

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-23-03U

О.В. Пацаган, Ю.В. Калюжний

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА
ПРИМІТИВНИХ МОДЕЛЕЙ ІОННИХ РІДИН
У НЕВПОРЯДКОВАНОМУ ПРОСТОРОВОМУ ОБМЕЖЕННІ

ЛЬВІВ

УДК: 536.4; 536.44; 536.7; 538

PACS: 05.70.Fh, 61.20.Qg, 64.70.Fx

Фазова поведінка рідина-газ примітивних моделей іонних рідин у неспорядкованому просторовому обмеженні

О.В. Пацаган, Ю.В. Калюжний

Анотація. Іонні рідини (ІЛ) та іонні розчини складних молекулярних іонів, завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, відіграють важливу роль у фундаментальних дослідженнях і сучасних технологіях. Значна частина технологічних застосувань базуються на властивостях ІЛ у пористих матеріалах. Нами розроблено теоретичний підхід для опису термодинамічних властивостей ІЛ у неспорядкованому пористому середовищі з молекулярними іонами, представленими аніонами сферичної форми і несферичними (ланцюговими) катіонами, який поєднує асоціативне середньо-сферичне наближення, теорію масштабної частинки з термодинамічною теорією збурень Вертгайма. Це дозволило нам отримати фазові діаграми газ-рідина для моделей ІЛ у неспорядкованій матриці різної пористості.

Liquid-gas phase behaviour of the primitive models of ionic liquids in a disordered confinement

O.V. Patsahan, Yu.V. Kalyuzhnyi

Abstract. Ionic liquids (IL) and ionic solutions of complex molecular ions, due to their unique physicochemical properties, play an important role in fundamental research and modern technologies. A significant part of technological applications are based on the properties of IL in porous materials. We developed the theoretical approach for the description of the thermodynamic properties of IL in a disordered porous confinement with molecular ions presented as spherical anions and non-spherical (chain-like) cations. The approach combines the associative mean spherical approximation, the scale particle theory, and the Wertheim's thermodynamic perturbation theory. It allows us to calculate the gas-liquid phase diagrams of the models of IL in a disordered matrix of different porosity.

Подається в J. Mol. Phys.

Submitted to J. Mol. Phys.

© Інститут фізики конденсованих систем 2023
Institute for Condensed Matter Physics 2023

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/>)

Оксана Вадимівна Пацаган
Юрій Володимирович Калюжний

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ПРИМІТИВНИХ МОДЕЛЕЙ ІОННИХ РІДИН У НЕВПОРЯДКОВАНОМУ ПРОСТОРОВОМУ ОБМЕЖЕННІ

Роботу отримано 17 листопада 2023 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Іонні рідини (ionic liquids – IL) належать до систем розплавлених солей із температурою плавлення T_m нижчою ніж 373 К. Деякі автори також розрізняють IL ($T_m < 373$ К) та іонні рідини кімнатної температури (RTIL) ($T_m < 298$ К). У цій роботі ми будемо користуватися терміном “іонні рідини” або “IL” для іонних сполук з $T_m < 373$ К, тоді як під терміном “розплавлена сіль” розуміємо іонні системи з $T_m > 373$ К. IL існують у вигляді рідини при температурах навколишнього середовища завдяки своїй хімічній структурі. Основна відмінність між IL та розплавленими солями полягає в молекулярній асиметрії принаймні одного з іонів, зазвичай катіона. Ця асиметрія протистоїть сильному упорядкуванню заряду, зумовленому іонними взаємодіями, які зазвичай призводили б до кристалізації системи, і тому досягається широкий діапазон рідинного стану.

IL та іонні розчини складних молекулярних іонів, завдяки своїм унікальним фізично-хімічним властивостям, відіграють важливу роль у фундаментальних дослідженнях і мають важливе прикладне значення в сучасних технологічних процесах. Ці рідини представляють практичний інтерес як екологічно дружні розчинники для хімічних реакцій, у процесах сепарації, а останнім часом і для різноманітних застосувань в енерго-накопичувальних і енергозберігаючих пристроях, включаючи суперконденсатори та літій-іонні батареї [2–6]. Значна частина технологічних застосувань базуються на властивостях іонних рідин у пористих матеріалах. Зокрема, іонні рідини в пористих електродах є потенційно важливими в інноваційній електрохімії [7]. Наявність пористого середовища може суттєво впливати на властивості IL, 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 поверхні частинок матриці. Розробка теорії для дослідження і передбачення фазової поведінки IL зі складною структурою іонів в умовах просторового обмеження залишається на даний час актуальною проблемою.

Проблема фазової поведінки в іонних розчинах, обумовленої кулонівською міжіонною взаємодією, залишається однією із особливо актуальних фундаментальних задач впродовж останніх кількох десятиліть. В теоретичних та комп'ютерних дослідженнях для вирішення даної задачі переважно використовується так звана обмежена примітивна модель (RPM). В рамках цієї моделі розчин електроліту розглядається як електронейтральна бінарна суміш позитивно

і негативно заряджених твердих сфер (ТС) 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 середньо-сферичного наближення (СШ) [8–11] та асоціативного СШ (АССН) [12–16]. Для опису фазової поведінки іонних систем досить успішним також виявився метод колективних змінних [17–19], 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 [20–23]. Це передбачення було отримане також в рамках комп’ютерного моделювання [24–27]. У подальших дослідженнях були запропоновані модифіковані версії RPM, що враховують асиметрію іонів за розмірами та валентністю. Відповідний огляд цих досліджень представлено в роботі [28]. Варто зазначити, що фазовий перехід рідина–рідина, подібний до переходу типу газ–рідина в RPM, був спостережений експериментально в розчинах ІІ з порівняно низькою діелектричною сприйнятливістю розчинника [29–31].

Незважаючи на значний прогрес в описі фазової поведінки відносно простих моделей розчинів електролітів, виклики сьогодення вимагають розгляду дедалі складніших іонних систем. Реальні ІІ та іонні розчини, вирізняються специфічною міжмолекулярною взаємодією, яка є одночасно важливою як на малих, так і на великих відстанях. Зокрема, всі ці об’єкти, крім наявності зарядів, характеризуються складною молекулярною структурою та геометрією іонів, що сильно відрізняється від сферичної. Розташування зарядів на молекулах також є важливим, і вони можуть знаходитись як по центру молекули, так і бути зміщені відносно центру, в тому числі локалізовані на краях молекули. Ця особливість має суттєвий вплив на фазову поведінку ІІ, де, в залежності від температури та густини, роль обидвох факторів може бути визначальною. Це суттєво ускладнює розробку теоретичних підходів, здатних належним чином передбачати властивості цих систем. Адже, з одного боку, електростатична взаємодія є далекосяжною, а з іншого – на коротких відстанях вона є асоціативною для протилежно заряджених іонів, що приводить до утворення димерів та кластерів вищого порядку.

Впродовж останніх п’ятнадцяти років було запропоновано та досліджено декілька простих моделей ІІ [32–41]. Молекулярні іони (катиони) в рамках цих моделей представлені або як ТС з нецентральною

ними точковими зарядами [33, 37, 38, 40], як димери з точковими зарядами, розташованими на одному або обох кінцях [32, 35–37], або у вигляді твердого сфероциліндра з точковим зарядом, розташованим на одному з його кінців [34]. У цих роботах вивчалися структурні та динамічні властивості [32, 33, 37, 39–41], профілі густини та потенціалу в плоскому подвійному електричному шарі [35, 36, 40], а також фазова поведінка рідина–тверде тіло [38, 39, 41] і газ–рідина [34, 37]. Спільною рисою всіх цих досліджень є те, що властивості моделей досліджувалися лише за допомогою методів комп’ютерного моделювання.

При вивченні плинів у невпорядкованих пористих середовищах, найчастіше використовується модель Маддена і Гландта [42], в рамках якої пористе середовище представляється у вигляді матриці заморожених, випадково розташованих ТС, 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 (ТМЧ) та отримано аналітичні вирази для плину ТС у невпорядкованій твердосферній матриці [43–47]. Це дало змогу використати модель плину ТС у невпорядкованому пористому середовищі в якості системи відліку при дослідженні впливу пористого середовища на фазову поведінку моделі RPM, застосовуючи як метод колективних змінних [48], так і асоціативний підхід в рамках наближення АССН [49]. 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 ТМЧ, були узагальнені на багатосортну систему плину ТС у невпорядкованій матриці [50]. Це дозволило розвинути підходи, запропоновані в [48, 49], на випадок систем примітивних моделей з іонами сферичної форми, але різного розміру [51, 52] та на випадок моделей, коли протилежно заряджені сферичні іони різняться одночасно розмірами і валентністю [53].

Основна мета цього дослідження полягає в розробленні теоретичного підходу для опису термодинамічних властивостей ІІ у невпорядкованому пористому середовищі з молекулярними іонами, представленими гомо- та гетеро-ядерними зарядженими ланцюжками. З цією метою, ми пропонуємо розширення примітивної моделі електролітів, яке враховує несферичність форми катіона і розвиваємо теоре-

тичні методи для опису термодинаміки цієї моделі в матриці, сформованій неупорядковано розташованими нерухомими твердотільними перешкодами.

Оскільки П, що вивчаються в даній роботі, характеризуються як несиметричною розташування на них заряду так і їхньою несферичною, зазвичай, видовженою формою, то геометрична форма, якою можна було б змоделювати такі молекули, це ланцюжок, що складається з тангенційно з'єднаних сфер. У найпростішому випадку такий молекулярний іон має форму димера. Теорія збурень, що розвивається нами для опису іонних рідин, передбачає врахування системи відліку, яка, в свою чергу, визначає форму молекул. Точність передбачення термодинамічних властивостей системи відліку відіграє важливу роль в описі іонної рідини в цілому. Існуючі теоретичні підходи, що використовуються для опису ланцюгових іонів, дозволяють доволі добре описувати термодинаміку даних систем в об'ємному випадку. Проте, при наявності матриці, ця задача є значно складнішою і до останнього часу залишалася невирішеною. Ми пропонуємо підхід, який дозволить досягнути необхідного результату, тобто отримати термодинамічні властивості системи ланцюгових іонів в неупорядкованій пористій матриці. Він базується на використанні теорії збурень Вертгайма (ТТЗ) [54–57], яка дозволяє зв'язувати сферичні тверді мономери в димери і в довгі ланцюжки. В цьому випадку, система твердих мономерів в матриці описується за допомогою теорії масштабної частинки (ТМЧ) [44, 47, 58–61]. Такий підхід і моделі, що він описує, представляє значний інтерес з методологічної точки зору, а також відкриває нові можливості опису складних молекул, що несуть на собі заряди. Тут ми пропонуємо розвиток цього підходу до опису моделей П, який полягає в отриманні для них виразів основних термодинамічних величин та структурних властивостей (контактних значень) в присутності неупорядкованої пористої матриці.

2. Модель іонної рідини у неупорядкованому пористому середовищі

Ми представляємо П як електронейтральну суміш катіонів та аніонів з густинами, відповідно, ρ_c і ρ_a ($\rho_i = N_i/V$), що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Аніони моделюються як заряджені тверді сфери з діаметром $\sigma_1 = \sigma_a$ і зарядом $ez_1 = ez_-$. Катіони представляються ланцюжками, утвореними з тангенційно з'єднаних твердих сфер (ТС). В катіонному ланцюгу всі мономери, за винятком одного, що знаходиться на кінці ланцюга, є без заряду

(нейтральні). Заряджений мономер катіону має діаметр $\sigma_2 = \sigma_c$ і заряд $ez_2 = ez_+$, а незаряджені мономери мають однаковий діаметр σ_n . Припускається, що заряди знаходяться у центрі сфер.

Парний потенціал, що діє між двома іонами представляється як сума потенціалу твердих сфер $U_{ij}^{hs}(r)$:

$$U_{ij}^{hs}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ 0, & r \geq \sigma_{ij} \end{cases} \quad (2.1)$$

і кулонівського потенціалу $U_{ij}^C(r)$:

$$U_{ij}^C(r) = \frac{e^2 z_i z_j}{\epsilon r} \quad (2.2)$$

між зарядженими твердими сферами. Тут ϵ – діелектрична стала середовища. В загальному випадку припускається, що

$$\sigma_c = \sigma_a = \sigma \neq \sigma_n$$

і $|z_1| = |z_2| = z$. Загальна густина іонної системи є $\rho_t = 2\rho$, де $\rho = \rho_a = \rho_c$. У випадку $\sigma_c = \sigma_a = \sigma = \sigma_n$, модель для катіона зводиться до гомо-ядерного ланцюжка.

П знаходиться в матриці, сформованій із заморожених (нерухомих) ТС з діаметром σ_0 . Потенціали взаємодії між іонами і матричними частинками $U_{0i}^{hs}(r)$ ($i = c, a, n$) і між двома матричними частинками $U_{00}^{hs}(r)$ описуються потенціалами ТС:

$$U_{0i}^{hs}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{0i} \\ 0, & r \geq \sigma_{0i} \end{cases}, \quad U_{00}^{hs}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_0 \\ 0, & r \geq \sigma_0 \end{cases}. \quad (2.3)$$

В (2.3) $\sigma_{0i} = \frac{1}{2}(\sigma_0 + \sigma_i)$ і в загальному $\sigma \neq \sigma_n \neq \sigma_0$. Надалі всі довжини будуть виражатися в одиницях σ .

Матриця характеризується різним типом пористості, а саме: геометричною пористістю ϕ_0 і пористостями пробних частинок ϕ і ϕ_n , які пов'язані з двома сортами ТС. Пористість пробної частинки ϕ (ϕ_n) визначається надлишковим значенням хімічного потенціалу іона діаметру σ (σ_n) в границі безмежного розведення і, отже, враховує розмір адсорбованого сорту частинок [50]. Явні вирази для пористостей пробних частинок будуть представлені нижче. Для того, щоб виділити чисто геометричні ефекти конфайменту, ми обмежуємося моделлю, в якій взаємодія між матричними частинками та іонами не виходить за межі твердого кору.

Ми представляємо вільну енергію Гельмгольца $f = F/V$ описаної вище системи матриця/іонна рідина, у вигляді:

$$\beta f = \frac{\beta F}{V} = \beta f^{(id)} + \beta f^{(ref)} + \beta \Delta f, \quad (2.4)$$

де βf^{id} – це внесок від ідеального газу, f^{ref} – внесок у вільну енергію від системи відліку (СВ), що представляє собою двокомпонентну рідину ТС у неупорядкованому пористому середовищі, сформованому матрицею твердих сфер. Δf – частина вільної енергії, пов'язана з іонною підсистемою, $\beta = 1/k_B T$ – це обернена температура і k_B стала Больцмана. Нижче ми отримуємо вирази для кожного внеску у вільну енергію, тиск і хімічні потенціали, окремо.

3. Система відліку

Для розрахунку внесків від системи відліку (СВ) у термодинамічні величини системи матриця/іонна рідина, нами застосовується відповідне узагальнення теорії масштабної частинки (ТМЧ), запропоноване раніше для двосортної системи пилу твердих частинок довільної опуклої форми, що знаходяться в неупорядкованій матриці, сформованій твердими сферами [51]. 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 $1/4\pi$ [62]. Для m -компонентної суміші частинок твердих сфер (ТС) ці параметри мають наступний вигляд:

$$V_\alpha = \frac{4}{3}\pi R_\alpha^3, \quad S_\alpha = 4\pi R_\alpha^2, \quad r_\alpha = R_\alpha, \quad (3.1)$$

де R_α – радіус ТС сорту α .

Для матричних частинок ТС радіуса R_0 ці параметри мають вигляд:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3, \quad S_0 = 4\pi R_0^2, \quad r_0 = R_0. \quad (3.2)$$

Ми також вводимо параметр:

$$k_{\alpha 0} = \frac{R_\alpha}{R_0}. \quad (3.3)$$

Ймовірність знаходження твердосферної частинки сорту α у порожній матриці може бути виражена, виходячи з теорії ТМЧ [61] для

суміші ТС в границі безмежного розведення відповідного компонента. Для частинки сорту α ця ймовірність має такий вигляд [50]:

$$\phi_\alpha = (1 - \eta_0) \exp \left[-3k_{\alpha 0} (1 + k_{\alpha 0}) \frac{\eta_0}{1 - \eta_0} - \frac{9}{2} k_{\alpha 0}^2 \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} - k_{\alpha 0}^3 \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)^3} (1 + \eta_0 + \eta_0^2) \right], \quad (3.4)$$

де $\eta_0 = \pi \rho_0 \sigma_0^3 / 6$ – упаковка матричних частинок, $\sigma_0 = 2R_0$ – діаметр матричної частинки. Упаковка η_0 пов'язана з геометричною пористістю матриці ϕ_0 за допомогою співвідношення

$$\phi_0 = 1 - \eta_0. \quad (3.5)$$

Термодинамічні властивості СВ будуть обчислені, використовуючи розширення теорії ТМЧ, запропоноване в [43–46, 62]. Серед наближень отриманих раніше, найбільш ефективним виявилось так зване наближення SPT2b3*. Це наближення забезпечує коректний опис термодинамічних властивостей СВ в широкому діапазоні значень упаковки пилу ТС $\eta = \pi \sum_\alpha \rho_\alpha \sigma_\alpha^3 / 6$, де $\sigma_\alpha = 2R_\alpha$, починаючи від найменших значень упаковки і закінчуючи значеннями упаковки, близькими до максимально можливих [47]. Вираз для тиску в наближенні SPT2b3* має вигляд [63]:

$$\begin{aligned} \frac{\beta P^{\text{SPT2b3*}}}{\rho} &= \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} + \frac{A}{2} \frac{\eta/\phi_0}{(1 - \eta/\phi_0)^2} + \frac{2B}{3} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^3} \\ &+ \frac{\phi_0 - \phi^*}{\phi^*} \frac{\phi_0}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right] \\ &+ \frac{\phi^* - \phi}{\eta} \left[\ln(1 - \eta/\phi^*) + \frac{\eta/\phi^*}{1 - \eta/\phi^*} \right]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Тут $\phi^* = \frac{\phi_0 \phi}{\phi_0 - \phi} \ln \frac{\phi_0}{\phi}$ має зміст максимально допустимої упаковки пилу в даній матриці [46], ϕ це повна (інтегральна) термодинамічна пористість матриці для даної суміші, яка виражається у вигляді суперпозиції термодинамічних пористостей кожного із компонентів ϕ_α :

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\eta} \sum_{\alpha=1}^m \frac{\rho_\alpha V_\alpha}{\phi_\alpha}. \quad (3.7)$$

Величини A і B мають вигляд:

$$A = \sum_{\alpha=1}^m x_\alpha a_\alpha, \quad B = \sum_{\alpha=1}^m x_\alpha b_\alpha, \quad (3.8)$$

де коефіцієнти a_α і b_α визначають структуру неупорядкованого пористого середовища [50, 63], $x_\alpha = \rho_\alpha/\rho$ позначає концентрацію кожного із компонентів.

Для хімічного потенціалу частинки сорту α отримуємо

$$\begin{aligned} \beta\mu_\alpha^{\text{SPT2b3}^*} &= \beta\mu_\alpha^{\text{SPT2a}} + \frac{\eta(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0\phi^*(1 - \eta/\phi_0)} + \frac{\eta(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi^*(1 - \eta/\phi^*)} \\ &+ \left(\frac{\rho V_\alpha}{\eta} - 1 \right) \left[\frac{\phi_0 - \phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\phi(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0\phi^*(1 - \eta/\phi_0)} \right. \\ &+ \left. \frac{\phi(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi^*(1 - \eta/\phi^*)} \right] - \frac{\rho V_\alpha}{\eta} \left(\frac{\phi}{\phi_\alpha} - 1 \right) \left[\frac{\phi}{\eta} \ln(1 - \eta/\phi_0) \right. \\ &\left. - \frac{\phi(\phi_0 - \phi^*)}{\phi_0\phi^*(1 - \eta/\phi_0)} - \frac{\phi(\phi^* - \phi)}{\phi^*\phi^*(1 - \eta/\phi^*)} + 1 \right], \end{aligned} \quad (3.9)$$

де вираз для $\beta\mu_\alpha^{\text{SPT2a}}$ має вигляд:

$$\begin{aligned} (\beta\mu_\alpha)^{\text{SPT2a}} &= \ln(\Lambda_\alpha^3 \rho_\alpha) + \beta\mu_\alpha^0 - \ln(1 - \eta/\phi_0) + \rho \frac{V_\alpha}{\phi_0} \frac{1}{1 - \eta/\phi_0} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\rho A \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right) + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left[\rho B \left(\frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Відомо, що термодинамічні властивості для плинину ТС, отримані в рамках теорії ТМЧ, співпадають з результатами, отриманими з аналітичного розв'язку інтегрального рівняння Перкуса-Євіка [17]. Слід зауважити, що цей розв'язок не є ідеальним при високих густинах плинину і потребує покращення. Для цього вводиться поправка Карнагана-Старлінга (CS). З врахуванням цієї поправки вираз для тиску СВ записуємо у вигляді:

$$\beta P^{(ref)} = \beta P^{\text{SPT2b3}^*} + \beta \Delta P^{\text{CS}}, \quad (3.11)$$

де $\beta P^{\text{SPT2b3}^*}$ задається рівнянням (3.6), а другий доданок є поправкою CS для випадку багатосортного плинину в неупорядкованому пористому середовищі [17, 64]:

$$\frac{\beta \Delta P^{\text{CS}}}{\rho} = - \frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1 - \eta/\phi_0)^3} \Delta_1, \quad (3.12)$$

де Δ_1 визначається як [61]

$$\Delta_1 = \frac{q_m s_m^2}{9v_m^2}, \quad (3.13)$$

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

Аналогічно, вирази для хімічних потенціалів будуть мати вигляд:

$$\beta\mu_\alpha^{(ref)} = \beta\mu_\alpha^{\text{SPT2b3}^*} + \beta\Delta\mu_\alpha^{\text{CS}}, \quad (3.14)$$

де доданок $\beta\mu_\alpha^{\text{SPT2b3}^*}$ задається рівнянням (3.9), а другий доданок можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_\alpha^{\text{CS}} &= - \frac{V_\alpha}{v_m} \frac{(\eta/\phi_0)^3}{(1 - \eta/\phi_0)^3} \Delta_1 \\ &+ \frac{s_m}{9v_m^3} [(q_\alpha s_m + 2S_\alpha q_m) v_m - 2V_\alpha q_m s_m] \\ &\times \left[\ln(1 - \eta/\phi_0) + \frac{\eta/\phi_0}{1 - \eta/\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{(\eta/\phi_0)^2}{(1 - \eta/\phi_0)^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

4. Іонна підсистема

Ми розглядаємо іонну підсистему, яка складається з електронейтральної суміші ланцюгових катіонів та мономерних аніонів, що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Таку модель можна розглядати як частковий випадок m -компонентної суміші ТС з двома “липкими” центрами (“плямами”) типу A і B , хаотично розміщеними на поверхні кожної частинки, що утворюють катіонний ланцюжок, одночасно припускаючи нескінченно сильне притягання між цими “липкими” центрами типу A і B , розміщеними на поверхні частинок сорту i та $i + 1$. Також припускається, що розмір кожної “липкої плями” є достатньо малим, щоб тільки один зв'язок A - B міг утворитися. Термодинамічні властивості для такої узагальненої моделі були отримані, використовуючи модифіковане багатогустинне рівняння Орнштейна-Церніке (ОЦ) Вертгайма, доповнене теорією АССН [12], сформульованої для випадку полімеризованого плинину в [65, 66]. Тут ми приводимо тільки остаточні вирази для моделі ІІ, що розглядається.

Розв'язок теорії АССН для нашої моделі ІІ можна представити у вигляді рівняння для параметра екранування Блома [65–68]:

$$\Gamma^2 = \frac{\pi\beta e^2}{\varepsilon} \rho \sum_{i=1}^m \mathbf{X}_i \alpha \mathbf{X}_i^T, \quad (4.1)$$

де матриця-рядок $\mathbf{X}_i = (X_i^0, X_i^A, X_i^B)$ і α – матриця 3×3 вигляду

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Загальний вигляд елементів матриці X_i^α , де $i = 1, 2, \dots, m$ і $\alpha = 0, A, B$ був отриманий в [68].

Як буде показано нижче, елементи матриці \mathbf{X}_i містять величину t , для якої отримано вираз :

$$t = 2\pi\sigma_{12}^2 x^2 K_{ass}^{(0)} \exp\left(G_{00}(\sigma_{12}^+) - \beta U^{(C)}(\sigma_{12}^+)\right) g_{12}^{00}(\sigma_{12}^+)|_{z_i=0}. \quad (4.3)$$

Тут $g_{12}^{00}(\sigma_{12}^+)|_{z_i=0}$ – це контактне значення радіальної функції розподілу між аніоном і мономером катіона при нульовому заряді,

$$G_{00}(\sigma_{12}^+) = g_{12}^{00}(\sigma_{12}^+) - g_{12}^{00}(\sigma_{12}^+)|_{z_i=0},$$

$K_{ass}^{(0)}$ – константа асоціації, x – фракція вільних (незв'язаних) аніонів (чи катіонів), яка визначається з рівняння типу рівняння закону діючих мас

$$2\rho t\sigma_{12} + x - 1 = 0, \quad (4.4)$$

де t представлено в (4.3). Слід зауважити, що для отримання (4.3) використано експоненційне наближення [14].

Ми розглядатимемо два випадки моделі П, які різняться формою катіона, а саме: *модель 1*, в якій ланцюговий катіон утворений з мономерів однакового розміру ($\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_m = \sigma$) і *модель 2*, в якій катіон має форму гетероядерного димера ($\sigma_a = \sigma_c = \sigma \neq \sigma_n$, де індекси a, c, n позначають відповідно, аніон, катіон, і незаряджений мономер). Аніони в обох моделях моделюються негативно зарядженими ТС. Вирази для X_i^α для кожної з моделей представлені нижче.

Модель 1: ланцюговий катіон з мономерами однакового розміру. У випадку, коли m мономерів, що утворюють ланцюговий катіон є ТС однакового діаметра, елементи X_i^α матриці \mathbf{X}_i можна представити у такому компактному вигляді [68]:

$$X_i^0 = [z_i - \eta^B \sigma_i^2] \Gamma_{\sigma_i}, \quad (4.5)$$

$$X_i^\alpha = \sigma_i [\tau_i^\alpha(z) - \eta^B \tau_i^\alpha(\sigma^2)], \quad \alpha \neq 0 \quad (\alpha = A, B), \quad (4.6)$$

$$\eta^B = \frac{\frac{\pi}{2\Delta} \rho \sum_{i=1}^m \sigma_i \{z_i \Gamma_{\sigma_i} + \sigma_i [\tau_i^A(z) + \tau_i^B(z)]\}}{1 + \frac{\pi}{2\Delta} \rho \sum_{i=1}^m \sigma_i^2 [\sigma_i \Gamma_{\sigma_i} + \tau_i^A(\sigma^2) + \tau_i^B(\sigma^2)]}, \quad (4.7)$$

де зроблено такі позначення

$$\tau_1^A(y) = 0, \quad \tau_2^A(y) = \rho \Gamma_{\sigma_a} \Gamma_{\sigma_c} y_a t, \quad (4.8)$$

$$\tau_3^A(y) = \frac{\Gamma_{\sigma_n} \Gamma_{\sigma_c}}{2\sigma_{nc}} (y_c + \rho \sigma_c y_a \Gamma_{\sigma_a} t), \quad (4.9)$$

$$\tau_i^A(y) = \frac{\Gamma_{\sigma_n}^2}{2\sigma_n} \left[(y_c + \rho \sigma_c y_a \Gamma_{\sigma_a} t) \frac{\sigma_n \Gamma_{\sigma_c}}{2\sigma_{nc}} \left(\frac{\Gamma_{\sigma_n}}{2} \right)^{i-4} + y_n \sum_{l=4}^i \left(\frac{\Gamma_{\sigma_n}}{2} \right)^{i-l} \right], \quad 4 \leq i \leq m, \quad (4.10)$$

$$\tau_1^B(y) = \rho \Gamma_{\sigma_a} \Gamma_{\sigma_c} t \left[y_c + y_n \frac{\sigma_c}{\sigma_{cn}} \sum_{l=3}^m \left(\frac{\Gamma_{\sigma_n}}{2} \right)^{l-2} \right], \quad (4.11)$$

$$\tau_2^B(y) = \frac{\Gamma_{\sigma_c} \Gamma_{\sigma_n}}{2\sigma_{cn}} y_n \sum_{l=3}^m \left(\frac{\Gamma_{\sigma_n}}{2} \right)^{l-3}, \quad (4.12)$$

$$\tau_i^B(y) = \frac{\Gamma_{\sigma_n}^2}{2\sigma_n} y_n \sum_{l=i+1}^m \left(\frac{\Gamma_{\sigma_n}}{2} \right)^{l-i-1}, \quad 3 \leq i < m, \quad \tau_m^B(y) = 0, \quad (4.13)$$

і y дорівнює z або σ^2 . Тут Δ і Γ_{σ_i} мають вигляд:

$$\Delta = 1 - \pi\rho \sum_{i=1, \dots, m} \sigma_i^3 / 6, \quad (4.14)$$

$$\Gamma_{\sigma_i} = (1 + \sigma_i \Gamma)^{-1}. \quad (4.15)$$

Вираз для t , що входить у (4.8)–(4.11) дається в (4.3).

Модель 2: катіон у формі гетероядерного димера. У цьому випадку елементи матриці матриці \mathbf{X}_i мають вигляд:

для $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_a$,

$$X_a^0 = -\Gamma_{\sigma_a} (z + \eta^B \sigma_a^2), \quad X_a^A = 0, \quad (4.16)$$

$$X_a^B = \Gamma_{\sigma_a} \Gamma_{\sigma_c} \sigma_a \rho t \left(z - \eta^B \sigma_c^2 - \eta^B \Gamma_{\sigma_n} \frac{\sigma_c \sigma_n^2}{2\sigma_{cn}} \right), \quad (4.17)$$

для $\mathbf{X}_2 = \mathbf{X}_c$,

$$X_c^0 = \Gamma_{\sigma_c} (z - \eta^B \sigma_c^2), \quad (4.18)$$

$$X_c^A = -\Gamma_{\sigma_a} \Gamma_{\sigma_c} \sigma_c \rho t (z + \eta^B \sigma_a^2), \quad (4.19)$$

$$X_c^B = -\Gamma_{\sigma_c} \Gamma_{\sigma_n} \eta^B \frac{\sigma_c \sigma_n^2}{2\sigma_{cn}}, \quad (4.20)$$

для $\mathbf{X}_3 = \mathbf{X}_n$,

$$X_n^0 = -\Gamma_{\sigma_n} \eta^B \sigma_n^2, \quad (4.21)$$

$$X_n^A = \frac{\Gamma_{\sigma_c} \Gamma_{\sigma_n} \sigma_n}{2\sigma_{cn}} [z - \eta^B \sigma_c^2 - \rho t \Gamma_{\sigma_a} \sigma_c (z + \eta^B \sigma_a^2)], \quad (4.22)$$

$$X_n^B = 0. \quad (4.23)$$

Вираз для η^B в цьому випадку має вигляд:

$$\eta^B = \frac{\frac{\pi\rho}{2\Delta} \left\{ \sigma_c \Gamma_{\sigma_c} - \sigma_a \Gamma_{\sigma_a} + \left[\frac{\sigma_n^2 \Gamma_{\sigma_n}}{2\sigma_{nc}} + \rho \Gamma_{\sigma_a} t \left(\sigma_a^2 - \sigma_c^2 - \frac{\sigma_c \sigma_n^2 \Gamma_{\sigma_n}}{2\sigma_{nc}} \right) \right] \Gamma_{\sigma_c} \right\}}{1 + \frac{\pi\rho}{2\Delta} \left\{ \sum_{i=a}^n \sigma_i^3 \Gamma_{\sigma_i} + \sigma_c^2 \left[\frac{\sigma_n^2 \Gamma_{\sigma_n}}{2\sigma_{nc}} + \sigma_a^2 \rho \Gamma_{\sigma_a} t \left(2 + \frac{\sigma_n^2 \Gamma_{\sigma_n}}{\sigma_{cn} \sigma_c} \right) \right] \Gamma_{\sigma_c} \right\}}, \quad (4.24)$$

де $\sigma_{cn} = (\sigma_c + \sigma_n)/2$, а Δ і Γ_{σ_i} задаються, відповідно, в (4.14) і (4.15).

Структурні властивості. Рівняння (4.3)-(4.4) містять контактні значення парної функції розподілу $g_{ac}^{00}(\sigma_{ac}^+)$ між протилежно зарядженими іонами повної моделі, що включає заряди і моделі з $z_i = 0$, відповідно [65, 66, 68]

$$g_{ac}^{00}(\sigma_{ac}^+) = g_{ac}^{00}(\sigma_{ac}^+) |_{z_i=0} - \frac{\beta e^2}{\varepsilon \sigma_{ij}} X_a^0 X_c^0, \quad (4.25)$$

де вирази для X_a^0 і X_c^0 є однаковими для обох моделей (див. (4.5), (4.16) і (4.18)).

Контактне значення парної функції розподілу моделі при нульовому заряді в рамках теорії АССН співпадає з контактним значенням відповідної парної функції розподілу m -компонентної суміші ТС. У випадку нашої моделі іонної рідини у невпорядкованій матриці ТС це буде контактне значення парної функції розподілу двокомпонентної суміші ТС в присутності нерухомих матричних частинок. Його можна отримати шляхом узагальнення результату, отриманого в [69, 70], на випадок двокомпонентного плинину ТС в невпорядкованому пористому середовищі. Згідно ТМЧ, контактне значення парної функції розподілу між масштабною частинкою нескінченно малого розміру σ_s і частинкою рідини сорту α в пористому середовищі можна представити наступним чином [43, 50]:

$$g_{\alpha s}^{hs}(\sigma_{\alpha s}^+) = \frac{1}{p_0^\alpha(\sigma_s) - \sum_b \eta_b (1 + \sigma_s/\sigma_\alpha)^3},$$

де $\sigma_{\alpha s} = (\sigma_\alpha + \sigma_s)/2$, $p_0^\alpha(\sigma_s)$ – це імовірність знаходження порожнини, створеної масштабною частинкою матриці при відсутності частинок

плину [45]. Для точкової масштабної частинки $p_0^\alpha(\sigma_s = 0)$ є величиною, незалежною від сорту рідини, оскільки це є просто геометрична пористість матриці ϕ_0 [50]. Щоб отримати вираз для контактного значення парної функції розподілу $g_{\alpha s}^{hs}(\sigma_{\alpha s}^+)$ між двома частинками рідини типу α і β ми дотримуємося попередніх досліджень [63, 69] і припускаємо, що

$$g_{\alpha s}^{hs}(\sigma_{\alpha s}^+) = G_{\alpha s}^{(0)} + G_{\alpha s}^{(1)} \frac{\sigma_s}{\sigma_s + \sigma_\alpha} + \frac{1}{2} G_{\alpha s}^{(2)} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_s + \sigma_\alpha} \right)^2,$$

де коефіцієнти розкладу $G_{\alpha s}^{(0)}$, $G_{\alpha s}^{(1)}$ і $G_{\alpha s}^{(2)}$ слідує з неперервності функції $g_{\alpha s}^{hs}(\sigma_{\alpha s})$ і її першої і другої похідних при $\sigma_s = 0$.

В результаті, для $g_{ac}^{(hs)}(\sigma_{ac}^+)$ отримуємо

$$g_{ac}^{(hs)}(\sigma_{ac}^+) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} \left(k_{10} \eta_0 + \eta_a + \eta_c + \frac{1}{k_1} \eta_n \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^3} \left(k_{10} \eta_0 + \eta_a + \eta_c + \frac{1}{k_1} \eta_n \right)^2, \quad (4.26)$$

де ϕ_0 – геометрична пористість твердосферної матриці (3.5), $\eta = \sum_{i=a,c,n} \eta_i$, $\eta_i = \pi \rho_i \sigma_i^3/6$ – упаковка плинину ТС сорту i . У випадку моделі з гетероядерним катіоном $\sigma_a = \sigma_c = \sigma \neq \sigma_n$ і ми маємо:

$$\eta_a = \eta_c, \quad k_{10} = \sigma_0/\sigma, \quad k_1 = \sigma_n/\sigma.$$

Вираз для контактного значення парної функції розподілу $g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+)$ отримується подібно до того як це було зроблено, щоб отримати вираз (4.26). В результаті, для $g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+)$ отримуємо

$$g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} \left[k_{10} \eta_0 + \frac{2}{1 + k_1} (k_1 (\eta_a + \eta_c) + \eta_n) \right] + \frac{1}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^3} \left[k_{10} \eta_0 + \frac{2}{1 + k_1} (k_1 (\eta_a + \eta_c) + \eta_n) \right]^2, \quad (4.27)$$

де позначення такі ж як в (4.26).

Контактне значення парної функції розподілу між двома ТС, що утворюють ланцюговий катіон, $g_{nn}^{(hs)}(\sigma_{nn}^+)$, має вигляд:

$$g_{nn}^{(hs)}(\sigma_{nn}^+) = \frac{1}{\phi_0 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^2} (k_{10} \eta_0 + k_1 (\eta_a + \eta_c) + \eta_n) + \frac{1}{2} \frac{1}{(\phi_0 - \eta)^3} (k_{10} \eta_0 + k_1 (\eta_a + \eta_c) + \eta_n)^2, \quad (4.28)$$

Для моделі ланцюгового катіона з мономерами однакового діаметру $k_1 = 1$ і формули (4.26)-(4.28) спрощуються.

4.1. Термодинамічні властивості

Використовуючи результати, отримані в [65, 66, 68] для надлишкової внутрішньої енергії ΔE нашої моделі (див. р-ня (4.17)–(4.20)), знаходимо

$$\beta \frac{\Delta E}{V} = \frac{\beta e^2 \rho}{\varepsilon \sigma} \left[\left(\sum_{\alpha=0}^B X_c^\alpha - 1 \right) - \left(\sum_{\alpha=0}^B X_a^\alpha + 1 \right) \right]. \quad (4.29)$$

У вирази (4.25) і (4.29) входять величини X_i^α , які, в свою чергу, містять параметр Γ .

Вільну енергію іонної підсистеми $\beta \Delta f$ представляємо у вигляді суми двох доданків, а саме, внеску від зв'язування частинок або так званого закону діючих мас (MAL) і внеску від електростатичних взаємодій:

$$\beta \Delta f = \beta \Delta f^{(MAL)} + \beta \Delta f^{(el)}, \quad (4.30)$$

де

$$\beta f^{(MAL)} = \rho \left(\ln x - \frac{1}{2}x + \frac{1}{2} \right) - \rho \sum_{i=2}^{m-1} \ln \left[g_{i,i+1}^{(hs)}(\sigma_{i,i+1}^+) \right]. \quad (4.31)$$

Тут x – фракція вільних аніонів (чи катіонів). $g_{i,i+1}^{(hs)}(\sigma_{i,i+1}^+)$ – це контактні значення парних функцій розподілу між мономерами в ланцюговому катіоні (див. р-ня (4.27)–(4.28)). У випадку моделі з катіоном, що має форму гетероядерного димера, другий доданок в (4.31) має вигляд $\rho \ln \left[g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+) \right]$, де $g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+)$ – це контактне значення парної функції розподілу ТС, які утворюють димер, в присутності нерухомих частинок матриці (р-ня (4.27)).

Відповідно до ідей роботи [71] і в дусі ТТЗ Вертгайма [54–57] ми припускаємо різні наближення для різних членів у виразі для вільної енергії Гельмгольца (4.30), а саме, ми обчислюємо внесок від електростатичної взаємодії $\beta \Delta f^{(el)}$, використовуючи параметр Γ (4.1) в границі повної дисоціації

$$K_{ass}^{(0)} = 0, \quad t = 0.$$

В цьому підході ефекти, пов'язані з іонним екрануванням враховуються точно, тоді як ефектами іонної асоціації нехтується. В результаті, $\beta \Delta f^{(el)}$ представляється у вигляді:

$$\beta \Delta f^{(el)} = \frac{\beta \Delta E^{(0)}}{V} + \frac{(\Gamma^{(0)})^3}{3\pi}. \quad (4.32)$$

Тут $\Gamma^{(0)} = \Gamma|_{K_{ass}^{(0)}=0}$ і $\Delta E^{(0)} = \Delta E|_{K_{ass}^{(0)}=0}$. Відповідно, рівняння для $\Gamma^{(0)}$ отримується з рівняння для Γ , якщо в ньому покласти $t = 0$. Слід зауважити, що $\Gamma^{(0)}$ містить внесок, пов'язаний з присутністю нейтрального кінця в катіоні, і не зводиться до параметра екранування Γ в теорії ССН.

Для $\beta \Delta E^{(0)}$ маємо:

$$\beta \frac{\Delta E^{(0)}}{V} = \frac{\beta e^2 \rho}{\varepsilon \sigma} (\bar{X}_c^0 + \bar{X}_c^B - \bar{X}_a^0 - 2). \quad (4.33)$$

(В додатку представлені явні вирази для \bar{X}_a^0 , \bar{X}_c^0 і \bar{X}_c^B для моделі іонної рідини з катіоном у формі гетероядерного димера.)

Тиск і хімічні потенціали іонної підсистеми можна отримати, використовуючи стандартні термодинамічні співвідношення, а саме:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad \rho(\beta \mu_a + \beta \mu_c) = \beta f + \beta P, \quad F = fV. \quad (4.34)$$

Термодинамічні функції в границі повної асоціації. Розглянемо границю повної асоціації [71–73], коли аніони і катіони димеризуються. У цій границі $K_{ass}^{(0)} \rightarrow \infty$ і з рівняння (4.3) отримується

$$t = \frac{1}{2\rho\sigma}. \quad (4.35)$$

Враховуючи це припущення, для $\beta \Delta f^{(MAL)}$ отримуємо [68]:

$$\beta \Delta f^{(MAL)}|_{K_{ass}^{(0)} \rightarrow \infty} = -\rho \left\{ \ln \rho - 1 + \ln \left[g_{ac}^{(hs)}(\sigma_{ac}^+) \right] + \ln \left[g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+) \right] + \sum_{i=4}^{m-1} \ln \left[g_{i,i+1}^{(hs)}(\sigma_{i,i+1}^+) \right] + \beta U_{ac}^{(C)}(\sigma_{ac}) + G_{00}^{(\infty)}(\sigma_{ac}^+) \right\}, \quad (4.36)$$

де $G_{00}^{(\infty)}(\sigma_{ac}^+) = G_{00}(\sigma_{ac}^+)|_{K_{ass}^{(0)} \rightarrow \infty}$. Для $G_{00}^{(\infty)}(\sigma_{ac}^+)$ знаходимо:

$$G_{00}^{(\infty)}(\sigma_{ac}^+) = \frac{1}{T^*} \frac{(1 - (\eta^{B(\infty)} \sigma_{ac})^2)}{(1 + \sigma_{ac} \Gamma^{(\infty)})^2}, \quad (4.37)$$

де ми ввели нові позначення:

$$\Gamma^{(\infty)} = \Gamma|_{K_{ass} \rightarrow \infty}, \quad \eta^{B(\infty)} = \Gamma|_{K_{ass} \rightarrow \infty}.$$

$\Gamma^{(\infty)}$ отримується з рівняння (4.1) при умові (4.35). В такий же спосіб отримуємо вираз для $\eta^{B(\infty)}$.

Вираз для тиску повної моделі матриця/іонна рідина в границі повної асоціації можна представити у вигляді:

$$\beta P = \rho + \beta P^{(ref)} + \beta \Delta P^{(MAL)} + \beta \Delta P^{(el)}, \quad (4.38)$$

де $\beta P^{(ref)}$ дається рівняннями (3.11)–(3.13) і (3.4)–(3.8). Для $\beta P^{(MAL)}$, використовуючи перше співвідношення в (4.34), з рівняння (4.36) отримуємо

$$\beta \Delta P^{(MAL)} = -\rho^2 \left[\frac{\partial \ln[g_{ac}^{(hs)}(\sigma_{ac}^+)]}{\partial \rho} + \frac{\partial \ln[g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+)]}{\partial \rho} + \sum_{i=4}^{m-1} \frac{\partial \ln[g_{i,i+1}^{(hs)}(\sigma_{i,i+1}^+)]}{\partial \rho} + \frac{\partial G_{00}^{(\infty)}(\sigma_{ac}^+)}{\partial \rho} \right], \quad (4.39)$$

де $g_{ac}^{(hs)}(\sigma_{ac}^+)$, $g_{cn}^{(hs)}(\sigma_{cn}^+)$ і $G_{00}^{(\infty)}(\sigma_{ac}^+)$ даються, відповідно, в (4.26), (4.27) і (4.37).

Щоб отримати $\beta \Delta P^{(el)}$ ми використовуємо вираз для електростатичного внеску вільної енергії (4.32) в наближенні повної дисоціації з врахуванням (4.33). В результаті,

$$\frac{\beta \Delta P^{(el)}}{\rho} = -\frac{(\Gamma^{(0)})^3}{3\pi\rho} - \frac{2\beta e^2}{\pi\epsilon\rho} (\eta_0^B)^2. \quad (4.40)$$

Подібно до тиску, ми представляємо хімічний потенціал $\beta\mu = (\beta\mu_a + \beta\mu_c)$ у вигляді:

$$\beta\mu = \ln \rho + \beta\mu^{(ref)} + \beta\Delta\mu^{(MAL)} + \beta\Delta\mu^{(el)}, \quad (4.41)$$

де $\beta\mu^{(ref)}$ дається в (3.14)–(3.15), а вирази для $\beta\Delta\mu^{(MAL)}$ і $\beta\Delta\mu^{(el)}$ отримуються відповідно до термодинамічного співвідношення (4.34). В результаті для $\beta\Delta\mu^{(MAL)}$ отримуємо:

$$\beta\Delta\mu^{(MAL)} = \frac{\beta\Delta f^{(MAL)}}{\rho} + \frac{\beta\Delta P^{(MAL)}}{\rho}, \quad (4.42)$$

де $\beta\Delta f^{(MAL)}$ і $\beta\Delta P^{(MAL)}$ даються, відповідно, в (4.36) і (4.39). Внесок $\beta\Delta\mu^{(el)}$ має вигляд:

$$\beta\Delta\mu^{(el)} = \beta \frac{\Delta E^{(0)}}{V\rho} - \frac{2\beta e^2}{\pi\epsilon\rho} (\eta_0^B)^2. \quad (4.43)$$

Отримані вирази для тиску (4.39)–(4.40) і хімічного потенціалу (4.42)–(4.43) іонної підсистеми і відповідні вирази для тиску (3.11) і хімічного потенціалу (3.14) СВ, будуть використані для обчислення фазових діаграм моделі ІІ, що знаходиться у неупорядкованому пористому середовищі, сформованому нерухомими ТС.

5. Фазові діаграми газ-рідина моделей іонної рідини у неупорядкованому пористому середовищі

Використовуючи теорію, запропоновану вище, ми розрахували фазові діаграми газ-рідина модельної ІІ у матриці при різних параметрах системи у наближенні повної асоціації іонів. Розрахунок фазових діаграм здійснювався, використовуючи розв'язок системи рівнянь на умови фазового співіснування, а саме

$$\mu(\rho^{(g)}, T) = \mu(\rho^{(l)}, T), \quad (5.1)$$

$$P(\rho^{(g)}, T) = P(\rho^{(l)}, T), \quad (5.2)$$

де $\rho^{(g)}$ і $\rho^{(l)}$ – густини, відповідно, газової та рідинної фаз. Ми розглянули фазову поведінку для двох моделей, описаних в попередньому розділі, що відрізняються формою катіона (див. ф-ли (4.5)–(4.15) і (4.17)–(4.24)).

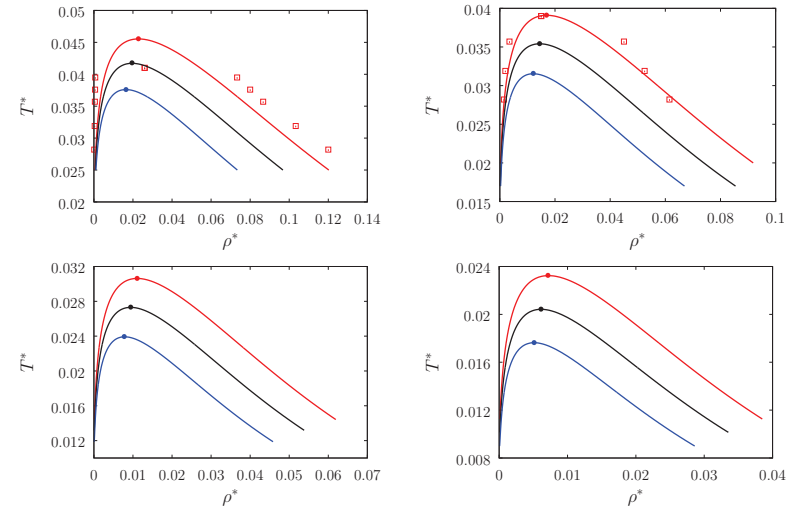


Рис. 1. Фазова діаграма газ-рідина примітивної моделі ІІ з довжиною катіонного ланцюга: (а) $m_c = 2$, (б) $m_c = 3$, (с) $m_c = 5$, (д) $m_c = 8$, адсорбованої у пористе середовище з пористістю $\phi_0 = 1.0$ (червоні лінії і квадрати), $\phi_0 = 0.925$ (чорні лінії), $\phi_0 = 0.85$ (сині лінії). Тут лінії представляють теоретичні результати, а символи – це результати комп'ютерного моделювання [68]. Позначення: $T^* = k_B T \epsilon \sigma / e^2$ і $\rho^* = \rho \sigma^3$.

Спершу ми представляємо результати для моделі з ланцюговими катіонами, що утворені з мономерів однакового розміру. Результати отримані для чотирьох значень довжини катіонного ланцюга $m_c = m - 1 = 2, 3, 5, 8$ і трьох значень пористості середовища $\phi_0 = 1.0, 0.925, 0.85$, де $\phi_0 = 1 - \eta_0$, $\eta_0 = \pi\rho_0\sigma_0^3/6$, ρ_0 і σ_0 густина та діаметр матричних частинок. У наших розрахунках ми фіксуємо діаметр матричних частинок $\sigma_0 = 1.5$ і досліджуємо вплив пористого середовища на фазову поведінку моделей з різними довжинами катіонного ланцюга. Відповідні фазові діаграми газ-рідина представлені на Рис. 1. На цьому малюнку, крім теоретичних результатів, показано результати, отримані за допомогою комп'ютерного моделювання для моделей з $m_c = 2$ і $m_c = 3$ [68]. Як видно з малюнка, при відсутності пористого середовища, для коротких довжин катіонних ланцюгів теорія якісно добре відтворює поведінку фазової діаграми, розрахованої за допомогою методу Монте Карло (Рис. 1а, 1б). Таким чином, можна сподіватися, що і при наявності пористого середовища та довших катіонних ланцюгів наші результати є задовільними. Згідно отриманих теоретичних результатів, наявність пористого середовища приводить до зменшення критичної температури та критичної густини, тобто область фазового співіснування зсувається в сторону менших температур та менших густин зі зменшенням пористості (Рис. 2). Одночасно, область співіснування звужується. Така поведінка є характерною для плиннів, адсорбованих у твердосферну

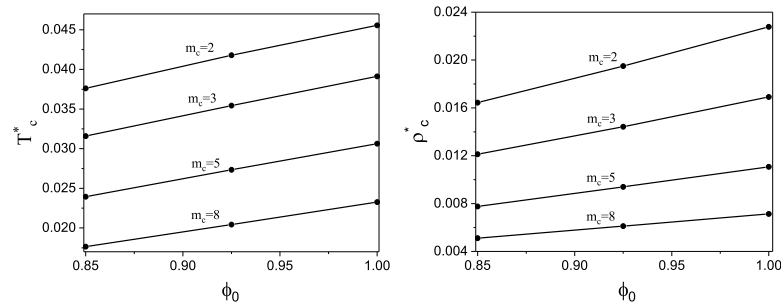


Рис. 2. Залежність критичної температури (ліворуч) і критичної густини (праворуч) від пористості ϕ_0 для примітивної моделі ІІ, адсорбованої у пористе середовище, при різних значеннях довжини катіонного ланцюга: $m_c = 2, 3, 5, 8$ (зверху вниз). Позначення такі ж як на Рис. 1.

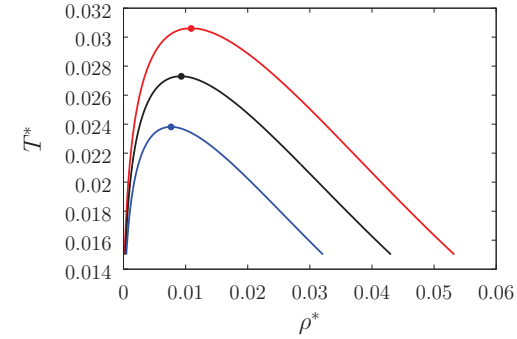


Рис. 3. Фазова діаграма газ-рідина примітивної моделі ІІ з катіоном у вигляді гетероядерного димера ($m_c = 2$) з $\sigma_n = 2\sigma$, адсорбованої у пористе середовище з пористістю $\phi_0 = 1.0$ (червоні лінії), $\phi_0 = 0.95$ (чорні лінії), $\phi_0 = 0.9$ (сині лінії). Позначення: $T^* = k_B T \varepsilon \sigma / e^2$ і $\rho^* = \rho \sigma^3$.

матрицю при відсутності притягання між частинками плинину та частинками матриці. Подібний ефект також має збільшення довжини катіонного ланцюга при відсутності пористого середовища, що відповідає випадку $\phi_0 = 1.0$. Присутність матриці значно посилює цей ефект (див. Рис. 2).

Ми також розглянули модель ІІ з катіоном у вигляді гетероядерного димера ($m_c = 2$), коли діаметр незарядженого мономера σ_n вдвічі більший, ніж діаметр зарядженого мономера: $\sigma_n = 2\sigma$. Результати отримані для трьох значень пористості невпорядкованої матриці $\phi_0 = 1.0, 0.95, 0.9$ і для фіксованого діаметра матричних частинок $\sigma_0 = 1.5$. Відповідні фазові діаграми представлені на Рис. 3. Як було показано в [68] для примітивної моделі ІІ при відсутності пористого середовища (в об'ємі), збільшення діаметру незарядженого мономера по відношенню до зарядженого приводить до зменшення як критичної температури, так і критичної густини. Отримані нами результати для примітивної моделі ІІ з гетероядерним димером з $\sigma_n = 2\sigma$ у невпорядкованій матриці передбачають, що зменшення пористості ϕ_0 веде до подальшого зменшення критичних параметрів моделі.

6. Висновки

Ми запропонували модель іонної ПЛ в неупорядкованому пористому середовищі, що представляється як електронейтральна бінарна суміш негативно заряджених ТС і ланцюгових катіонів, утворених тангенційно з'єднаними ТС із зарядом на одній з них, які, в свою чергу, знаходяться в матриці, сформованій неупорядковано розташованими нерухомими ТС. Для опису термодинамічних властивостей цієї моделі ми розробили теоретичний підхід, який поєднує асоціативне середньо-сферичне наближення (АССН), теорію масштабної частинки (ТМЧ) із термодинамічною теорією збурень (ТТЗ) Вертгайма. В рамках цього підходу отримано аналітичні вирази для вільної енергії Гельмгольца, тиску та хімічних потенціалів іонів, які містять внески від СВ, що в загальному випадку представлена багатокомпонентним полиномом ТС різного розміру, який знаходиться в матриці ТС, та іонної підсистеми, представленої аніонами сферичної форми і ланцюговими катіонами. Важливо зазначити, що внесок іонної підсистеми у термодинаміку повної системи залежить від контактних значень парних функцій розподілу СВ, зокрема, від контактних значень парних функцій розподілу між ТС, що належать аніону і катіону і від контактних значень парної функції розподілу між ТС, що належать лише катіону, всі контактні значення у присутності матриці неупорядкованих ТС. Для цих контактних значень отримано явні вирази. Детально розглянуто випадок повної асоціації іонів. В цьому випадку, розв'язок багатогустинного рівняння ОЦ, доповненого АССН, зводиться до розв'язку лише одного нелінійного алгебраїчно-го рівняння для параметра екранування Блюма.

Отримані аналітичні вирази для тиску і хімічних потенціалів використані для обчислення фазових діаграм газ-рідина моделей ПЛ у неупорядкованому пористому середовищі з різною пористістю в наближенні повної асоціації іонів. Результати отримані для моделі з катіонним ланцюгом з мономерами однакового діаметру і для моделі з катіоном, представленим гетероядерним димером. У першому випадку розглянуто моделі з різною довжиною катіонного ланцюга $m_c = 2, 3, 5, 8$, а в другому – випадок, коли діаметр незарядженого мономера вдвічі більший від діаметра зарядженого мономера. Отримані результати показують, що зменшення пористості приводить до зменшення критичної температури і критичної густини для всіх розглянутих моделей.

Підсумовуючи, збільшення σ_n та/або m_c зменшує кількість конфігурацій в яких, аніон і заряджений мономер катіону знаходяться

на контакті. Ця особливість моделі знижує її здатність утворювати кластери і приводить до зменшення як критичної температури, так і критичної густини. Присутність неупорядкованої матриці посилює ці тенденції.

Подяки

О.В.П. вдячна за фінансову підтримку за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та інновацій “Горизонт 2020” (Договір № РН/16-2023). Також, Ю.В.К. дякує за фінансову підтримку Національного фонду досліджень України (проєкт № 2020.02.0317).

А. Рівняння для моделі іонної рідини з катіоном у формі гетероядерного димера

Рівняння для Γ (4.1) у випадку моделі іонної рідини з катіоном у формі гетероядерного димера можна переписати у вигляді:

$$\begin{aligned} \sigma^2 \Gamma^2 &= \frac{\pi}{T^*} \rho^* \left\{ 2\Gamma_\sigma^2 (1 - R\Gamma_\sigma) - \bar{\eta}^B \frac{2k_1^2}{1+k_1} \Gamma_\sigma \Gamma_{\sigma_n} \right. \\ &\times [k_1 \Gamma_{\sigma_n} (1 - R\Gamma_\sigma/2) + \Gamma_\sigma (1 - R\Gamma_\sigma)] + (\bar{\eta}^B)^2 \left[\frac{2k_1^2}{1+k_1} \Gamma_\sigma^2 \Gamma_{\sigma_n} \right. \\ &\times (1 + k_1 R\Gamma_{\sigma_n}/2) + 2\Gamma_\sigma^2 (1 + R\Gamma_\sigma) + k_1^4 \Gamma_{\sigma_n}^2 + \frac{2k_1^2}{1+k_1} \Gamma_\sigma \Gamma_{\sigma_n} \\ &\left. \left. \times (k_1 \Gamma_{\sigma_n} + R\Gamma_\sigma^2) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

де

$$T^* = k_B T \varepsilon \sigma / e^2, \quad \rho^* = \rho \sigma^3$$

і параметри R і $\bar{\eta}^B = \eta^B \sigma^2$ мають вигляд:

$$R = 2\rho t \sigma, \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \bar{\eta}^B &= \frac{\pi \rho^* k_1^2}{2} \Gamma_\sigma \Gamma_{\sigma_n} (2 - R\Gamma_{\sigma_n}) \{ 2\Delta (1 + k_1) + \pi \rho^* [\Gamma_\sigma (2 + R\Gamma_\sigma) \\ &\times (1 + k_1 (1 + k_1 \Gamma_{\sigma_n})) + k_1^3 (1 + k_1) \Gamma_{\sigma_n}] \}^{-1}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

В нових позначеннях Γ_{σ_n} і Δ переписуться як

$$\Gamma_{\sigma_n} = \frac{1}{1 + k_1 \sigma \Gamma}, \quad \Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \rho^* (2 + k_1^3). \quad (6.4)$$

Вирази для \bar{X}_a^0 , \bar{X}_c^0 і \bar{X}_c^B , які входять у рівняння (4.33) для $\Delta E^{(0)}$ мають вигляд:

$$\bar{X}_a^0 = -\Gamma_\sigma^{(0)}(1 + \bar{\eta}_0^B), \quad \bar{X}_c^0 = \Gamma_\sigma^{(0)}(1 - \bar{\eta}_0^B), \quad \bar{X}_c^B = \frac{k_1^2}{1 + k_1} \bar{\eta}_0^B \Gamma_\sigma^{(0)} \Gamma_{\sigma_n}^{(0)}, \quad (6.5)$$

$$\bar{\eta}_0^B = \frac{\pi \rho^* \Gamma_\sigma^{(0)} \Gamma_{\sigma_n}^{(0)} k_1^2}{2\Delta(1 + k_1) + \pi \rho^* \left[(1 + k_1)(2\Gamma_\sigma^{(0)} + k_1^3 \Gamma_{\sigma_n}^{(0)}) + 2k_1^2 \Gamma_\sigma^{(0)} \Gamma_{\sigma_n}^{(0)} \right]}, \quad (6.6)$$

Література

- Hayes R., Warr G. G., Atkin R., Chem. Rev., 2015, **115**, No. 13, 6357–6426, doi:10.1021/cr500411q.
- Buzzeo M. C., Evans R. G., Compton R. G., ChemPhysChem, 2004, **5**, No. 8, 1106–1120, doi:10.1002/cphc.200301017.
- Silvester D. S., Compton R. G., Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2006, **220**, No. 10, 1247–1274, doi:10.1524/zpch.2006.220.10.1247.
- Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., Science, 2015, **350**, No. 6263, 938–943, doi:10.1126/science.aab1595.
- Correia D. M., Fernandes L. C., Martins P. M., García-Astrain C., Costa C. M., Reguera J., Lanceros-Méndez S., Adv. Funct. Mater., 2020, **30**, No. 24, 1909736, doi:10.1002/adfm.201909736.
- Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P., Chem. Rev., 2017, **117**, No. 10, 7132–7189, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00562.
- Singh M. P., Singh R. K., Chandra S., Prog. Mater. Sci., 2014, **64**, 73–120, doi:10.1016/j.pmatsci.2014.03.001.
- Waisman E., Lebowitz J. L., J. Chem. Phys., 1972, **56**, No. 6, 3086–3093, doi:10.1063/1.1677644.
- Waisman E., Lebowitz J. L., J. Chem. Phys., 1972, **56**, No. 6, 3093–3099, doi:10.1063/1.1677645.
- Blum L., Mol. Phys., 1975, **30**, No. 5, 1529–1535, doi:10.1080/00268977500103051.
- Blum L., Høye J. S., J. Phys. Chem., 1977, **81**, No. 13, 1311–1316, doi:10.1021/j100528a019.
- Holovko M. F., Kalyuzhnyi Y. V., Mol. Phys., 1991, **73**, No. 5, 1145–1157, doi:10.1080/00268979100101831.
- Krienke H., Barthel J., Holovko M., Protsykevich I., Kalyuzhnyi Y., J. Mol. Liq., 2000, **87**, No. 2-3, 191–216, doi:10.1016/s0167-7322(00)00121-5.

- Holovko M., In: Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications, Vol. 206, Henderson D., Holovko M., Trokhymchuk A. (Eds.), Springer Netherlands, Dordrech, 45–81.
- Blum L., Bernard O., J. Stat. Phys., 1995, **79**, 569–583, doi:10.1007/bf02184871.
- Bernard O., Blum L., J. Chem. Phys., 1996, **104**, No. 12, 4746–4754, doi:10.1063/1.471168.
- Yukhnovski I. R., Holovko M. F., Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems, Naukova Dumka, Kyiv, 1980.
- Yukhnovskii I. R., Patsahan O. V., J. Stat. Phys., 1995, **81**, No. 3–4, 647–672, doi:10.1007/bf02179251.
- Caillol, Patsahan, Mryglod, Condens. Matter Phys., 2005, **8**, No. 4, 665, doi:10.5488/cmp.8.4.665.
- Stell G., J. Stat. Phys., 1995, **78**, No. 1–2, 197–238, doi:10.1007/bf02183346.
- Levin Y., Fisher M. E., Physica A, 1996, **225**, No. 2, 164–220, doi:10.1016/0378-4371(95)00336-3.
- Patsahan O. V., Condens. Matter Phys., 2004, **7**, No. 1(37), 35–52, doi:10.5488/CMP.7.1.35.
- Caillol J.-M., Mol. Phys., 2005, **103**, No. 9, 1271–1283, doi:10.1080/00268970412331332105.
- Vorontsov-Velyaminov P. N., Elyashevich A. M., Morgenshtern L. A., Chasovskikh V. P., High Temp., 1970, **8**, No. 2, 261–268.
- Caillol J.-M., Levesque D., Weis J.-J., J. Chem. Phys., 2002, **116**, No. 24, 10794–10800, doi:10.1063/1.1480009.
- Hynninen A.-P., Panagiotopoulos A. Z., Mol. Phys., 2008, **106**, No. 16–18, 2039–2051, doi:10.1080/00268970802112160.
- Camp P., Daub C., Patey G., In: Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications, Vol. 206, Henderson D., Holovko M., Trokhymchuk A. (Eds.), Springer, Dordrecht, Netherlands, 181–197.
- Patsahan O., Mryglod I., In: Order, Disorder and Criticality, Vol. 3, Holovatch Y. (Ed.), World Scientific, Singapore, 47–92.
- Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 1995, **99**, No. 35, 13070–13077, doi:10.1021/j100035a006.
- Weingärtner H., Schröer W., In: Advances in Chemical Physics, Vol. 116, Prigogine I., Rice S. A. (Eds.), John Wiley & Sons, Inc, 1–66.
- Schröer W., In: Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications, Vol. 206, Henderson D., Holovko M., Trokhymchuk A. (Eds.), Springer, Dordrecht, Netherlands, 143–180.
- Malvaldi M., Chiappe C., J. Phys.: Condens. Matter, 2007, **20**, No. 3,

- 035108, doi:10.1088/0953-8984/20/03/035108.
33. Spohr H. V., Patey G. N., *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, No. 10, doi:10.1063/1.3078381.
 34. Martín-Betancourt M., Romero-Enrique J. M., Rull L. F., *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, No. 27, 9046–9049, doi:10.1021/jp903709k.
 35. Fedorov M., Georgi N., Kornyshev A., *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, No. 2, 296–299, doi:10.1016/j.elecom.2009.12.019.
 36. Wu J., Jiang T., en Jiang D., Jin Z., Henderson D., *Soft Matter*, 2011, **7**, No. 23, 11222, doi:10.1039/c1sm06089a.
 37. Ganzenmüller, Camp, *Condens. Matter Phys.*, 2011, **14**, No. 3, 33602, doi:10.5488/cmp.14.33602.
 38. Lindenberg E. K., Patey G. N., *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, No. 10, doi:10.1063/1.4867275.
 39. Lindenberg E. K., Patey G. N., *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, No. 2, doi:10.1063/1.4923344.
 40. Silvestre-Alcantara, Bhuiyan, Lamperski, Kaja, Henderson, *Condens. Matter Phys.*, 2016, **19**, No. 1, 13603, doi:10.5488/cmp.19.13603.
 41. Lu H., Li B., Nordholm S., Woodward C. E., Forsman J., *J. Chem. Phys.*, 2016, **145**, No. 23, doi:10.1063/1.4972214.
 42. Madden W. G., Glandt E. D., *J. Stat. Phys.*, 1988, **51**, No. 3-4, 537–558, doi:10.1007/bf01028471.
 43. Holovko M., Dong W., *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, No. 18, 6360–6365, doi:10.1021/jp809706n.
 44. Patsahan T., Holovko M., Dong W., *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, No. 7, 074503: 1–11, doi:10.1063/1.3532546.
 45. Holovko M., Patsahan T., Dong W., *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, No. 1, 115–133, doi:10.1351/pac-con-12-05-06.
 46. Holovko M. F., Patsahan T., Dong W., *Condens. Matter Phys.*, 2012, **15**, No. 2, 23607: 1–13, doi:10.5488/cmp.15.23607.
 47. Holovko M., Patsahan T., Dong W., *Condens. Matter Phys.*, 2017, **20**, No. 3, 33602: 1–14, doi:10.5488/cmp.20.33602.
 48. Holovko M. F., Patsahan O., Patsahan T., *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, **28**, No. 24, 414003, doi:10.1088/0953-8984/28/41/414003.
 49. Holovko M., Patsahan T., Patsahan O., *J. Mol. Liq.*, 2017, **228**, 215–223, doi:10.1016/j.molliq.2016.10.045.
 50. Chen W., Zhao S. L., Holovko M., Chen X. S., Dong W., *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, No. 24, 5491–5504, doi:10.1021/acs.jpcc.6b02957.
 51. Holovko M. F., Patsahan T. M., Patsahan O. V., *J. Mol. Liq.*, 2017,

- 235**, 53–59, doi:10.1016/j.molliq.2016.11.030.
52. Patsahan O. V., Patsahan T. M., Holovko M. F., *Phys. Rev. E*, 2018, **97**, No. 2, 022109, doi:10.1103/physreve.97.022109.
 53. Patsahan O., Patsahan T., Holovko M., *J. Mol. Liq.*, 2018, **270**, 97–105, doi:10.1016/j.molliq.2017.12.033.
 54. Wertheim M. S., *J. Stat. Phys.*, 1984, **35**, No. 1-2, 19–34, doi:10.1007/bf01017362.
 55. Wertheim M. S., *J. Stat. Phys.*, 1984, **35**, No. 1-2, 35–47, doi:10.1007/bf01017363.
 56. Wertheim M. S., *J. Stat. Phys.*, 1986, **42**, No. 3-4, 459–476, doi:10.1007/bf01127721.
 57. Wertheim M. S., *J. Stat. Phys.*, 1986, **42**, No. 3-4, 477–492, doi:10.1007/bf01127722.
 58. Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L., *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, No. 2, 369–380, doi:10.1063/1.1730361.
 59. Reiss H., Frisch H. L., Helfand E., Lebowitz J. L., *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, No. 1, 119–124, doi:10.1063/1.1700883.
 60. Lebowitz J. L., Helfand E., Praestgaard E., *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 3, 774–779, doi:10.1063/1.1696842.
 61. Boublík T., *Mol. Phys.*, 1974, **27**, No. 5, 1415–1427, doi:10.1080/00268977400101191.
 62. Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T., In: *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Vol. 171, Bulavin L., Lebovka N. (Eds.), Springer International Publishing, Heidelberg, 3–30.
 63. Hvozď M., Patsahan O., Patsahan T., Holovko M., *J. Mol. Liq.*, 2022, **346**, 117888, doi:10.1016/j.molliq.2021.117888.
 64. Boublík T., *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, No. 9, 4084, doi:10.1063/1.431882.
 65. Protsykevych I., Kalyuzhnyi Y., Holovko M., Blum L., *J. Mol. Liq.*, 1997, **73-74**, 1–20, doi:10.1016/s0167-7322(97)00053-6.
 66. Kalyuzhnyi Y. V., Cummings P. T., *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, No. 1, 540–551, doi:10.1063/1.1376426.
 67. Bernard O., Blum L., *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, No. 16, 7227–7237, doi:10.1063/1.481287.
 68. Kalyuzhnyi Y., Reščič J., Holovko M., Cummings P., *J. Mol. Liq.*, 2018, **270**, 7–13, doi:10.1016/j.molliq.2018.01.109.
 69. Kalyuzhnyi Y. V., Holovko M., Patsahan T., Cummings P. T., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 4260–4264, doi:10.1021/jz502135f.
 70. Holovko M. F., Korvatska M. Y., *Condens. Matter Phys.*, 2020, **23**, No. 2, 23605, doi:10.5488/cmp.23.23605.
 71. Jiang J., Blum L., Bernard O., Prausnitz J. M., Sandler S. I., *J.*

- Chem. Phys., 2002, **116**, No. 18, 7977–7982, doi:10.1063/1.1468638.
72. Kalyuzhnyi Y., Mol. Phys., 1998, **94**, No. 4, 735–742, doi:10.1080/00268979809482366.
73. Kalyuzhnyi Y. V., Holovko M. F., Vlady V., J. Stat. Phys., 2000, **100**, No. 1/2, 243–265, doi:10.1023/a:1018699914319.
-

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; "Referatyvnyj 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. Vlady, *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>