорія анізотропних плинів не є така проста, як теорія простих плинів з сферичною взаємодією. Серед властивостей вивчено термодинамічні властивості анізотропних плинів, їхню фазову поведінку. Для опису таких систем було застосовано та розвинуто низку теоретичних методів та підходів. Деякі з них стали значним поступом у напрямку вивчення фазової поведінки анізотропних плинів в невпорядкованій пористій матриці. В даній роботі вдалося розробити новий підхід до вивчення таких систем, зокрема розглянути моделі, які раніше не піддавалися теоретичному опису. Запропоновано теорію, що дозволяє розглядати анізотропний плин в пористій матриці різної морфології і різної форми (сферичної, несферичних опуклих тіл різної форми). В рамках цієї роботи отримані нові ефекти, про які до цього часу не згадувалося в літературі. Зокрема, це вплив форми частинок матриці, пористості матричних частинок на фазову поведінку анізотропних плинів, зокрема ізотропно нематичний фазовий перехід. Було досліджено виникнення нематично-нематичного фазового переходу і вплив пористого середовища на його поведінку. Дана робота є важливою з точки зору забезпечення і поглиблення розуміння на молекулярному рівні фазової поведінки між фазами широкого кола нематогенних систем як в об'ємі, так і в пористому середовищі. Це є важливим при вдосконаленні і розробці існуючих та нових технологій в медицині, промисловості, інженерії та нових технологіях. Відсутність простого аналітичного опису для анізотропних плинів в пористому середовищі обмежує прогрес в розвитку теорій. Тому вважається, що за допомогою запропонованих в роботі схем та підходів можна подолати ці обмеження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем "Статистико-механічні та комп'ютерні дослідження властивостей

складних рідин” (№ Держреєстрації 0108U001153, 2008-2012), “Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування” (№ Держреєстрації 0112U003119, 2012-2016), “Розвиток статистичної теорії та її застосування для досліджень фазової поведінки, рівноважних і динамічних властивостей складних плинів” (№ Держреєстрації 0112U007762, 2013-2017), “Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем” (№ Держреєстрації 0117U002093, 2017-2021), “Статистична теорія складних плинів: рівноважні та динамічні властивості” (№ Держреєстрації 0118U003011, 2018-2020).

Мета і задачі дослідження. *Метою роботи є розробка та застосування теоретичних методів і підходів до опису впливу пористого середовища на термодинамічні властивості, фазову поведінку анізотропних плинів. Проведення аналітичних і чисельних розрахунків для досліджуваних систем та порівняння отриманих результатів з існуючими даними комп’ютерного моделювання та експериментальними даними.*

Для досягнення мети досліджень розв’язуються наступні задачі:

- Розробка аналітичної теорії для опису анізотропних плинів в неупорядкованих пористих середовищах та вивчення впливу просторових обмежень на термодинамічні властивості анізотропних плинів.
- Застосування розробленої аналітичної теорії для анізотропних плинів та поєднання її з іншими теоретичними підходами. Вивчення фазової поведінки анізотропних плинів в неупорядкованих пористих середовищах. Дослідження ізотропно-нематичного фазового переходу в об’ємному випадку і при наявності просторового обмеження.
- Дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах.
- Узагальнення методів теорії масштабної частинки для сферичних плинів на анізотропні плини в неупорядкованих пористих середовищах; розрахунок трифазної рівноваги газ-рідина-нематик в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса. Застосування даного наближення для дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у пористих середовищах з притягальною взаємодією Леннард-Джонса.
- Дослідження трифазної рівноваги газ-рідина-нематик, а також рівноваги нематик1-нематик2 в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса при різних значеннях пористості матричних частинок.
- Узагальнення методів розрахунку трифазної рівноваги в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса та його застосування для дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах з притягальною анізотропною взаємодією при різних значеннях параметра анізотропного притягання.
- Дослідження фазової поведінки плину сильно видовжених сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, модифікованого потенціалу Леннард-Джонса та потенціалу Леннард-Джонса в неупорядкова-

ному пористому середовищі на основі узагальненого наближення Ван дер Ваальса.

- Дослідження фазової поведінки плин у сильно видовжених сфероциліндричних частинок в невпорядкованому пористому середовищі з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, порівняння отриманих даних теорії з реальним експериментом для поліпептидів у диметилформаміді.

Об'єктом дослідження є анізотропні нематичні плин у об'ємі та просторових обмеженнях, сформованих невпорядкованим пористим середовищем.

Предметами дослідження є вплив пористого середовища на термодинамічні рівноважні властивості анізотропного плин у і на його ізотропно-нематичний фазовий перехід, а також на фазову поведінку типу газ-рідина-нематик, нематик1-нематик2 в невпорядкованому пористому середовищі.

Для розв'язання поставлених задач використовуються *методи* теорії рідин, термодинаміки та статистичної фізики, теорія масштабної частинки, термодинамічна теорія збурень Баркера-Гендерсона (БГ), теорія інтегральних рівнянь.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- Розвинуто теорію масштабної частинки та запропоновано повністю аналітичний підхід для опису термодинамічних властивостей анізотропних плинів (хімічний потенціал, тиск, стисливість, вільна енергія) в невпорядкованій пористій матриці та досліджено вплив характеристик форми (несферичні опуклі тіла) такого просторового обмеження на хімічний потенціал плин у твердих опуклих частинок.
- Показано, що в системах анізотропних частинок з твердотільною взаємодією може мати місце фазове співіснування ізотропно-нематичного фазового переходу першого роду, що характеризується мінімальною густиною нематичної фази та максимальною густиною ізотропної фази.
- Досліджено вплив пористого середовища на фазове співіснування ізотропно-нематичного фазового переходу першого роду. Показано, що пористе середовище приводить до пониження густини такого фазового переходу.
- Запропоновано теорію масштабної частинки для анізотропного плин у в несферичній матриці. Досліджено вплив параметра несферичності частинок плин у і частинок матриці на термодинамічні властивості.
- В рамках теорії масштабної частинки розвинуто метод з двома масштабними параметрами для плин у сфероциліндричних частинок у невпорядкованій матриці та проведено дослідження фазової поведінки таких систем. Досліджено ізотропно-нематичний фазовий перехід анізотропного плин у сфероциліндричних частинок у об'ємі та в невпорядкованій пористій матриці.
- Досліджено вплив пористості невпорядкованого пористого середовища на ізотропно-нематичне фазове співіснування. Показано, що наявність пористого середовища приводить до зниження густини такого фазового переходу. До-

слідження проводились двома методами: біфуркаційним аналізом інтегрального рівняння для унарної функції та термодинамічним аналізом (рівність хімічних потенціалів і тисків у співіснуючих фазах).

- Узагальнено методи розрахунку трифазної рівноваги газ-рідина-нематик, а також рівноваги нематик1-нематик2 в рамках узагальненого наближення Ван дер Ваальса. Даний метод було застосовано для дослідження фазової поведінки анізотропних плинів у невідпорядкованих пористих середовищах з притягальною анізотропною взаємодією при різних значеннях параметра анізотропного притягання і різних значеннях пористості пористого середовища.
- Вперше проведено дослідження фазової поведінки плину сфероциліндричних частинок в невідпорядкованій пористій матриці з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, анізотропного потенціалу Леннард-Джонса та модифікованого анізотропного потенціалу Леннард-Джонса в невідпорядкованому пористому середовищі на основі узагальненого наближення Ван дер Ваальса.
- Досліджено фазову поведінку сильно видовжених сфероциліндричних частинок в невідпорядкованому пористому середовищі з додатковою притягальною взаємодією типу анізотропної потенціальної ями, проведено порівняння отриманих даних теорії з реальним експериментом для поліпептидів у диметилформаміді.
- Показано, що пористе середовище приводить до зниження критичної температури і густини фазового переходу газ-рідина і нематик1-нематик2, а анізотропне притягання приводить до розширення фазового співіснування нематик1-нематик2 і зростання температури такого фазового переходу.

Практичне значення одержаних результатів.

Даний формалізм може бути застосований до опису молекулярних рідин, рідких кристалів. Це можуть бути ліотропний рідко-кристалічний порядок в біомакромолекулярних системах, які всюди присутні в природі, включаючи фазову поведінку ДНК, жорсткі полімери та напівжорсткі полімери, такі як полісахариди, целюлози, білкові волокна, стержнеподібні віруси, віруси тютюнової мозаїки, супрамолекулярні α -спіралі, утворені з самозбірки поліпептидів у розчині. Розвинуто формалізм для опису фазової поведінки в реальних системах, зокрема розчинів поліпептиду полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді (ДМФ), що характеризується великими областями стабільності нематичного порядку і цікавим фазовим співіснуванням двох рідкокристалічних станів з помітно різними концентраціями поліпептидів. Досліджено фазову поведінку таких систем в пористому середовищі. Це має значний інтерес, оскільки багато фізичних та фізико-хімічних процесів відбуваються саме при умовах наявності просторового обмеження. Розуміння та можливість передбачення змін у властивостях анізотропних плинів в порах дає можливість виготовляти матеріали із новими властивостями, які мають практичну цінність і можуть бути використані в якості фільтрів, молекулярних сит, в хроматографії, каталізі тощо. Це є важливим при вдосконаленні і розробці нових та існуючих технологій в медицині, промисловості та інженерії.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, викладені у дисертації, отримані автором у співавторстві і самостійно. Зокрема, усі чисельні результати та фазові діаграми, що представлені в роботі, отримані автором самостійно. З робіт інших авторів були запозичені окремі результати комп'ютерного моделювання та результати реальних експериментів. Програмне забезпечення, що було використане для проведених автором розрахунків, розроблене самостійно для [4–7] і з співавтором Т.М. Пацаганом [3] (програма надана Т.М. Пацаганом для розрахунку бінарної функції розподілу методом інтегральних рівнянь Орштейна-Церніке). Програма для розрахунку фазової діаграми є розроблена автором і використана ним при побудові фазових діаграм простого плинину в пористому середовищі та порівнянні з відповідними даними комп'ютерного моделювання. Аналітичні вирази були отримані разом з науковим керівником роботи. Написання наукових публікацій, обговорення результатів та формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником роботи членом-кореспондентом НАН України, доктором фіз.-мат. наук, професором М. Ф. Головком. Постановку завдань дослідження здійснено науковим керівником роботи членом-кореспондентом НАН України, доктором фіз.-мат. наук, професором М. Ф. Головком для робіт [1–3], для робіт [4–7] постановку завдань дослідження здійснено спільно з автором.

У роботах, що виконані із співавторами, здобувачу належить:

- Проведення чисельних розрахунків та графічне зображення фазових діаграм в роботах [2–7].
- Узагальнення теорії масштабної частинки (Scaled particle theory (SPT2)) для опису плинину твердих сфер у неупорядкованому пористому середовищі на одно-, дво- та n -вимірні випадки [1].
- Розвинуто теорію масштабної частинки для опису термодинамічних властивостей плинину твердих опуклих тіл у неупорядкованих пористих середовищах. Виведено аналітичні вирази для хімічного потенціалу і тиску плинину твердих опуклих тіл в матриці твердих опуклих тіл. У рамках підходу SPT2 в роботі [2] запропоновано ряд нових наближень.
- Розвинуто теорію масштабної частинки для опису ізотропно-нематичного фазового переходу у плинах твердих сфероциліндричних частинок. Досліджено вплив неупорядкованого пористого середовища на ізотропно-нематичний фазовий перехід, побудовано відповідні фазові діаграми [4–7].
- Автором самостійно було розроблено відповідні програми для розв'язку рівнянь на співіснування фаз анізотропного плинину в об'ємі і в матриці, а також програми для розв'язку нелінійного інтегрального рівняння по знаходженню унарної функції. Проведено чисельні розрахунки, зокрема, отримано фазові діаграми для плинину Леннард-Джонса, з анізотропним притяганням в об'ємі і в неупорядкованій матриці в наближенні Ван дер Ваальса [2–7].

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини та загальних семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представ-

лені на міжнародних наукових конференціях, зокрема: Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 23.06-25.06, 2009; Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Kiev (Ukraine), 21.05-24.05, 2010; EMLG-JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids: 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Lviv (Ukraine), 5.04-7.04, 2011; 32nd International Conference on Solution Chemistry. La Grande Motte (France), 28.08-2.09, 2011; 4th Conference on Statistical Physics: Modern trends and applications, Lviv (Ukraine), 3.07-6.07, 2012;

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 6 статтях у фахових реферованих журналах [1–3, 5–7], 1 розділі монографії [4], 2 препринтах [8, 9] та 16 матеріалах конференцій [10–26].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Роботу викладено на 131 сторінці (разом з літературою та додатками 154 сторінки). Список використаних джерел містить 198 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 44 рисунках і 1 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ є оглядом літератури, тут викладено огляд сучасного стану досліджень по задачах: плинні в пористих середовищах, метод масштабної частинки, узагальнення рівняння Ван дер Ваальса, анізотропні плинні і їх особливості. Також описано попередні дослідження фазової поведінки систем плиннів з пористістю в рамках наближення Ван дер Ваальса, Онзагера і Майєра-Заупе, теорії інтегральних рівнянь та методів комп'ютерного моделювання. Розглядаються особливості плиннів у пористих середовищах, огляд теорій і результатів для плиннів у пористих середовищах при наявності притягальної взаємодії. Основна увага приділена розвитку теорії фазових переходів для плиннів в просторових обмеженнях. Розглядається проблема опису явищ, які виникають у анізотропних плинах, та цінність такого роду досліджень.

Другий розділ присвячений розвитку та застосуванню теорії масштабної частинки (ТМЧ) для опису плиннів твердих випуклих тіл в неупорядкованому пористому середовищі. Розглядаються плинні твердих випуклих тіл у неупорядкованих пористих середовищах. Викладена теорія масштабної частинки для плинну твердих випуклих тіл, несферичних молекул у пористих середовищах, а також результати досліджень властивостей плиннів твердих випуклих тіл у пористих середовищах. Вивчено вплив притягальної взаємодії частинок. Приведені результати застосування розроблених теоретичних підходів для аналізу плиннів в неупорядкованому пористому середовищі. Розроблено і застосовано теорію масштабної частинки для опису термодинамічних властивостей плинну твердих опуклих тіл у твердій несферичній неупорядкованій пористій матриці. Розглянуто тип неупорядкованої пористої матриці, який характерний тим, що її частинки є сферичною і несферичною форми. Вперше була зроблена спроба теоретичного опису несферичного плинну в сферичній та несферичній матриці. Розвинуто ТМЧ для системи частинок довільної

опуклої форми, розраховано хімічний потенціал плинну твердих опуклих частинок в матрицях твердих опуклих частинок і матрицях твердих опуклих частинок, що перекриваються. Також проведено порівняння отриманих результатів з результатами комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло, запропоновано удосконалення теорії масштабної частинки, яке дає можливість покращити точність теорії в області високих густин

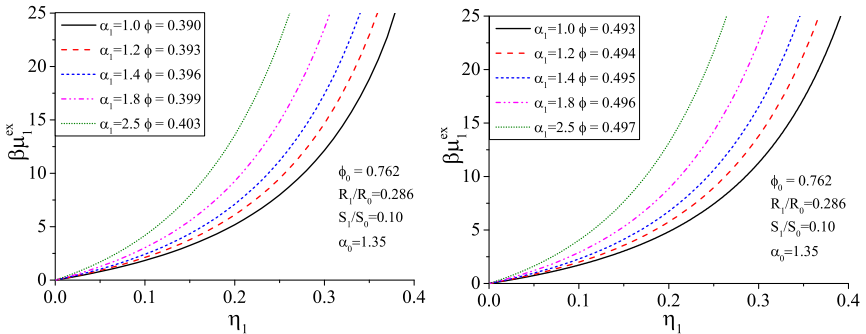


Рис. 1: Залежність хімічного потенціалу плинну $\beta\mu_1^{ex}$ від безрозмірної упаковки плинну η_1 в пористій матриці.

На Рис. 1 представлені розрахунки на основі отриманих аналітичних результатів для хімічного потенціалу плинну $\beta\mu_1^{ex}$ твердих опуклих тіл від безрозмірної упаковки плинну η_1 , в матрицях із різними значеннями параметрів плинну і матриці. Індекс "1" використовується для позначення частинок плинну, а індекс "0" – частинок матриці, геометрична пористість $\phi_0 = 1 - \eta_0$, η_0 – безрозмірна упаковка матричних частинок, термодинамічна пористість ϕ , $\alpha_0 = \frac{R_0 S_0}{3V_0}$ параметр несферичності матричних частинок, $\alpha_1 = \frac{R_1 S_1}{3V_1}$ параметр несферичності частинок плинну; R_1, R_0 – середня кривизна частинок, індекс, S_1, S_0 – площа поверхні частинок, V_1, V_0 – об'єм частинок.

Теорію масштабної частинки використано для опису системи відліку в рамках теорії збурень БГ [3]. Досліджено фазову поведінку газ-рідина для плинну типу Леннард-Джонса в пористому середовищі. На Рис. 2 представлено ефект відношення розмірів частинок плинну σ_1 до розмірів матричних частинок σ_0 , $\tau = \sigma_1/\sigma_0$, на кривій співіснування газ-рідина для плинну Леннард-Джонса, адсорбованого в матриці твердих сфер при фіксованій пористості $\phi_0 = 0.95$. Теоретичні прогнози в рамках теорії БГ з описом системи відліку в рамках наближення SPT2b1 позначено лініями. Суцільні лінії відповідають наближенню БГ. Пунктирні лінії відповідають результатам БГ з корекцією на температурну залежність розміру плинну згідно з $d_1^{BH} = \int_0^{\sigma_1} [1 - \exp(-\beta\varphi_{11}(r))] dr$ дані комп'ютерного моделювання взято з [J. K. Brennan, W. Dong // J. Chem. Phys., 2002, **116**, 8948-8958].

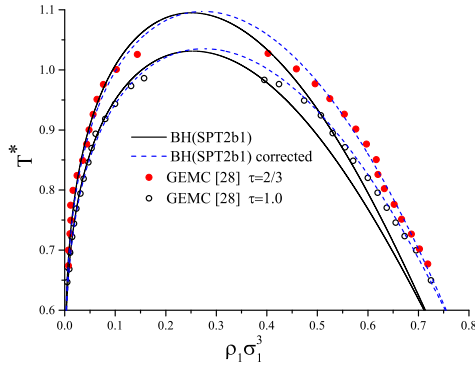


Рис. 2: Фазова діаграма плину Ленард-Джонса адсорбованого в матриці твердих сфер в координатах температура-густина ($T^* = kT/\epsilon_0$, $\rho_1 \sigma_1^3$).

В **третьому** розділі викладені результати розвитку теоретичних досліджень для опису анізотропних молекулярних плинів з короткодіючою відштовхувальною взаємодією у невпорядкованих пористих середовищах. Для цього запропоновано узагальнення, отримане в рамках теорії масштабної частинки, рівняння стану твердих сфероциліндричних частинок на анізотропні плини в пористих середовищах. На основі такого підходу проведено ряд досліджень, в т.ч. дослідження ізотропно-нематичної фазової поведінки молекулярних систем в залежності від анізотрії молекул та пористості середовища. Застосовано метод масштабної частинки з двома масштабними параметрами для опису термодинамічних властивостей плину сфероциліндричних частинок у невпорядкованих пористих середовищах. Розглянуто методи корекції Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі. Проілюстровано застосування розроблених теоретичних підходів для аналізу впливу невпорядкованих пористих середовищ на властивості плинів. Приведено порівняння результатів з даними комп'ютерного моделювання на Рис. 3 (ліва панель), при $\frac{L_1}{D_1} = 20$, $D_0 = L_1$, де L_1 – довжина частинок плину, D_1 – діаметр частинок плину, D_0 – діаметр частинок матриці. Результати представлені у вигляді залежностей густини плину $\tilde{c} = \frac{1}{4}\pi\rho L^2 D$ від безрозмірної упаковки матриці η_0 і пористості $\phi_0 = 1 - \eta_0$, результати отримані термодинамічним аналізом (пунктирна лінія), біфуркаційним аналізом (штрихова лінія), результати комп'ютерного моделювання взято з [P. Bolhuis, D. Frenkel // J. Chem. Phys., 1997, **106**, 666-687]– квадрати і трикутники, [M. Schmidt, M. Dijkstra // J. Chem. Phys., 2004, **121**, 12067-12073]– кружечки. Розроблено теорію масштабної частинки для опису анізотропних молекулярних плинів, молекули яких характеризуються короткодіючою відштовхувальною взаємодією. Для цього запропоновано узагальнення рівняння на анізотропні плини в пористих середовищах, яке базується на рівнянні стану для твердих сфероциліндричних частинок у невпорядкованому пористому середовищі, яке отримане в рамках теорії масштабної частинки. Отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу, тиску, стисливості та вільної енергії плину в матриці. Представлено узагальнення теорії масшта-

бної частинки для плинну твердих опуклих частинок, що міститься у неупорядкованому пористому середовищі з використанням двох параметрів масштабування і досліджено вплив пористого середовища на орієнтаційне впорядкування в плинні твердих опуклих частинок [6]. На основі отриманого рівняння проведено дослідження ізотропно-нематичної фазової поведінки молекулярних систем в залежності від анізотропії молекул та пористості пористого середовища. На Рис. 3 (права панель), представлено вплив пористого середовища на ізотропно-нематичне співіснування для плинну твердих сфероциліндричних частинок в координатах безрозмірної упаковки плинну η_1 та параметра видовженості сфероциліндричних частинок $\gamma_1 = 1 + L_1/D_1$, при геометричній пористості $\phi_0 = 1 - \eta_0 = 0,7$, (пунктирні лінії). Для порівняння також представлені результати для об'ємного випадку. Результати отримано з термодинамічного аналізу в різних наближеннях: чорна пунктирна лінія відповідає наближенню SPT2b1, оранжева пунктирна лінія відповідає наближенню Парсонса-Лі, синя пунктирна лінія відповідає врахуванню корекції Карнагана-Старлінга і Парсонса-Лі, ∇ – результати комп'ютерного моделювання отримані в [S. C. McGrother et al., // J. Chem. Phys., 1996, **104**, 6755-6771], $\triangleleft$ – результати комп'ютерного моделювання (інтегруванням Гібса-Дюгема) отримані в [P. Bolhuis, D. Frenkel // J. Chem. Phys., 1997, **106**, 666-687], $\star$ – результати комп'ютерного моделювання (методом Монте-Карло у Гібсівському ансамблі) отримані там же.

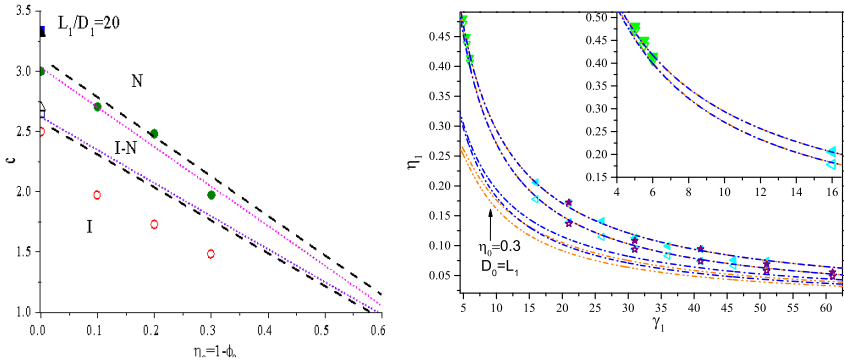


Рис. 3: Лінії співіснування ізотропної (I) та нематичної (N) фаз для плинну твердих сфероциліндричних частинок в твердосферній матриці

В четвертому розділі ТМЧ використана для опису системи відліку в рамках наближення Ван дер Ваальса для плинну твердих сфероциліндричних частинок в неупорядкованій пористій матриці. Таким чином, на базі розробленого теоретичного підходу запропоновано узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні молекулярні плинни в пористих середовищах. Шляхом мінімізації вільної енергії системи отримано нелінійне інтегральне рівняння, що описує орієнтаційне впорядкування в системі, обумовлене як несферичністю форми молекул, так і анізотропною міжмолекулярною притягальною взаємодією представлено на Рис. 4 фазова діаграма отримана з узагальненого рівняння Ван дер Ваальса для притягального

плину сфероциліндричних частинок в об'ємі і твердосферній матриці з пористістю пористого середовища $\phi_0 = 1.0$ (суцільна лінія), $\phi_0 = 0.8$ (штрихована лінія) і $\phi_0 = 0.6$ (пунктирна лінія). Горизонтальна лінія відповідає трифазному співіснуванню газ-рідина-нематик, що розділяє газово-рідинну (V-L), рідинно-нематичну (L-N) і газово-нематичну (V-N) області. Розглянуто два співвідношення довжини сфероциліндричних частинок L_1 до діаметра таких частинок D_1 , $D_0 = L_1$ – діаметр частинок матриці: $L_1/D_1 = 5$, (ліворуч) на Рис. 4 і $L_1/D_1 = 10$ (праворуч).

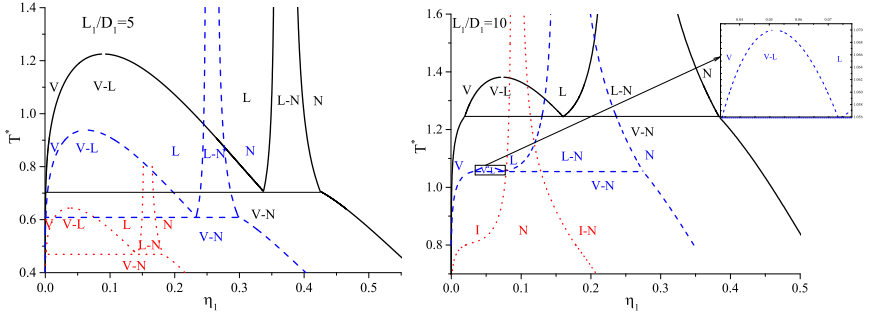


Рис. 4: Фазова діаграма в координатах температура-безрозмірна упаковка ($T^* = kT/\epsilon_0$, $\eta_1 = \rho_1 V_1$) для плинну сфероциліндричних частинок в пористому середовищі з врахуванням притягальної взаємодії між частинками плинну

На Рис. 5 Представлено вплив неупорядкованої матриці на фазову поведінку газ-рідина і газ-рідина-нематик плинну твердих сфероциліндричних частинок з великими видовженостями. Для $L_1/D_1 = 80$ спостерігається співіснування областей нематик1-нематик2 ($N_I - N_{II}$) з відповідною критичною точкою. Горизонтальні лінії відповідають газ-нематик1-нематик2 співіснуванню, яке відокремлює газ-нематик1 ($V - N_I$), нематик1-нематик2 ($N_I - N_{II}$) і газ-нематик2 ($V - N_{II}$).

Запропоновано важливе вдосконалення узагальненого рівняння Ван дер Ваальса, яке пов'язане із врахуванням зв'язку між відштовхувальним та притягальним внесками при врахуванні анізотропної притягальної взаємодії між частинками. Анізотропія притягальної взаємодії є основною причиною орієнтаційного впорядкування сферичних молекул на Рис. 6, представлено фазову діаграму твердих сфер в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = D_1/D_0 = 1/3$ з ізотропною (глибиною ями ϵ_0) та анізотропною (глибиною ями ϵ_2) притягальними взаємодіями. Параметр $\chi = \epsilon_2/\epsilon_0$ відповідає за ступінь анізотропного притягання, $\chi = 0.3$. Для порівняння приведена також фазова діаграма при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1.0$. Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$).

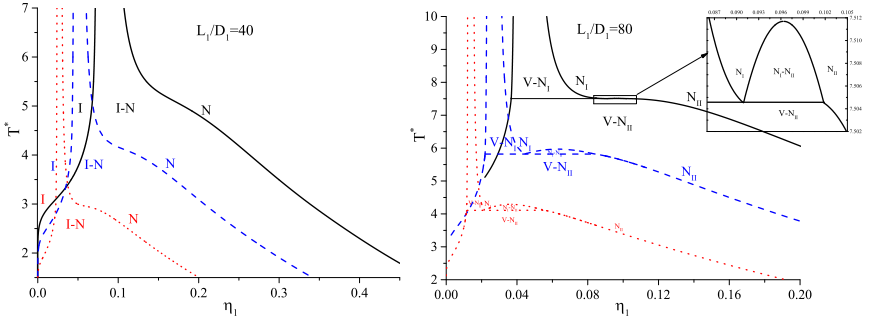


Рис. 5: Те саме, що на Рис. 4, для плину сфероциліндричних частинок в пористому середовищі при $L_1/D_1 = 40$ (ліва панель) і $L_1/D_1 = 80$ (права панель).

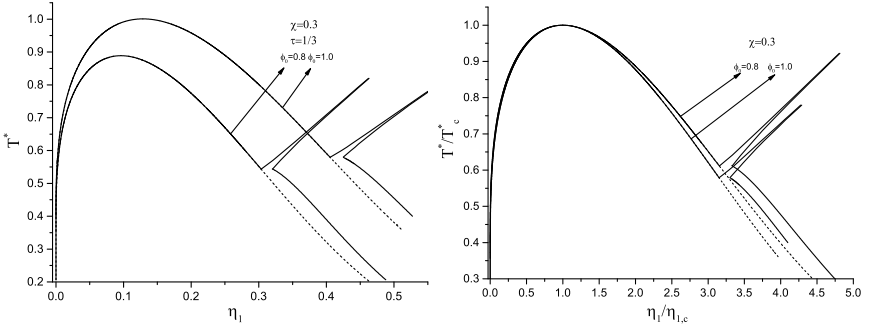


Рис. 6: Фазова діаграма твердих сфер з ізотропною та анізотропною притягальною взаємодією в координатах температура-безрозмірна упаковка ($T^* = kT/\epsilon_0$, $\eta_1 = \rho_1 V_1$)

Показано, що видовженість форми молекул приводить до зсуву критичної точки переходу газ-рідина в область вищих температур і менших густин, підвищення трикритичної точки. Анізотрії молекул також значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз. При дальшому збільшенні величини анізотрії молекул нематична фаза може виникати за рахунок несферичності форми молекул. При цьому анізотропія притягальної міжмолекулярної взаємодії значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз і зсуває її в область нижчих густин і вищих температур. На кінець, при достатньо сильній анізотрії молекул перехід в нематичну фазу відбувається в газовій ізотропній фазі, внаслідок чого фазовий перехід газ-рідина відбувається в нематичній фазі. На Рис. 7 представлені результати з анізотрією $L_1/D_1 = 80$ з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ($\chi = 0.1$) в пористому середовищі з пористістю $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = 1/100$. Для порівняння приведена також фазова діаграма при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1.0$. Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ($\chi = 0$).

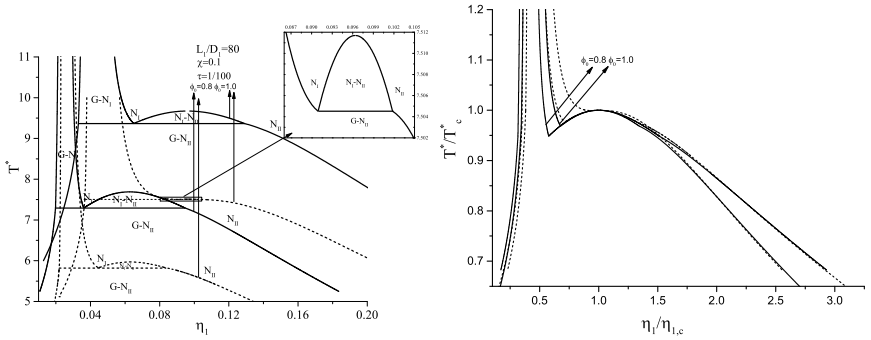


Рис. 7: Фазова діаграма плину сфероциліндричних частинок в пористому середовищі з врахуванням ізотропних та анізотропних притягальних взаємодій твердих сфероциліндричних частинок.

У всіх розглянутих випадках пониження пористості пористого середовища зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур. Досліджено систему сфероциліндричних частинок із досить великими значеннями видовженості $L_1/D_1 = 80$, для яких фазовий перехід між ізотропною і нематичною фазами знаходиться в області доволі малих густин $\eta_1 = 0,04 - 0,08$. Завдяки цьому, відповідний фазовий перехід газ-рідина розташований повністю в нематичній області і може розглядатися як фазовий перехід типу нематик-нематик. Показано, що фазова діаграма плину чутлива до типу притягальної взаємодії між частинками. Розглянуто три прості моделі з анізотропною (глибиною ями ϵ_2) притягальною взаємодією, а саме: 1) тверді сфероциліндричні частинки з притяганням Леннард-Джонса; 2) тверді сфероциліндричні частинки з модифікованим притяганням Леннард-Джонса; 3) тверді сфероциліндричні частинки з анізотропним притяганням потенціальної ями Рис. 8.

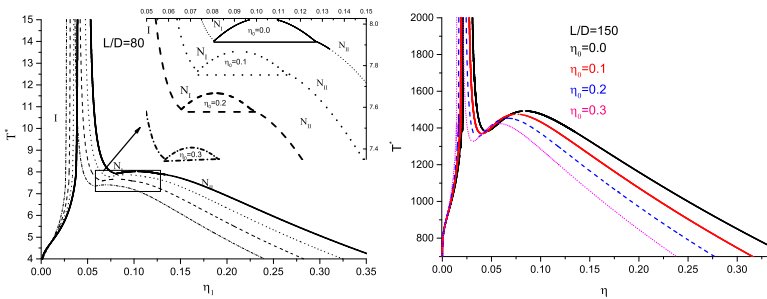


Рис. 8: Фазова діаграма для плину твердих сфероциліндричних частинок з модифікованим анізотропним притяганням Леннард-Джонса в невідпорядкованому пористому середовищі (ліва панель), а також для плину твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням у вигляді потенціальної ями у невідпорядкованому пористому середовищі (права панель).

Дана теорія була використана для інтерпретації рідкокристалічних станів поліпептидних розчинів у пористих середовищах. Отримані результати представлені на Рис. 9. Об'ємна фракція – величина яка береться з експерименту і може бути представлена в такому вигляді: $\vartheta_{PBLG} = \frac{\eta_{PBLG} M_w}{N_A \rho_{PBLG} V_{m,PBLG}}$ де N_A - число Авогадро, $V_{m,PBLG}$ - об'єм молекули, M_w - молекулярна маса, ρ_{PBLG} - густина, $\eta_1 = \eta_{PBLG}$ - безрозмірна упаковка для розчинів поліпептиду полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді (ДМФ). На Рис. 9 символи представляють експериментальні дані Міллера та співробітників [W. G. Miller // Annu. Rev. Phys. Chem., 1978, **29**, 519-535, W. G. Miller, C. C. Wu, et al., // Pure Appl. Chem. 1974, **38**, 37-58]. Суцільні криві відповідають теоретичному опису, отриманому з використанням узагальненого рівняння Ван дер Ваальса для притягальної моделі твердих сфероциліндричних частинок. Червона крива відповідає опису геометричного параметра $L_{PBLG}^* = \frac{L_{PBLG}}{D_{PBLG}} = 13.04 + \frac{813.53314}{(1+0.00343*T)^{0.37313}}$, чорна крива відповідає опису $L_{PBLG}^* = \frac{35003.82}{T/K} - 21.3117$ (ліва панель). Температурна залежність параметра порядку $S_2 = \int d\Omega f(\Omega) P_2(\cos \vartheta)$, де $P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ - поліном Лежандра другого порядку, в співіснуванні нематичних фаз для плинну твердих сфероциліндричних частинок з анізотропним притяганням в непорядкованому пористому середовищі (права панель).

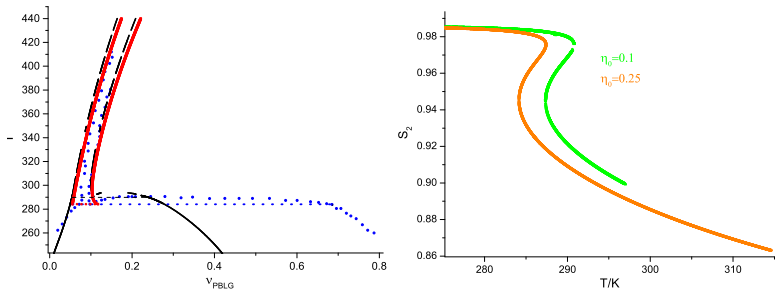


Рис. 9: Фазова діаграма та параметр порядку для розчинів поліпептиду полі (γ -бензил-*L*-глутамату) (ПБЛГ) в диметилформаміді (ДМФ)

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено вплив пористих середовищ на термодинамічні властивості та фазову поведінку анізотропних плиннів. У роботі узагальнено та застосовано низку теоретичних підходів для опису термодинамічних властивостей анізотропного просторово обмеженого плинну. Поставлену в роботі мету виконано і, як підсумок отриманих результатів, можна навести наступні висновки:

1. Теорія масштабної частинки (ТМЧ) узагальнена для опису плинну твердих випуклих тіл в непорядкованому пористому середовищі. Отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу і тиску плинну несферичних частинок у пористому середовищі, сформованому матрицею несферичних частинок. Показано вплив параметра несферичності α_1 на залежність хімічного потенціалу

від густини. Показано, що зі збільшенням асферичності частинок хімічний потенціал стрімкіше зростає.

2. Узагальнено теорію збурень БГ для простих плинів на випадок наявності пористого середовища. Теорія коректно відтворює основні особливості впливу пористого середовища на фазове співіснування газ-рідина, тобто із зменшенням пористості критичні точки рухаються у бік нижчих густин плину і нижчих температур.
3. Розвинуто метод масштабної частинки з двома масштабними параметрами для плину несферичних частинок у пористому середовищі. Узагальнено отримані результати на анізотропний випадок: опис нематика в пористому середовищі
4. Для покращення теорії в області високих густин плину запропоновано дві корекції. Перша з них - корекція Карнахана-Старлінга, яка покращує опис термодинамічних властивостей. Друга з них - корекція Парсонса- Лі коректує опис орієнтаційного упорядкування.
5. Розраховано фазові діаграми ізотропно-нематичного співіснування. Фазова діаграма плину твердих сфероциліндричних частинок в неупорядкованому пористому середовищі розраховується двома різними способами. Один з них пов'язаний з біфуркаційним аналізом розв'язку нелінійного інтегрального рівняння для унарної функції розподілу, отриманої мінімізацією вільної енергії розглядуваної системи. Другий спосіб заснований на умові термодинамічної рівноваги. Отримані теоретичні результати добре відтворюють криві співіснування.
6. Для опису анізотропних плинів у неупорядкованих пористих середовищах запропоновано узагальнену версію рівняння Ван дер Ваальса. На основі отриманого рівняння проведено дослідження фазової поведінки газ-рідина-нематик молекулярних систем в залежності від анізотропії молекул, анізотропії притягальної взаємодії та пористості пористого середовища.
7. Показано, що анізотропна фаза формується як за рахунок анізотропної притягальної взаємодії так і за рахунок анізотропії молекул. Анізотропія форми молекул приводить до зсуву фазової діаграми в область менших густин та вищих температур, а анізотропія притягальної взаємодії значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз і також зсуває її в область вищих густин і вищих температур.
8. Показано, що при достатньо великій асиметрії форми молекул фазовий перехід газ-рідина знаходиться повністю в області нематичної фази. При цьому нематична фаза, що виникає при вищих густинах, є більш орієнтаційно впорядкованою ніж нематична фаза, що виникає при менших густинах.
9. Виявлено надзвичайну чутливість фазової діаграми до форми притягальної міжчастинкової взаємодії. Отримані результати використані для опису впливу пористого середовища на фазову поведінку поліпептидних розчинів.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах

1. Holovko, M. Analytical theory of one- and two-dimensional hard sphere fluids in random porous media / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, W. Dong // *Condens. Matter Phys.* — 2010. — Vol. 13. — P. 23607:1–7.
2. Holovko, M. Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, T.M. Patsahan // *J. Mol. Liq.* — 2014. — Vol. 189. — P. 30–38.
3. Holovko, M. What is liquid in random porous media: the barker-henderson perturbation theory / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha // *Condens. Matter Phys.* — 2015. — Vol. 18. — P. 13607:1–17.
4. Holovko, M. Thermodynamics of molecular liquids in random porous media: Scaled particle theory and the generalized van der Waals equation / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, T.M. Patsahan // In: Bulavin L., Lebovka N. (eds) *Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Springer Proceedings in Physics.* 2015. — Vol. 171. — P. 3–30.
5. Holovko, M. Generalization of the van der waals equation for anisotropic fluids in porous media / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // *Ukr. J. Phys.* — 2015. — Vol. 60. — P. 770–781.
6. Holovko, M. Scaled particle theory for a hard spherocylinder fluid in a disordered porous medium: Carnahan-starling and parsons-lee corrections / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // *Condens. Matter Phys.* — 2018. — Vol. 21. — P. 13602:1–13.
7. Holovko, M. On generalization of van der waals approach for isotropic-nematic 2uid phase equilibria of anisotropic 2uids in disordered porous medium / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // *Condens. Matter Phys.* — 2020. — Vol. 23. — P. 13601:1–16.
8. Holovko, M. On the generalization of the Van der Waals approach for the isotropic-nematic fluid phase equilibria of anisotropic fluids in a disordered porous medium / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha. — Lviv, 2019. — 24 p. — (Prepr. / Natl. Acad. Sci. Ukr. Inst. Condens. Matter Phys.; ICMP-19-04E).
9. Shmotolokha, V. Influence of porous media on the phase behavior of polypeptide solutions / V.I. Shmotolokha, M.F. Holovko. — Lviv, 2020. — 16 c. — (Prepr. / Natl. Acad. Sci. Ukr. Inst. Condens. Matter Phys.; ICMP-20-03U).
10. Holovko, M. Thermodynamics of one- and two-dimensional hard sphere fluids in random porous media. application of scaled particle theory / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // *Intern. conf. 'Physics of liquid matter: Modern problems'*. — Kyiv : Ukraine, 2010. — P. 4–13,196.

11. Holovko, M. Hard convex body fluids in random porous media / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // 36-th conf. of the middle European cooperation in statistical Physics. — Lviv : Ukraine, 2011. — P. 148(78).
12. Holovko, M. Fluids in porous media: Theory and computer simulations / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha // 32nd Intern. conf. on Solution chemistry. — La Grande Motte : France, 2011. — P. 82–83.
13. Hard convex body fluids in random porous media: scaled particle theory / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, T.M. Patsahan, W. Dong // 32nd Intern. conf. on Solution chemistry. — La Grande Motte : France, 2011. — P. 115.
14. Application of scaled particle theory for the description of fluids in disordered porous media / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, T.M. Patsahan, W. Dong // Intern. conf. on statistical mechanics of liquids: from water to biomolecules. — Okazaki : Japan, 2012.
15. Fluids in disordered porous media: scaled particle theory / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha, W. Dong // New trends in physics and astrophysics. — Lviv : Ukraine, 2012. — P. 8.
16. Fluid in random porous media: scaled particle theory / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha, W. Dong // 4th conf. on Statistical Physics: Modern Trends and Applications. — Lviv : Ukraine, 2012. — P. 112.
17. Shmotolokha, V. The application of the scaled particle theory for an investigation of a fluid of hard spherocylindrical rods in a random porous media / V.I. Shmotolokha, M.F. Holovko // 4th conf. on Statistical Physics: Modern Trends and Applications. — Lviv : Ukraine, 2012. — P. 177.
18. The scaled particle theory for fluids in random porous media / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha, W. Dong // Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces. — Eger : Hungary, 2012. — P. 112.
19. Holovko, M. Thermodynamics for a fluid of hard spherocylindrical rods in random porous media / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces. — Eger : Hungary, 2012. — P. 66.
20. Головко, М. Термодинаміка плинів твердих сфероциліндрів в пористих середовищах: метод масштабної частинки / М.Ф. Головко, В.І. Шмотолоха // 12-й Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. — Львів : Україна, 2012.
21. Holovko, M. Isotropic-nematic transition in a hard spherocylinder fluid confined in random porous media / M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha // JOINT EMLG-JMLG ANNUAL CONFERENCE Rome2014 'Molecular Liquids and Soft Matter: from Fundamentals to Applications'. — Roma : Italy, 2014. — P. 31.

22. Holovko, M. Thermodynamics of a hard convex body fluid in random porous medium / M.F. Holovko, T.M. Patsahan, V.I. Shmotolokha // 6th Intern. conf. "Physics of liquid matter: modern problems". PLM MP. — Kyiv : Ukraine, 2014. — P. 202.
23. Головки, М. Дослідження ізотропно-нематичного переходу в моделі твердих сфероциліндрів, адсорбованих в не впорядкованих пористих середовищах узагальнення методу масштабної частинки та рівняння Ван дер Ваальса / М.Ф. Головки, В.І. Шмотолоха // 14-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. — Львів : Україна, 2014. — С. 51.
24. Шмотолоха, В. Узагальнення рівняння Ван дер Ваальса на анізотропні плинні в пористих середовищах / В.І. Шмотолоха // 15-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. — Львів : Україна, 2015. — С. 37.
25. Головки, М. Властивості молекулярних плиннів у неупорядкованих пористих середовищах / М.Ф. Головки, В.І. Шмотолоха // 16-ї Всеукраїнської школи-семінару та Конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. — Львів : Україна, 2016. — С. 18.
26. Shmotolokha, V. Generalization of the van der waals equation for anisotropic fluids in a disordered porous medium / V.I. Shmotolokha, M.F. Holovko // 5th conf. "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". — Lviv : Ukraine, 2019. — P. 154.

АНОТАЦІЯ

Шмотолоха В.І. ВПЛИВ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВУ ПОВЕДІНКУ АНІЗОТРОПНИХ ПЛИНІВ. — На правах рукопису.

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

Дисертація присвячена дослідженню фазової поведінки та опису термодинамічних властивостей анізотропних плиннів у неупорядкованих пористих середовищах. Узагальнено теорію масштабної частинки на випадок несферичних опуклих частинок у неупорядкованому пористому середовищі. Досліджено фазову поведінку анізотропних плиннів з різною видовженістю та за наявності анізотропного притягання в неупорядкованому пористому середовищі різної форми. Показано, що фазовий перехід з ізотропної в нематичну фазу залежить від видовженості сфероциліндричних частинок і від анізотропії притягальної взаємодії системи. Використовуючи ТМЧ для опису систему відліку, було узагальнено рівняння Ван дер Ваальса

та досліджено фазову поведінку молекулярних плинів з сфероциліндричних частинок у неупорядкованому пористому середовищі. Показано, що при великих видовженостях сфероциліндричних частинок виникає дві нематичні фази. Пористе середовище зумовлює звуження області фазового співіснування а також знижує критичну температуру і критичну густину. Проведено порівняння запропонованої моделі і отриманої в її рамках фазової діаграми з фазовими діаграмами, отриманими для розчинів поліпептидів у диметилформаміді. Для цього було підібрано відповідні параметри, залежні від температури для видовженості і глибини анізотропної потенціальної ями. Показано якісне узгодження отриманих результатів з експериментальними даними для розчинів поліпептидів у диметилформаміді.

Ключові слова: плин, анізотропія, просторове обмеження, пористе середовище, колоїд, нематик, фазовий перехід.

АННОТАЦІЯ

Шмотолоха В.І. Влияние пористой среды на термодинамические свойства и фазовое поведения анизотропных флюидов. — На правах рукописи.

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

Диссертация посвящена исследованию фазового поведения и описания термодинамических свойств анизотропных флюидов в неупорядоченных пористых средах. Была обобщена теория масштабной частицы (ТМЧ) на случай несферических выпуклых частиц в неупорядоченной пористой среде. Исследовано фазовое поведение анизотропных флюидов с разной длиной при наличии анизотропного притяжения в неупорядоченной пористой среде различной формы. Показано, что фазовый переход с изотропной в нематическую фазу зависит от длины сфероцилиндров и от анизотропии притягательного взаимодействия системы. Используя ТМЧ для описания системы отсчета, были обобщены уравнения Ван дер Ваальса и исследовано фазовое поведение сфероцилиндричных молекулярных флюидов в неупорядоченной пористой среде. Показано, что при длинных сфероцилиндрах возникают две нематические фазы. Пористая среда приводит к сужению области фазового сосуществования, а также снижает критическую температуру и критическую плотность. Проведено сравнение предложенной модели и полученной в ее рамках фазовой диаграммы с фазовыми диаграммами, полученными для растворов полипептидов в диметилформамиде. Для этого были подобраны соответствующие параметры, зависящие от температуры, длины и глубины анизотропной потенциальной ямы. Показано качественное согласование полученных результатов с экспериментальными данными для растворов полипептидов в диметилформамиде.

Ключевые слова: флюид, анизотропия, пространственное ограничение, пористая среда, коллоид, нематик, фазовый переход.

ABSTRACT

Shmotolokha V.I. Effects of porous media on thermodynamic properties and phase behavior of anisotropic fluids. — Manuscript.

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

The thesis is devoted to the development of theoretical approaches for the description of thermodynamic properties and phase behavior of anisotropic fluids in the bulk and in random porous media.

Several models of anisotropic fluids (convex non-spherical particles, spherocylindrical particles) confined in a disordered porous medium are considered. Special attention is given to anisotropic spherocylindrical fluids in random porous media. Analytical expressions for thermodynamic properties of such fluids in disordered media are obtained based on the scaled particle theory (SPT) generalized for anisotropic fluids. The results of the generalized theory are shown to be in good qualitative and quantitative agreement with computer simulations data. The SPT for anisotropic fluids in disordered media is used to describe the reference system in the framework of a perturbation theory for the study of vapor-liquid-nematic and vapor-nematic₁-nematic₂ phase transitions. An improved version of the generalized van der Waals equation for anisotropic fluids in disordered porous media is presented. Lower porosity of the porous medium leads to a lower critical temperature and critical density as well as the narrowing of the vapor-liquid phase coexistence region. Effects of the porosity of the porous medium on the isotropic-nematic and nematic-nematic coexistence are studied. We show that the vapor-liquid phase transition can vanish due to the porous medium widening the isotropic-nematic phase transition.

As the first step, the scaled particle theory is generalized to the case of non-spherical convex particles in a disordered porous medium. We study the effect of non-sphericity of fluid particles and the porosity of the porous medium on thermodynamic properties of such a system. Subsequently the role of attraction for fluids in random porous media is investigated. The results obtained are tested against computer simulations data for the phase behavior of such fluids.

A theory for the description of anisotropic molecular fluids with particles characterized by short-range repulsion is developed. The equation of state is generalized for anisotropic fluids in porous media based on the equation of state of hard spherocylindrical particles in a random porous medium derived in the framework of the SPT. Based on the equation obtained we investigate the isotropic-nematic phase behavior of molecular systems as a function of particle anisotropy as well as the porosity of the porous medium. We show that the porous medium lowers the density of the isotropic-nematic phase transition. The accuracy of the SPT2b1 is observed to decrease as the elongation of spherocylindrical particles decreases. Improvements to the SPT2b1 theory are proposed and, as a result, the so-called SPT2b1-CS-PL approach with two corrections is developed. The first one is the Carnahan-Starling correction which improves the description of thermodynamic properties at higher fluid densities. The second is the Parsons-Lee correction which

improves the description of orientational ordering in a fluid of hard spherocylinders at high densities of the fluid. The numerical method proposed by J. Herzfeld and co-authors for the calculation of the bulk singlet function in systems with particle anisotropy and anisotropy of attractive interaction is generalized to account for the presence of a random porous medium. The phase diagrams obtained reveal that the critical parameters of a nematogenic fluid depend on the porosity of the medium, reproducing a known corresponding effect for simple spherocylindrical fluids.

Finally, using the SPT for the description of the reference system, the van der Waals equation is generalized and the phase behavior of a spherocylindrical molecular fluid in a random porous medium is studied. The effect of the elongation of spherocylindrical particles on the isotropic-nematic coexistence is investigated. As particle elongation increases, a nematic-nematic phase transition is shown to emerge. The model proposed and the respective phase diagram are compared to the phase diagrams obtained for polypeptide solutions in dimethylformamide. To this end, temperature-dependent functions for the elongation and the depth of the anisotropic potential well are chosen. The results obtained are shown to be in qualitative agreement with the experimental data for the polypeptide solutions in dimethylformamide.

Keywords: fluid, anisotropy, confinement, porous medium, colloid, nematic, phase transition