

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-20-04U

М.В. Гвоздь, Т.М. Пацаган, О.В. Пацаган, М.Ф. Головко

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ІОННИХ РОЗЧИНІВ У
НЕВПОРЯДКОВАНОМУ ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ:
ПРИМІТИВНА МОДЕЛЬ З ЯВНИМ ВРАХУВАННЯМ
АНІЗОТРОПНОГО РОЗЧИННИКА

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

PACS: 51.30.+i, 64.70.Md, 05.70.Fh, 64.60.De, 64.60.F-

Фазова поведінка іонних розчинів у непорядкованому пористому середовищі: Примітивна модель з явним врахуванням анізотропного розчинника

М.В. Гвоздь, Т.М. Пацаган, О.В. Пацаган, М.Ф. Головко

Анотація. Розвинено теорію, яка враховує вплив непорядкованого пористого середовища на фазову поведінку рідина-рідина іонного розчину, що представляється обмеженою примітивною моделлю (RPM) з явним врахуванням нейтрального твёрдосфероциліндричного (HSC) розчинника. Теоретичний підхід базується на комбінації теорії масштабної частинки (SPT) та асоціативного середньосферичного наближення (AMSA). Досліджено фазовий перехід рідина-рідина, де одна із фаз є збагачена іонами, а інша – розчинником. Передбачено можливість виникнення ізотропно-нематичного переходу у фазі, збагаченій розчинником. Досліджено ефекти, спричинені пористістю матриці та видовженістю частинок розчинника.

Phase behaviour of ionic solutions confined in a disordered porous media: Restricted primitive model in the explicit anisotropic solvent

M.V. Hvozdz, T.V. Patsahan, O.V. Patsahan, M.F. Holovko

Abstract. We propose a theory that takes into account the effect of a disordered porous medium on the liquid-liquid phase behavior of the ionic solution, which is modelled by the restricted primitive model (RPM) with explicit consideration of the neutral hard spherocylinder (HSC) solvent. This theoretical approach is based on a combination of the scale particle theory (SPT) and the associative mean-spherical approximation (AMSA). The liquid-liquid phase transition in such a system is investigated, where one phase is enriched with ions, and another one – with solvent particles. The isotropic-nematic phase transition is observed due to the orientational ordering of the HSC particles. The effects caused by the matrix confinement and the elongation of the solvent particles.

Подається в J. Mol. Liq.

Submitted to J. Mol. Liq.

© Інститут фізики конденсованих систем 2020
Institute for Condensed Matter Physics 2020

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Марта Валентинівна Гвоздь
Тарас Миколайович Пацаган
Оксана Вадимівна Пацаган
Мирослав Федорович Головка

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ІОННИХ РОЗЧИНІВ У НЕВПОРЯДКОВАНОМУ
ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ: ПРИМІТИВНА МОДЕЛЬ З ЯВНИМ
ВРАХУВАННЯМ АНІЗОТРОПНОГО РОЗЧИННИКА

Роботу отримано 4 червня 2020 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Проблема фазової поведінки рідина-рідина в іонних розчинах, обумовленої кулонівською міжіонною взаємодією, впродовж останніх кількох десятиліть залишається однією із особливо актуальних фундаментальних задач. В теоретичних та комп'ютерних дослідженнях для вирішення даної задачі переважно використовується найпростіша модель іонного плинну, так звана обмежена примітивна модель (RPM). В рамках цієї моделі розчин електроліту розглядається як електронейтральна бінарна суміш позитивно і негативно заряджених твердих сфер однакового діаметра і однакової валентності, що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Теоретичні дослідження цієї моделі базуються, в основному, на використанні аналітичних результатів для термодинамічних функцій, отриманих в рамках середньосферичного наближення (MSA) [1–4] та асоціативного середньосферичного наближення (AMSA) [5–9]. Для опису фазової поведінки іонних систем досить успішним також виявився метод колективних змінних [10, 11], який дозволив врахувати роль тричастинкових та чотиричастинкових кореляцій. Завдяки цим підходам, в досліджуваній іонній моделі було виявлено існування фазового переходу типу газ-рідина, який отримано при достатньо низьких приведених температурах та густинах [12–15]. Це передбачення було отримане також в рамках комп'ютерного моделювання [16–19]. У подальших дослідженнях були запропоновані модифіковані версії RPM, що враховують асиметрію іонів за розмірами та валентністю. Відповідний огляд цих досліджень представлено в роботі [20]. Варто зазначити, що фазовий перехід рідина-рідина, подібний до переходу типу газ-рідина в RPM, був спостережений експериментально в неводних розчинах електролітів з порівняно низькою діелектричною сприйнятливістю розчинника [21–23].

Одним із основних недоліків примітивних моделей іонних розчинів є континуальний характер опису розчинника, де повністю нехтується його структурою. В літературі можна знайти небагаточисельні спроби розширення моделі RPM шляхом явного врахування розчинника, які, в основному, зводяться до найпростішої моделі, де RPM доповнюється нейтральними твердокульковим плинном – так звана RPM-HS суміш. В літературі таку модель ще називають напівпримітивною моделлю [24]. В цій моделі, як і в моделі RPM, полярний характер розчинника представляється континуальним фоном з діелектричною сприйнятливістю розчинника. В моделі RPM-HS було спостережено фазовий перехід типу розшарування на дві фази

з різними концентраціями іонів. Фазова поведінка RPM-HS суміші вивчалася теоретично із використанням наближення MSA [25] та наближення MSA з врахуванням зв'язування іонів [26]. Нещодавно, у роботі [27] дану задачу було розглянуто в рамках наближення хаотичних фаз із регуляризацією Чандлера-Андерсона кулонівського потенціалу в області твердого кору [28] та проведено порівняння із результатами, отриманими в наближеннях MSA і AMSA. В [27] показано, що наближення AMSA найкраще узгоджується із даними комп'ютерного моделювання [29, 30], якщо використовувати константу асоціації у вигляді виразу Олосена і Стелла [31].

В нашій нещодавній роботі [32] модель RPM була розширена моделлю, в якій молекули розчинника є нейтральними твердими сфероциліндрами (HSC). Ця модель була позначена як RPM-HSC суміш. Показано, що комбінація моделі RPM з моделлю HSC веде до більш складної фазової поведінки у порівнянні з моделлю RPM-HS. В моделі RPM-HSC фазове розшарування рідина-рідина, що зумовлене кулонівською міжіонною взаємодією, може супроводжуватися ізотропно-нематичним фазовим переходом, яке виникає за рахунок орієнтаційного впорядкування твердих сфероциліндрів. В рамках запропонованої моделі може вивчатися як вплив рідкокристалічного розчинника на властивості розчинів електролітів, так і навпаки – вплив електроліту на формування нематичної фази. Можливість опису такого роду ефектів є важливим з огляду на низку прикладних застосувань. Наприклад, завдяки орієнтаційному впорядкуванню молекул розчинника, іонний транспорт в такому електроліті має анізотропний характер і залежить від напрямку потоку відносно орієнтаційного впорядкування рідкокристалічного розчинника [33]. Відомо також, що електроліт може відігравати важливу роль у стійкості нематичної фази [34], а рідкокристалічний розчинник може спричиняти динамічний арешт електронного переносу [35]. В основі останнього з досліджень лежить проведений в роботі [36] розрахунок енергії сольватації іонів та полярних молекул в рамках моделі твердих сфероциліндрів, що володіють дипольним моментом, та вивчення впливу ізотропно-нематичного фазового переходу на енергію сольватації.

Впродовж останнього часу, надзвичайний інтерес викликають дослідження особливостей фазових переходів в іонних плинах, що знаходяться в нанопористих середовищах. Такі об'єкти представляють собою новий клас гібридних матеріалів, так званих іоногелів, що мають широке промислове застосування, зокрема при виробництві літійових батарей, сенсорів, паливних елементів, суперконденсаторів

тощо [37, 38]. Наявність пористого середовища може суттєво впливати на властивості іонних плинів, зокрема значно модифікувати його фазову поведінку. Це зумовлено ефектом виключеного об'єму, що виникає завдяки наявності твердотільної матриці, великою питомою площею пор, що формуються матрицею, та адсорбцією іонів на верхні частинки матриці.

При вивченні плинів в неупорядкованих пористих середовищах, в наших дослідженнях ми використовуємо модель Маддена і Гландта [39], в рамках якої пористе середовище представляється у вигляді матриці заморожених, випадково розташованих твердокулькових частинок, в просторі між якими знаходиться плин. Особливістю опису властивостей плину в такій моделі є необхідність здійснення подвійного усереднення, а саме: традиційне усереднення Гіббса по всіх частинках плину та додаткове усереднення вільної енергії плину у зовнішньому полі матриці по всіх можливих її конфігураційних реалізаціях. Використовуючи такий підхід, було розвинуто теорію масштабної частинки (SPT) та отримано аналітичні вирази для твердокулькового плину у неупорядкованій твердокульковій матриці [40–44]. Це дало змогу використати модель твердокулькового плину у неупорядкованому пористому середовищі в якості системи відліку при дослідженні впливу пористого середовища на фазову поведінку моделі RPM, застосовуючи як метод колективних змінних [45], так і асоціативний підхід в рамках наближення AMSA [46]. В обох випадках було показано, що пористе середовище спричинює зсув фазової діаграми типу газ-рідина в RPM в сторону нижчих густин і температур. Пізніше, результати, отримані за допомогою теорії SPT, були узагальнені на багатосортну систему твердокулькового плину в неупорядкованій матриці [47]. Це дозволило розвинути запропоновані нами підходи на випадок систем примітивних моделей із розмірною асиметрією [48, 49] та моделей із одночасною розмірною і зарядовою асиметрією протилежно заряджених іонів [50].

Суттєвого розвитку теорія SPT отримала в напрямку опису плинів частинок несферичної форми, що знаходяться в пористому середовищі [51–53], а також суміші твердокулькового плину та твердих сфероциліндрів [54, 55]. Це дало можливість узагальнити результати, отримані в [32], на випадок моделі RPM-HSC у неупорядкованому пористому середовищі. Саме це і є метою даної роботи.

2. Теорія

2.1. Модель

Розглянемо іонний розчин, що знаходиться в неупорядкованій твердокульковій матриці. У нашому випадку модель іонного розчину враховує явне представлення розчинника та описується двокомпонентною сумішню обмеженої примітивної моделі іонного плинину (RPM) та нейтральних твердих сфероциліндрів (HSC). Ми називаємо цю систему сумішню RPM-HSC. Частинки розчинника (HSC) мають форму циліндрів довжиною L_2 і діаметром D_2 , які з обох торців замикаються півкулями однакового діаметру D_2 . Компонента іонного плинину описується примітивною моделлю RPM, яка, згідно умови електронейтральності, складається з однакової кількості ідентичних за розмірами позитивно і негативно заряджених твердих сфер (іонів). Парний потенціал взаємодії двох іонів має наступний вигляд:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1 \\ \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\varepsilon r}, & r \geq \sigma_1 \end{cases}, \quad (2.1)$$

де $Z_+ = -Z_- = 1$, $\sigma_1 = 2R_1$ – діаметр іонів, R_1 – радіус іонів, e – елементарний заряд, ε – діелектрична стала розчинника. Повна числова густина розчину $\rho = \rho_1 + \rho_2$, де $\rho_1 = \rho_+ + \rho_-$ – числова густина розчиненої речовини і ρ_2 – числова густина розчинника.

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

$$\beta F = \beta F^{\text{ref}} + \beta \Delta F^{\text{ion}}, \quad (2.2)$$

де F^{ref} – вільна енергія системи відліку (“ref” – reference system). В нашому випадку система відліку складається з двокомпонентної суміші твердих сфер (HS) і твердих сфероциліндрів (HSC), яка поміщена в неупорядковане пористе середовище, представлене твердокульковою (HS) матрицею. ΔF^{ion} – внесок у вільну енергію від іонної підсистеми і $\beta = 1/k_B T$. Використовуючи вираз (2.2), із диференціювання його по об’єму V і числу частинок N_α сорту α , отримуємо тиск P та хімічні потенціали кожного з компонентів μ_α ($\alpha = +, -, s$).

2.2. Система відліку

Для розрахунку внесків від системи відліку (ref) у термодинамічні величини суміші RPM-HSC в матриці HS, нами застосовується відповідне узагальнення теорії масштабної частинки (SPT2), запропоноване раніше для двосортної системи плинину твердих частинок довільної опуклої форми, що знаходяться в неупорядкованій твердокульковій матриці [56]. В рамках цього підходу, для частинок кожного із сортів, ми використовуємо три геометричні параметри: об’єм частинки V , площу її поверхні S і середню кривизну r , взяту з множителем $1/4\pi$ [52]. Для суміші твердокулькових частинок (HS) та частинок твердих сфероциліндрів (HSC) ці параметри мають наступний вигляд:

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3, \quad S_1 = 4\pi R_1^2, \quad r_1 = R_1, \quad (2.3)$$

де R_1 – радіус твердокулькової частинки, а також

$$V_2 = \pi R_2^2 L_2 + \frac{4}{3}\pi R_2^3, \quad S_2 = 2\pi R_2 L_2 + 4\pi R_2^2, \quad r_2 = \frac{1}{4}L_2 + R_2, \quad (2.4)$$

де R_2 – радіус і L_2 – довжина сфероциліндра. Для матричних HS частинок радіуса R_0 ці параметри мають вигляд:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3, \quad S_0 = 4\pi R_0^2, \quad r_0 = R_0. \quad (2.5)$$

Ми також вводимо наступні допоміжні параметри:

$$k_1 = \frac{R_2}{R_1}, \quad k_{10} = \frac{R_1}{R_0}, \quad k_{20} = \frac{R_2}{R_0}. \quad (2.6)$$

Оригінальний підхід SPT2 включає два типи параметрів, які характеризують пористість матриці – геометричну пористість ϕ_0 та термодинамічну пористість пробної частинки ϕ_α . Геометрична пористість залежить лише від структури матриці і пов’язана з об’ємом порожнього простору між матричними частинками:

$$\phi_0 = 1 - \eta_0, \quad (2.7)$$

де $\eta_0 = \pi\rho_0\sigma_0^3/6$ – упаковка матричних частинок ($\sigma_0 = 2R_0$). Термодинамічна пористість ϕ_α залежить також від природи плинину, і визначається надлишковим хімічним потенціалом частинок плинину в границі безмежного розведення μ_α^0 .

Імовірності знаходження твердокулькової частинки або твердої сфероциліндричної частинки у порожній матриці можуть бути виражені, виходячи з теорії масштабної частинки SPT [57] для HS-HSC

суміші в границі безмежного розведення відповідного компонента. Ці імовірності мають наступний вигляд [55]:

$$\phi_1 = (1 - \eta_0) \exp \left[-3k_{10} (1 + k_{10}) \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} - \frac{9}{2} k_{10}^2 \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} - k_{10}^3 \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)^3} (1 + \eta_0 + \eta_0^2) \right], \quad (2.8)$$

$$\phi_2 = (1 - \eta_0) \exp \left[-3k_{20} \left(\frac{1}{2} (\gamma_2 + 1) + \gamma_2 k_{20} \right) \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} - \frac{9}{2} k_{20}^2 \gamma_2 \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} - k_{20}^3 \frac{3\gamma_2 - 1}{2} \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)^3} (1 + \eta_0 + \eta_0^2) \right], \quad (2.9)$$

де

$$\gamma_2 = 1 + \frac{L_2}{2R_2}. \quad (2.10)$$

В рамках підходу SPT2 було запропоновано різні наближення [41, 42, 47, 51, 52]. Серед них наближення SPT2b вважається одним із найефективніших. Було показано, що результати SPT2b добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання в достатньо широкому діапазоні густин плинину [55]. Вільна енергія в наближенні SPT2b виражається у вигляді [55]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\beta F}{V} \right)^{\text{SPT2b}} &= \frac{\beta F_{id}}{V} - \rho_1 \ln \phi_1 - \rho_2 \ln \phi_2 \\ &+ \rho \left[-\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{A}{2} \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{B}{3} \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right)^2 \right] \\ &+ \rho \left\{ - \left(1 - \frac{\phi}{\eta} \right) \ln(1 - \eta/\phi) + \left(1 - \frac{\phi_0}{\eta} \right) \ln(1 - \eta/\phi_0) \right\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

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

$$\frac{\beta F_{id}}{V} = \rho_1 [\ln(\Lambda_1^3 \rho_1) - 1] + \rho_2 [\ln(\Lambda_2^3 \rho_2) - 1] + \rho_2 \sigma(f(\Omega)). \quad (2.12)$$

Ми вводимо позначення для повної упаковки плинину:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2, \quad (2.13)$$

яка є сумою упаковок кожної із компонент – $\eta_\alpha = \frac{\pi}{6} \rho_\alpha \sigma_\alpha^3$ ($\sigma_\alpha = 2R_\alpha$, $\alpha = 1, 2$). В свою чергу, повна (інтегральна) термодинамічна пористість матриці ϕ для даної суміші виражається у вигляді суперпози-

ції термодинамічних пористостей кожного із компонентів ϕ_α із наступного виразу:

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\eta} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\rho_\alpha V_\alpha}{\phi_\alpha}. \quad (2.14)$$

Величини A і B мають вигляд [55]:

$$A = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha a_\alpha, \quad B = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha b_\alpha, \quad (2.15)$$

де коефіцієнти a_1, b_1, a_2, b_2 визначають структуру непорядкованого пористого середовища (вирази для них див. у Додатку А), $x_\alpha = \rho_\alpha/\rho$ позначає композицію розчину (концентрацію) кожного із компонентів ($\alpha = 1, 2$). Орієнтаційний ентропійний член $\sigma(f(\Omega))$ у виразі (2.12) вводить як

$$\sigma(f(\Omega)) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega, \quad (2.16)$$

де $f(\Omega)$ – унарна орієнтаційна функція розподілу (див. Додаток А).

Як вже зазначалося вище, вирази для тиску та хімічних потенціалів, отримані в рамках наближення SPT2b, дають добрий кількісний опис для суміші HS-HSC при низьких та середніх густинах [55]. Проте, у зв'язку із тим, що перший логарифмічний доданок володіє розбіжністю при $\eta = \phi$, результати при великих упаковках суміші, близьких до значень термодинамічної пористості, можуть давати суттєву похибку. Щоб уникнути цієї розбіжності, ми дотримуємось схеми, запропонованої в роботі [44], яка полягає у розкладі логарифмічного доданку в ряд поблизу $(\phi - \phi^*)$, де ϕ^* виражається як $\phi^* = \frac{\phi_0 \phi}{\phi_0 - \phi} \ln \frac{\phi_0}{\phi}$ [43] і має зміст максимально допустимої упаковки плинину в даній матриці. В цьому випадку, логарифмічний доданок можна переписати наступним чином:

$$\begin{aligned} \ln(1 - \eta/\phi) &\approx \ln(1 - \eta/\phi_0) - \frac{\eta(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0 \phi^* (1 - \eta/\phi_0)} \\ &- \frac{\eta(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta/\phi^*)}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Беручи до уваги вираз для логарифма (2.17), з рівняння (2.11) отримуємо вирази для тиску та хімічних потенціалів досліджуваної системи у наближенні SPT2b3*. Таке наближення, як зазначалося в роботі [44], забезпечує коректний опис термодинамічних властивостей системи відліку в якнайширшій області значень упаковок плинину,

починаючи від найменших і закінчуючи упаковками близькими до максимально можливих значень. В результаті, отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{\beta P^{\text{SPT2b3}^*}}{\rho} &= \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^3} \\ &+ \frac{\phi_0 - \phi^*}{\phi^*} \frac{\phi_0}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right] \\ &+ \frac{\phi^* - \phi}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi^*) + \frac{\eta/\phi^*}{1 - \eta/\phi^*} \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_\alpha^{\text{SPT2b3}^*} &= \beta \mu_\alpha^{\text{SPT2a}} + \frac{\eta(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0 \phi^* (1 - \eta/\phi_0)} + \frac{\eta(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta/\phi^*)} \\ &+ \left(\frac{\rho V_\alpha}{\eta} - 1 \right) \left[\frac{\phi_0 - \phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\phi(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0 \phi^* (1 - \eta/\phi_0)} \right. \\ &+ \left. \frac{\phi(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta/\phi^*)} \right] - \frac{\rho V_\alpha}{\eta} \left(\frac{\phi}{\phi_\alpha} - 1 \right) \left[\frac{\phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0) \right. \\ &- \left. \frac{\phi(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0 \phi^* (1 - \eta/\phi_0)} - \frac{\phi(\phi^* - \phi)}{\phi^* \phi^* (1 - \eta/\phi^*)} + 1 \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Оскільки, вирази для $\beta \mu_1^{\text{SPT2a}}$ і $\beta \mu_2^{\text{SPT2a}}$ є громіздкими, вони не представлені в даній роботі, проте, їх можна знайти в роботі [55].

З врахуванням поправки Карнагана-Старлінга вираз для тиску системи відліку записуємо в наступному вигляді:

$$\beta P^{\text{ref}} = \beta P^{\text{SPT2b3}^*} + \beta \Delta P^{\text{CS}}, \quad (2.20)$$

де $\beta P^{\text{SPT2b3}^*}$ задається рівнянням (2.18), а другий доданок є поправкою Карнагана-Старлінга для випадку суміші в невпорядкованому пористому середовищі [10, 58]:

$$\frac{\beta \Delta P^{\text{CS}}}{\rho} = - \frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1 - \eta/\phi_0)^3} \Delta_1, \quad (2.21)$$

де Δ_1 визначається як [57]

$$\Delta_1 = \frac{q_m s_m^2}{9v_m^2}, \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} v_m &= \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha V_\alpha, \quad s_m = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha S_\alpha, \\ r_m &= \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha r_\alpha, \quad q_m = \sum_{\alpha=1}^2 x_\alpha r_\alpha^2. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Аналогічно, вирази для хімічних потенціалів будуть мати вигляд:

$$\beta \mu_\alpha^{\text{ref}} = \beta \mu_\alpha^{\text{SPT2b3}^*} + \beta \Delta \mu_\alpha^{\text{CS}}, \quad (2.24)$$

де доданок $\beta \mu_\alpha^{\text{SPT2b3}^*}$ задається рівнянням (2.19), а другий доданок можна записати у формі:

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_\alpha^{\text{CS}} &= - \frac{V_\alpha}{v_m} \frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1 - \eta/\phi_0)^3} \Delta_1 \\ &+ \frac{s_m}{9v_m^3} \left[(q_\alpha s_m + 2S_\alpha q_m) v_m - 2V_\alpha q_m s_m \right] \\ &\times \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.3. Іонна підсистема

Внесок вільної енергії за рахунок кулонівської взаємодії в іонній підсистемі ми обчислюємо використовуючи асоціативне середньосферичне наближення (AMSA), що враховує явище асоціації, яке виникає між протилежно зарядженими іонами. Ми використовуємо алгоритм подібний до того, що був викладений в роботі [32], з тою відмінністю, що при вираженні контактного значення радіальної функції між твердокульковими частинками системи відліку, враховується присутність в системі нерухомих частинок матриці.

Таким чином, згідно [6, 7, 45, 59], для іонної підсистеми вільна енергія має вигляд $\Delta f^{\text{ion}} = \Delta F^{\text{ion}}/V$

$$\beta \Delta f^{\text{ion}} = \beta f^{\text{mal}} + \beta f^{\text{el}}, \quad (2.26)$$

де

$$\beta f^{\text{el}} = - \frac{\beta e^2}{\varepsilon} \rho_1 \frac{\Gamma^B}{1 + \Gamma^B \sigma_1} + \frac{(\Gamma^B)^3}{3\pi} \quad (2.27)$$

є внеском від електростатичних іонних взаємодій. Інший внесок впливає із закону діючих мас (MAL – mass action law) та враховує асоціацію – утворення пар протилежно заряджених іонів:

$$\beta f^{\text{mal}} = \frac{\beta F^{\text{mal}}}{V} = \rho_1 \ln \alpha + \frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha). \quad (2.28)$$

При цьому, ступінь дисоціації α повинен задовільняти закон діючих мас (MAL):

$$1 - \alpha = \frac{\rho_1}{2} \alpha^2 K, \quad (2.29)$$

де $K = K^\gamma K^0$ – константа асоціації, у визначення якої входить термодинамічна константа асоціації утворення іонної пари в границі безмежного розведення K^0 .

Існує декілька представлень константи K^0 , в залежності від вибору яких результати можуть суттєво відрізнятися. Показано, що K^0 у формі, запропонованій в роботі [31], дає найкраще узгодження із даними комп'ютерного моделювання для оцінки критичних параметрів фазового переходу газ-рідина в об'ємному випадку RPM плинину [59]. Інша величина, яка визначає константу асоціації K , в наближенні AMSA K^γ задається як [8, 9]

$$K^\gamma = g_{11}(\sigma_1) \exp \left[-b \frac{\Gamma^B \sigma_1 (2 + \Gamma^B \sigma_1)}{(1 + \Gamma^B \sigma_1)^2} \right], \quad (2.30)$$

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

$$4 (\Gamma^B)^2 (1 + \Gamma^B \sigma_1)^3 = \kappa_D^2 (\alpha + \Gamma^B \sigma_1), \quad (2.31)$$

де $\kappa_D^2 = 4\pi q^2 \rho_1 / (\varepsilon k_B T)$ – квадрат оберненого Дебайвського радіусу екранування. Слід зазначити, що без врахування асоціації ($\alpha = 1$), Γ^B зводиться до параметра екранування Γ , що використовується у середньосферичному наближенні (MSA) [1–4]

$$\Gamma \sigma_1 = \frac{1}{2} (\sqrt{1 + 2\kappa_D \sigma_1} - 1). \quad (2.32)$$

Як видно, вираз для (2.30) залежить від величини $g_{11}(\sigma_1)$, яка отримується при розгляді системи відліку, та відповідає контактному значенню радіальної функції розподілу твердокулькових частинок іонів в присутності твердих сфероциліндрів розчинника і нерухомих твердодкулькових частинок матриці. Повторюючи викладки, представлені в роботах [60, 61] і узагальнюючи їх на випадок суміші HS-HSC в матриці HS, отримуємо $g_{11}(\sigma_1)$ у наступному вигляді:

$$g_{11}(\sigma_1) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} \left(k_{10} \eta_0 + \eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^3} \left(k_{10} \eta_0 + \eta_1 + \frac{1}{k_1} \frac{2\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 \right)^2. \quad (2.33)$$

де $k_1, k_{10}, k_{20}, \phi_0, \gamma_2, \eta$ задаються виразами (2.6)–(2.7), (2.10) і (2.13).

Із внесків у вільну енергію, що відповідають за асоціацію між протилежно зарядженими іонами із рівнянь (2.28) і (2.29), отримуємо

наступні вирази внеску MAL для тиску P^{mal} і хімічного потенціалу μ_1^{mal} :

$$\beta P^{\text{mal}} = -\frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \left(1 + \rho_1 \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_1} \right), \quad (2.34)$$

$$\beta \mu_1^{\text{mal}} = \ln \alpha - \frac{\rho_1}{2} (1 - \alpha) \frac{\partial \ln K^\gamma}{\partial \rho_1}. \quad (2.35)$$

Для розрахунку внеску у вільну енергію від електростатичних взаємодій βf^{el} (2.27) ми використовуємо просту інтерполяційну схему, відому як наближення SIS (simple interpolation scheme) [62], яка полягає у заміні Γ^B в (2.27) на параметр екранування іонів у наближенні MSA – Γ , що визначається із виразу (2.32). В рамках цього наближення ефекти іонного екранування у внеску βf^{el} описуються точно, але ефектами іонної асоціації нехтується. Припускається, що необхідний вклад за рахунок асоціації уже враховано у внеску βf^{MAL} . В результаті, для тиску та хімічного потенціалу маємо:

$$\beta P^{\text{el}} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi}, \quad \beta \mu_1^{\text{el}} = -\frac{1}{T^*} \frac{\Gamma \sigma_1}{(1 + \Gamma \sigma_1)}, \quad (2.36)$$

де $T^* = b^{-1}$.

Беручи до уваги рівняння (2.20), (2.24), (2.34)–(2.35) і (2.36), ми представляємо вирази для загального тиску та парціальних хімічних потенціалів для кожного із компонентів (іонного плинину RPM та розчинника HSC):

$$\beta P = \beta P^{\text{ref}} + \beta P^{\text{mal}} + \beta P^{\text{el}}, \quad (2.37)$$

$$\beta \mu_1 = \beta \mu_1^{\text{ref}} + \beta \mu_1^{\text{mal}} + \beta \mu_1^{\text{el}}, \quad (2.38)$$

$$\beta \mu_2 = \beta \mu_2^{\text{ref}}. \quad (2.39)$$

В подальшому ці вирази використовуються нами для знаходження фазової рівноваги в суміші RPM-HSC в невпорядкованій матриці та побудові відповідних фазових діаграм.

3. Результати та обговорення

Ми вивчаємо фазову поведінку рідина-рідина двокомпонентної суміші іонного плинину і нейтральних сфероциліндричних частинок розчинника (суміш RPM-HSC), що знаходяться в невпорядкованій пористій матриці незаряджених твердих сфер (HS). У даній роботі діаметр іонів σ_1 всюди взятий рівний діаметру молекул розчинника

σ_2 , в той час як довжина молекул розчинника L_2 вважається рівною діаметру матричних частинок σ_0 . Щоб дослідити ефект видовженості молекул розчинника на фазову поведінку іонного розчину в неупорядкованому пористому середовищі, розглянуто два випадки довжини HSC частинок $L_2 = 5\sigma_1$ і $L_2 = 10\sigma_1$.

Фазові діаграми будувалися із умов термодинамічної рівноваги двох фаз:

$$\mu_1(\rho^\alpha, x_1^\alpha, T) = \mu_1(\rho^\beta, x_1^\beta, T), \quad (3.1)$$

$$\mu_2(\rho^\alpha, x_1^\alpha, T) = \mu_2(\rho^\beta, x_1^\beta, T), \quad (3.2)$$

$$P(\rho^\alpha, x_1^\alpha, T) = P(\rho^\beta, x_1^\beta, T). \quad (3.3)$$

Тут $\rho^{\alpha(\beta)}$ – повна числова густина ($\rho = \rho_1 + \rho_2$) у фазі $\alpha(\beta)$, а $x_1^{\alpha(\beta)}$ – концентрація іонів у фазі $\alpha(\beta)$, $x_1 = \rho_1/\rho$. Фазові діаграми побудовані згідно умов фазової рівноваги шляхом чисельного розв'язку системи рівнянь (3.1)–(3.3) відносно густин ρ^α і ρ^β , а також відносно концентрації іонів x_1^α у фазі α , при заданій концентрації іонів x_1^β у фазі β . Рівняння (3.1)–(3.3) розв'язано з використанням ітеративного алгоритму Ньютона-Рафсона із похибкою обчислень 10^{-9} . В результаті, отримано густини і концентрації у співіснуючих фазах в широкому діапазоні температур та тисків там, де ті розв'язки знаходились. Ми вважаємо, що неможливість знаходження розв'язків при заданій температурі та тиску свідчить про відсутність співіснування двох фаз при даних термодинамічних умовах. Представлені нижче фазові діаграми, побудовані в координатах $T^* - \rho^*$, $T^* - \eta$, $T^* - x_1$ та $T^* - \alpha$. Всі міри довжини у даному розділі подано в одиницях діаметру іонів σ_1 та введено безрозмірені (пронормовані) одиниці для температури, тиску і загальної числової густини:

$$T^* = k_B T \varepsilon \sigma_1 / e^2, \quad P^* = P \varepsilon \sigma_1^4 / e^2, \quad \rho^* = \rho \sigma_1^3. \quad (3.4)$$

Розрахунки проводились при трьох різних значеннях упаковки матричних частинок: $\eta_0 = 0.0$ (об'ємний випадок), $\eta_0 = 0.1$ і $\eta_0 = 0.2$.

На Рис. 1 зображено фазові діаграми в координатах $T^* - \rho^*$, отримані при тисках $P^* = 0.02$ і $P^* = 0.05$ для випадку довжини HSC частинок $L_2 = 5\sigma_1$ (ліворуч) і при тиску $P^* = 0.02$ для довжини $L_2 = 10\sigma_1$ (праворуч). Можна зауважити, що збільшення тиску P^* зсуває область співіснування фаз в сторону більших густин ρ^* і вищих температур T^* . Водночас, збільшення тиску розширює область співіснування по густині. З іншого боку, збільшення упаковки матриці η_0 (зменшення пористості $\phi_0 = 1 - \eta_0$) призводить до звуження

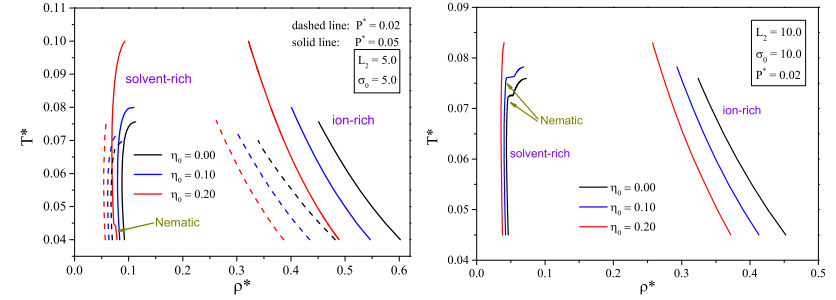


Рис. 1. Фазові діаграми рідина-рідина для суміші RPM-HSC в матриці в координатах $T^* - \rho^*$, отримані при тисках $P^* = 0.02$ (пунктирна лінія) і $P^* = 0.05$ (суцільна лінія) у випадку довжини частинок розчинника $L_2 = 5\sigma_1$ (ліворуч) і при тиску $P^* = 0.02$ у випадку $L_2 = 10\sigma_1$ (праворуч). Представлення в координатах $T^* - \rho^*$ при різних упаковках матриці: $\eta_0 = 0.0$ – лінії чорного кольору, $\eta_0 = 0.1$ – синього та $\eta_0 = 0.2$ – червоного кольору.

області співіснування і до зміщення її в сторону вищих T^* . Порівнюючи фазові діаграми при тиску $P^* = 0.02$ та для різних довжинах молекул розчинника (ліворуч – пунктирні лінії і праворуч), бачимо, що збільшення видовженості HSC частинок зсуває область фазового співіснування в сторону вищих температур T^* і менших густин ρ^* . Для $L_2 = 5\sigma_1$ при упаковці матриці $\eta_0 = 0.2$ і тиску $P^* = 0.05$ у фазі, збагаченій молекулами розчинника, спостерігається їхнє орієнтаційне впорядкування, що супроводжується ізотропно-нематичним фазовим переходом (I-N перехід). Для $L_2 = 10\sigma_1$ I-N фазовий перехід спостерігається як у розчині в об'ємі ($\eta_0 = 0.0$), так і в розчині, який знаходиться в матриці з упаковкою $\eta_0 = 0.1$.

На Рис. 2 показано лінії фазового співіснування рідина-рідина у координатах $T^* - x_1$. Для $L_2 = 5\sigma_1$ бачимо, що збільшення тиску P^* розширює область співіснування і зсуває в сторону вищих температур T^* і менших концентрацій іонів x_1 . Спостережено, що високогустинна фаза майже повністю складається з іонної компоненти при обидвох розглянутих нами тисках і упаковках матриці. Зауважено, що збільшення упаковки матриці спричинює розширення області співіснування, особливо це виражено у верхній температурній області фазових діаграм. I-N фазові переходи, які для $L_2 = 10\sigma_1$ відбуваються при $\eta_0 = 0.0$ і $\eta_0 = 0.1$, а для $L_2 = 5\sigma_1$ – при $\eta_0 = 0.2$ пов'язані

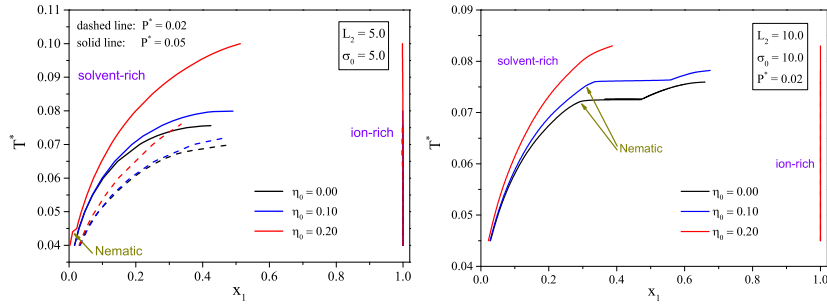


Рис. 2. Фазові діаграми рідина-рідина для суміші RPM-HSC в матриці в координатах $T^* - x_1$. Усі параметри та позначенні такі самі, що і на Рис. 1.

з тим, що концентрації молекул розчинника $x_2 = 1 - x_1$ не досягають відповідних значень, при яких може формуватися стабільна нематична фаза. Присутність пористого середовища спричинює зсув області співіснування в сторону менших концентрацій іонів x_1 .

З фазових діаграм, побудованих в координатах $T^* - \eta$ на Рис. 3 бачимо, що матриця зсуває область співіснування в сторону менших упаковок плинину η . Збільшення тиску P^* веде до зміщення області співіснування в сторону більших значень η . Варто зазначити, що орієнтаційне впорядкування молекул розчинника відбувається для об'ємного випадку ($\eta_0 = 0.0$) при нижчих температурах, ніж в присутності пористого середовища ($\eta_0 = 0.1$) – це видно з Рис. 3 для $L_2 = 10\sigma_1$ (праворуч).

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

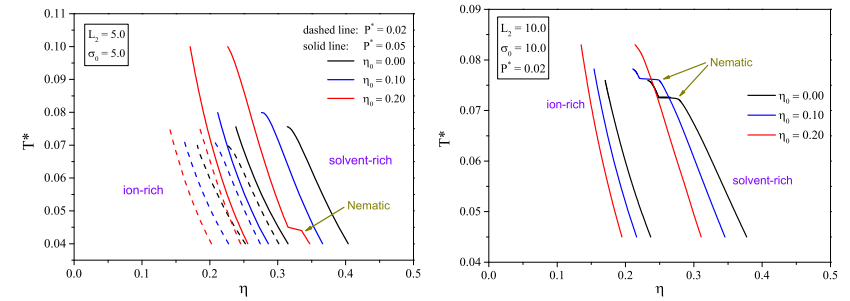


Рис. 3. Фазові діаграми рідина-рідина для суміші RPM-HSC в матриці в координатах $T^* - \eta$. Усі параметри та позначенні такі самі, що і на Рис. 1.

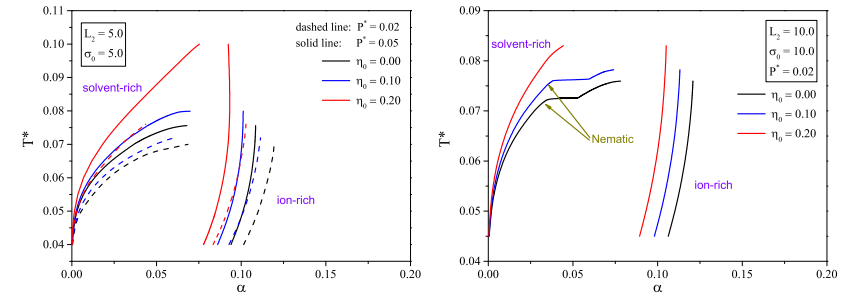


Рис. 4. Фазові діаграми рідина-рідина для суміші RPM-HSC в матриці в координатах $T^* - \alpha$. Усі параметри та позначення такі самі, що і на Рис. 1.

4. Висновки

У роботі вперше поєднано теорію масштабної частинки SPT та асоціативне середньосферичне наближення AMSA, які використані для опису фазової рівноваги рідина-рідина в іонному розчині, що моделюється двокомпонентною сумішшю RPM плинину та нейтрального твёрдосфероциліндричного розчинника, які знаходяться в просторовому обмеженні неупорядкованої пористої матриці. Проаналізовано вплив видовженості частинок розчинника та пористості (упаковки) матриці на фазову поведінку в системі. Показано, що видовження

частинок розчинника розширює область фазового співіснування і зсуває її в сторону вищих температур. Разом з тим, зауважено, що збільшення тиску в системі спричинює зміщення фазової діаграми в сторону більших густин і вищих температур. Виявлено, що пористе середовище матриці сприяє ефекту розшарування та, як наслідок, орієнтаційному впорядкуванню у фазі збагаченій розчинником. Крім того, спостережено, що неупорядковане пористе середовище спричинює зсув області співіснування в сторону менших густин, що є цілком передбачувано. Проте, при цьому, спостерігається неочікуваний зсув в сторону вищих температур. Для пояснення цього ефекту можна провести аналогію із впливом збільшення тиску в системі, при якому ми також отримуємо співіснування фаз при вищих температурах. З іншого боку, це можна пов'язати із явищами асоціації, тобто виникненням пар протилежно заряджених іонів, які більшою мірою спостерігаються при менших пористостях матриці та у фазі збагаченій розчинником. Для більш точної інтерпретації необхідні подальші дослідження, зокрема такі, що включають порівняння із комп'ютерним моделюванням або з експериментальними даними.

5. Подяки

Робота виконана за підтримки МОН України, проект “Адсорбція плинів та хімічні реакції в пористих матеріалах” (договір № М/98-2020); НАН України, проект “Самоорганізація і утворення структур у м'якій речовині: Аналітичні підходи і комп'ютерні симуляції” (договір номер держреєстрації 0120U010128).

А. Додаткові вирази, необхідні для опису системи відліку

Коефіцієнти a_1 , b_1 , a_2 , b_2 у виразах (2.15) мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} a_1 &= 6\frac{\eta_1}{\eta} + \left[\frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} + \frac{1}{k_1^2} \frac{3(\gamma_2 + 1)}{3\gamma_2 - 1} \right] \frac{\eta_2}{\eta} \\ &\quad - \frac{p'_0}{\phi_0} \left(3\frac{\eta_1}{\eta} + \frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \frac{\eta_2}{\eta} \right) \\ &\quad - \frac{p'_0}{\phi_0} + \left(\frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{p''_0}{\phi_0}, \\ b_1 &= \frac{1}{2} \left(3\frac{\eta_1}{\eta} + \frac{1}{k_1} \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \frac{\eta_2}{\eta} - \frac{p'_0}{\phi_0} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.1)$$

і

$$\begin{aligned} a_2(\tau(f)) &= \left[3k_1(1 + k_1) + \frac{3}{4}s_1(1 + 2k_1) \right] \frac{\eta_1}{\eta} \\ &\quad + \left[6 + \frac{6(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right] \frac{\eta_2}{\eta} \\ &\quad - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \left(1 + 3k_1 \frac{\eta_1}{\eta} + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \frac{\eta_2}{\eta} \right) \\ &\quad - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \left[1 + \left(3k_1 + \frac{3}{4}s_1 \right) \frac{\eta_1}{\eta} + \left(3 + \frac{3(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right) \frac{\eta_2}{\eta} \right] \\ &\quad + 2\frac{p'_{0\alpha}p'_{0\lambda}}{\phi_0^2} + \left(\frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)^2 - \frac{p''_{0\alpha\lambda}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p''_{0\lambda\lambda}}{\phi_0}, \\ b_2(\tau(f)) &= \left[\left(\frac{3}{4}s_1 + \frac{3}{2}k_1 \right) \frac{\eta_1}{\eta} + \left(\frac{3(2\gamma_2 - 1)}{3\gamma_2 - 1} + \delta \frac{3(\gamma_2 - 1)^2\tau(f)}{3\gamma_2 - 1} \right) \frac{\eta_2}{\eta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right] \times \left(3k_1 \frac{\eta_1}{\eta} + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \frac{\eta_2}{\eta} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right). \end{aligned} \quad (1.2)$$

У виразі (1.2), $\delta = 3/8$ – поправка Парсонса-Лі (PL) [63, 64]. У виразах (1.1)–(1.2) введені наступні позначення:

$$k_1 = \frac{R_2}{R_1}, \quad s_1 = \frac{L_2}{R_1}, \quad \gamma_2 = 1 + \frac{L_2}{2R_2}, \quad (1.3)$$

і $p'_0 = -3\eta_0 k_{10}$, $p''_0 = -6\eta_0 k_{10}^2$, $p'_{0\alpha} = -\frac{3}{4}\eta_0 s_0$, $p'_{0\lambda} = -3\eta_0 k_{20}$, $p''_{0\alpha\lambda} = -\frac{3}{2}\eta_0 s_0 k_{20}$, $p''_{0\lambda\lambda} = -6\eta_0 s_0 k_{20}^2$, де $k_{10} = R_1/R_0$, $k_{20} = R_2/R_0$, $s_0 = L_2/R_0$.

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \gamma(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (1.4)$$

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

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1. \quad (1.5)$$

Унарна орієнтаційна функція розподілу $f(\Omega)$ отримується мінімізацією вільної енергії відносно варіацій цього розподілу. В результаті, отримуємо нелінійне інтегральне рівняння

$$\ln f(\Omega_1) + \lambda + C \int f(\Omega') \sin(\Omega_1 \Omega') d\Omega' = 0, \quad (1.6)$$

де

$$C = \frac{\eta_2/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \left[\frac{3(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) + \frac{1/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \frac{(\gamma_2 - 1)^2}{3\gamma_2 - 1} \delta \left(3k_1\eta_1 + \frac{6\gamma_2}{3\gamma_2 - 1} \eta_2 - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \eta \right) \right] \quad (1.7)$$

і λ – константа, яка визначається з умови нормування (1.5).

Література

1. Waisman E., Lebowitz J.L., J. Chem. Phys., 1972, **56**, No. 6, 3086.
2. Waisman E., Lebowitz J.L., J. Chem. Phys., 1972, **56**, No. 6, 3093.
3. Blum L., Mol. Phys., 1975, **30**, No. 5, 1529.
4. Blum L., Høye J.S., J. Phys. Chem., 1977, **81**, No. 13, 1311.
5. Holovko M.F., Kalyuzhnyi Y.V., Mol. Phys., 1991, **73**, No. 5, 1145.
6. Krienke H., Barthel J., Holovko M., Protsykevich I., Kalyuzhnyi Y., J. Mol. Liq., 2000, **87**, No. 2-3, 191.
7. Holovko M., Concept of ion association in the theory of electrolyte solutions, Springer, Dordrecht, vol. 206, 2005, 45–81.
8. Blum L., Bernard O., J. Stat. Phys., 1995, **79**, No. 3–4, 569.
9. Bernard O., Blum L., J. Chem. Phys., 1996, **104**, No. 12, 4746.
10. Yukhnovski I.R., Holovko M.F., Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems, Naukova Dumka, Kyiv, 1980.
11. Yukhnovskii I.R., Patsahan O.V., J. Stat. Phys., 1995, **81**, No. 3–4, 647.
12. Stell J., J. Stat. Phys., 1995, **78**, No. 1–2, 197.
13. Levin Y., Fisher M.E., Physica A, 1996, **225**, No. 2, 164.
14. Patsahan O.V., Condens. Matter Phys., 2004, **7**, No. 1(37), 35.
15. Caillol J.M., Mol. Phys., 2005, **103**, No. 9, 1271.
16. Vorontsov-Velyaminov P.N., Elyashevich A.M., Morgenshtern L.A., Chasovskikh V.P., High Temp., 1970, **8**, No. 2, 261.
17. Caillol J.M., Levesque D., Weis J.J., J. Chem. Phys., 2002, **116**, No. 24, 10794.
18. Hynninen A.P., Panagiotopoulos A.Z., Mol. Phys., 2008, **106**, No. 16–18, 2039.
19. Camp P., Daub C., Patey G., Liquid-Vapor Criticality in Coulombic and Related Fluids, Springer, Dordrecht, Netherlands, vol. 206, 2005, 181–197.
20. Patsahan O., Mryglod I., Order, Disorder and Criticality, World Scientific, Singapore, vol. 3, 2012, 47–92.

21. Pitzer K.S., J. Phys. Chem., 1995, **99**, No. 35, 13070.
22. Weingärtner H., Schröer W., Advances in Chemical Physics, John Wiley & Sons, Inc., vol. 116, 2001, 1–66.
23. Schröer W., Criticality of ionic liquids in solution, Springer, Dordrecht, Netherlands, vol. 206, 2005, 143–180.
24. Rotenberg B., Bernard O., Hansen J.P., J. Phys.: Condens. Matter, 2018, **30**, No. 5, 054005.
25. Kenkare P.U., Hall C.K., Caccamo C., J. Chem. Phys., 1995, **103**, No. 18, 8098.
26. Zhou Y., Stell G., J. Chem. Phys., 1995, **102**, No. 14, 5796.
27. Patsahan O.V., Patsahan T.M., J. Mol. Liq., 2019, **275**, 443.
28. Chandler D., Andersen H.C., J. Chem. Phys., 1971, **54**, No. 1, 26.
29. Kristóf T., Boda D., Szalai I., Henderson D., J. Chem. Phys., 2000, **113**, No. 17, 7488.
30. Shelley J.C., Patey G.N., J. Chem. Phys., 1999, **110**, No. 3, 1633.
31. Olaussen K., Stell G., J. Stat. Phys., 1991, **62**, No. 1–2, 221.
32. Hvozď M., Patsahan T., Patsahan O., Holovko M., J. Mol. Liq., 2019, **285**, 244.
33. Sussman A., Introduction to Liquid Crystals, Springer, Boston, 1975, 319–331.
34. Dawin U.C., Lagerwall J.P.F., Giesselmann F., J. Phys. Chem. B, 2009, **113**, No. 33, 11414.
35. Kapko V., Matyushov D.V., J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, No. 26, 13184.
36. Kapko V., Matyushov D.V., J. Chem. Phys., 2006, **124**, No. 11, 114904.
37. Le Bideau J., Viau L., Vioux A., Chem. Soc. Rev., 2011, **40**, No. 2, 907.
38. Singh M.P., Singh R.K., Chandra S., Prog. Mater. Sci., 2014, **64**, 73.
39. Madden W.G., Glandt E.D., J. Stat. Phys., 1988, **51**, No. 3-4, 537.
40. Holovko M., Dong W., J. Phys. Chem. B, 2009, **113**, No. 18, 6360.
41. Patsahan T., Holovko M., Dong W., J. Chem. Phys., 2011, **134**, No. 7, 074503: 1.
42. Holovko M., Patsahan T., Dong W., Pure Appl. Chem., 2013, **85**, No. 1, 115.
43. Holovko M.F., Patsahan T., Dong W., Condens. Matter Phys., 2012, **15**, No. 2, 23607: 1.
44. Holovko M., Patsahan T., Dong W., Condens. Matter Phys., 2017, **20**, No. 3, 33602: 1.
45. Holovko M.F., Patsahan O., Patsahan T., J. Phys.: Condens. Matter,

- 2016, **28**, No. 24, 414003.
46. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O., J. Mol. Liq., 2017, **228**, 215.
 47. Chen W., Zhao S.L., Holovko M., Chen X.S., Dong W., J. Phys. Chem. B, 2016, **120**, No. 24, 5491.
 48. Holovko M.F., Patsahan T.M., Patsahan O.V., J. Mol. Liq., 2017, **235**, 53.
 49. Patsahan O.V., Patsahan T.M., Holovko M.F., Phys. Rev. E, 2018, **97**, No. 2, 022109.
 50. Patsahan O., Patsahan T., Holovko M., J. Mol. Liq., 2018, **270**, 97.
 51. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T., J. Mol. Liq., 2014, **189**, 30.
 52. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T., Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Springer Proceedings in Physics, Heidelberg, vol. 171, 2015.
 53. Holovko M.F., Shmotolokha V.I., Condens. Matter Phys., 2018, **21**.
 54. Holovko M.F., Hvozd M.V., Condens. Matter Phys., 2017, **20**, 43501.
 55. Hvozd M., Patsahan T., Holovko M., J. Phys. Chem. B, 2018, **122**, No. 21, 5534.
 56. Hvozd M., Holovko M., Patsahan T., J. Phys. Chem. B, 2018, **122**, 5534.
 57. Boublík T., Mol. Phys., 1974, **27**, No. 5, 1415.
 58. Boublík T., J. Chem. Phys., 1975, **63**, No. 9, 4084.
 59. Jiang J., Blum L., Bernard O., Prausnitz J.M., Sandler S.I., J. Chem. Phys., 2002, **116**, No. 18, 7977.
 60. Kalyuzhnyi Y.V., Holovko M., Patsahan T., Cummings P.T., J. Phys. Chem. Lett., 2014, **5**, No. 24, 4260.
 61. Holovko M.F., Korvatska M.Y., Condens. Matter Phys., 2020, **23**, No. 2, 23605.
 62. Stell G., Zhou Y., J. Chem. Phys., 1989, **91**, No. 6, 3618.
 63. Parsons J.D., Phys. Rev. A, 1979, **19**, No. 3, 1225.
 64. Lee S.D., J. Chem. Phys., 1987, **87**, No. 8, 4972.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyy Zhurnal"; "Dzherelo".

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>