

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ
ім. І.Р. ЮХНОВСЬКОГО

ICMP-26-02U

Н.Б. Кукаркін, Т.М. Пацаган

РАДІАЛЬНІ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ДЛЯ НЕЦЕНТРАЛЬНИХ
ВЗАЄМОДІЙ У СУМІШАХ МОНОМЕРІВ ІЗ КОРОТКИМИ
ЛАНЦЮГОВИМИ І СФЕРОЦИЛІНДРИЧНИМИ
ЧАСТИНКАМИ

УДК: 538.9; 539.2; 004.9.

PACS: 05.20.Jj, 61.20.Ja, 61.20.Gy, 61.43.Gt, 05.10.Ln

Радіальні функції розподілу для нецентральних взаємодій у сумішах сферичних мономерів із короткими ланцюговими та сфероциліндричними частинками

Н.Б. Кукаркін, Т.М. Пацаган

Анотація. Досліджено структурні властивості модельних плиннів, частинки яких мають складну форму. Вивчаються еквімолярні бінарні суміші, одна із компонент яких є димери твердих сфер, тримери (гнучкі або жорсткі), короткі ланцюги твердих спаяних сфер або тверді сфероциліндри, а друга компонента – окремі тверді сферичні мономері. Дослідження проведено в об'ємній фазі та у неупорядкованої твердосферній матриці. Основну увагу приділено радіальним функціям розподілу та контактним значенням між сферичними мономерами і певними вузлами на частинках, що відповідають вузлам нецентральної взаємодії. За допомогою комп'ютерного моделювання Монте-Карло проаналізовано вплив форми частинок, їхньої будови та розташування центрів взаємодії.

Radial distribution functions for off-center interactions in mixtures of spherical monomers with short-chain and spherocylindrical particles

N. Kukarkin, T. Patsahan

Abstract. The structural properties of model fluids composed of particles with complex shapes are investigated. Equimolar binary mixtures are considered, in which one component consists of dimers of hard spheres, trimers (flexible or rigid), short chains of fused hard spheres, or hard spherocylinders, while the second component consists of individual hard spherical monomers. The study is carried out both in the bulk phase and in a disordered hard sphere matrix. The main attention is paid to radial distribution functions and contact values between spherical monomers and selected sites of the particles corresponding to off-center interactions. Using the Monte Carlo simulation, the effects of particle shape, particle architecture and the location of interaction sites are analyzed.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського НАН України доступні на WWW-сервері інституту за адресою <https://icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Yuhnovskii Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are available from Institute's WWW server (<https://icmp.lviv.ua/en>)

Назар Борисович Кукаркін
Тарас Миколайович Пацаган

РАДІАЛЬНІ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ДЛЯ НЕЦЕНТРАЛЬНИХ ВЗАЄМОДІЙ
У СУМІШАХ СФЕРИЧНИХ МОНОМЕРІВ ІЗ КОРОТКИМИ
ЛАНЦЮГОВИМИ ТА СФЕРОЦИЛІНДРИЧНИМИ ЧАСТИНКАМИ

Роботу отримано 15 червня 2026 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС ім. І.Р. Юхновського
НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС ім. І.Р. Юхновського НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Властивості плинів твердих частинок насамперед визначаються геометрією частинок та обмеженнями пакування, що виникають унаслідок їхньої непроникності. В об'ємній фазі структура таких систем формується під впливом виключеного об'єму та залежить від форми, розмірів і концентрації частинок. Просторове обмеження створює додаткові геометричні чинники, оскільки зменшує доступний для частинок об'єм і змінює умови їх локального пакування. Особливий інтерес у цьому контексті становлять плини у неупорядкованих пористих середовищах, де просторові обмеження мають складну неоднорідну структуру.

Моделі плинів твердих частинок у неупорядкованих пористих твердосферних матрицях дають змогу відокремити суто геометричні та ентропійні ефекти від енергетичних взаємодій. У найпростішому випадку матрицю розглядають як нерухому (заморожену) конфігурацію сферичних перешкод, тоді як частинки плину залишаються рухомими й утворюють рівноважну підсистему. Така модель була запропонована в роботі [1], у якій розглядалася статистична механіка плину в матриці неупорядкованого пористого середовища. Надалі цей підхід став основою для розвитку теорії в рамках так званих реплічних рівнянь Орнштейна-Церніке, методу функціоналу густини для класичних рідин (cDFT) та теорії масштабною частинки (SPT). Остання зазнала значного розвитку впродовж останнього часу та використовується для опису системи відліку для опису складних молекулярних плинів в матриці. Для сферичних твердих частинок у пористих середовищах вже сформовано досить широку теоретичну базу. Зокрема, у роботах [2,3] було розвинуто теорію для опису плину твердих сфер у матриці твердих сфер та твердих сфер, що перетинаються. Важливою особливістю цих підходів є розрізнення геометричної пористості матриці, пористості пробної частинки та максимальної адсорбційної ємності матриці. Остання величина стає суттєвою при високих густинах плину або низьких пористостях матриці, коли доступний об'єм уже не може бути описаний лише геометричною пористістю [4]. Ці результати стали методологічною основою для подальших узагальнень на частинки складнішої форми.

Перехід від сферичних до несферичних частинок суттєво ускладнює задачу. Для твердих стержнів, сфероциліндрів, інших твердих опуклих тіл або ж ланцюгових частинок важливими стають не лише виключений об'єм, упаковка та хімічний потенціал, але й орієнтаційні ступені вільності. Пориста матриця може впливати на орієнтацій-

ні кореляції, локальне впорядкування, ефективну форму доступного простору та анізотропії трансляційного й обертального руху частинок. Узагальнення теорії масштабної частинки на плин твердих опуклих тіл у неупорядкованих пористих середовищах було запропоновано в роботах [5, 6]. Окремим методологічно важливим випадком є одновимірний плин твердих стрижнів у неупорядкованій матриці, для якого було отримано аналітичні вирази для хімічного потенціалу і тиску та перевірено роль різних типів пористості [7].

Особливий інтерес становлять моделі, в яких несферична форма частинок поєднується з нецентральною взаємодією через локалізовані центри взаємодії. У таких системах взаємодія визначається не лише відстанню між геометричними центрами частинок, а й положенням функціональних центрів на поверхні частинки. Наприклад, у сфероциліндричній частинці асоціативний центр може бути зміщений уздовж головної осі до одного з її кінців. У цьому випадку центрально-симетричної радіальної функції розподілу вже недостатньо: необхідно розглядати орієнтаційно залежні парні функції розподілу або функції безпосередньо між центрами взаємодії, які враховують форму твеордої частинки, положення центрів взаємодії та відповідні стеричні обмеження на розміщення частинок.

Найбільш розвинутою тривимірною моделлю несферичних твердих частинок у пористій матриці є плин твердих сфероциліндрів. Для неї було побудовано розширення теорії масштабної частинки з поправками Карнагана-Старлінга та Парсонса-Лі, необхідними для покращення опису термодинаміки видовжених твердих частинок [6, 8]. Подібні дослідження проводилися також за допомогою методу функціоналу густини [9]. Хоча значна частина таких досліджень стосується ізотропно-нематичного переходу, важливим є те, що вони формують систему відліку для розвитку теорії збурень для різного роду несферичних частинок у пористому середовищі, в тому числі для коротких видовжених частинок, які не зазнають орієнтаційного впорядкування.

Подальші узагальнення включають суміші сферичних і несферичних частинок. Зокрема, було розвинуто розширення теорії масштабної частинки для бінарної суміші твердих сфер і твердих сфероциліндрів у неупорядкованому пористому середовищі [11]. Така система є цікавою не лише через можливість ізотропно-нематичного переходу, але й через розшарування фаз та вплив матриці на фазовий склад системи.

Не менш цікавими є моделі ланцюгових та непроникних частинок зі змінною формою у випадкових матрицях. У роботах [13, 14] дослі-

джувалися структура та динаміка коротких ланцюгових молекул і деформівних твердих частинок у неупорядкованих пористих матрицях методами молекулярної динаміки та Монте-Карло відповідно. Розширення теорії Енскога до самодифузії твердосферного плину у матриці неупорядкованих твердих сфер розглянуто в роботі [15]. Для несферичних частинок до трансляційної дифузії додається ще й обертальна, тому відповідні структурні та динамічні характеристики можуть бути значно чутливішими до розміру пор і форми перешкод.

Класичним прикладом несферичних частинок з нецентральною взаємодією є модель димеризованих твердих сфероциліндрів [16], де частинка є твердим сфероциліндром із термінальним центром зв'язування типу потенціалу квадратної ями, розміщеним в одному із напівсферичних торців. Показано, що навіть просте зміщення центра взаємодії до одного з кінців несферичної частинки може істотно змінити міжчастинкові кореляції та фазову поведінку. Ця ідея розвинена у роботі [17], де теорію масштабної частинки для димеризованих сфероциліндрів у пористому середовищі поєднано з асоціативною теорією рідин. Інший близький напрям — моделювання білкових або колоїдних частинок як ланцюгів спаяних твердих сфер із локалізованими асоціативними центрами взаємодії [18, 19]. Ці роботи демонструють, що поєднання складної форми частинки та локалізованих центрів асоціативної взаємодії є окремим фізичним чинником, який не зводиться до простої ефективної сферичної моделі.

Загальною теоретичною основою для опису асоціації через локалізовані центри взаємодії є термодинамічна теорія збурень Вертгайма [20, 21] та її розвиток у вигляді підходу SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [22, 23]. У цих теоріях внесок асоціації у вільну енергію визначається через інтеграли по об'єму зв'язування, до яких входить радіальна функція розподілу системи відліку. Для сферичних частинок такі інтеграли часто апроксимують через контактне значення радіальної функції розподілу твердих сфер. Для несферичних частинок зі зміщеними центрами взаємодії така апроксимація стає недостатньою, оскільки імовірність зв'язування залежить від форми частинки, її орієнтації, положення центрів взаємодії відносно геометричного центра та локальної структури середовища. Для побудови теорії збурень таких систем ключовим є структурний внесок системи відліку: для плину твердих сфероциліндрів потрібна орієнтаційно залежна радіальна функція розподілу, тоді як для ланцюгів твердих або сплавлених твердих сфер природними величинами стають функції розподілу між центрами взаємодії окремих сегментів різних молекул [24–27].

Важливий крок у поєднанні форми частинок, асоціації та пористого середовища зроблено в роботах, присвячених примітивним моделям іонних рідин у невідпорядкованих пористих матрицях. У роботі [28] розглянуто іонну рідину, обмежену невідпорядкованою матрицею нерухомих незаряджених частинок, де катіон моделювався як ланцюг дотичних твердих сфер із зарядом на крайньому сегменті. У роботі [29] досліджено фазову поведінку примітивних моделей іонних рідин кімнатної температури в пористій матриці з урахуванням форми катіона, іонної асоціації та невідпорядкованого середовища, а теоретичний опис поєднував розширену теорію масштабної частинки, теорію збурень Вертгайма та асоціативне середньо-сферичне наближення.

У цій роботі методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло досліджується вплив форми частинок на структурні властивості плинів твердих частинок в об'ємній фазі та у невідпорядкованій матриці пористого середовища. Спочатку встановлюється термодинамічна еквівалентність димерів і сфероциліндрів та перевіряються передбачення теорії масштабної частинки як в об'ємній фазі, так і в матриці. Потім проводиться порівняльний аналіз радіальних функцій розподілу та їхніх контактних значень для різних типів частинок, що дозволяє виявити вплив їх форми та гнучкості ланцюга на структурні властивості системи. В якості моделей плину розглядаються еквімолярні суміші частинок складної форми (сфероциліндри, димери, тримери або спаяні короткі ланцюги) та сферичних мономерів. Інтерес до таких моделей зумовлений можливістю їх використання як систем відліку у теорії асоціативних рідин при описі іонних рідин [28, 29], у яких катіони є складними органічними молекулами ланцюгової або видовженої форми, а аніони – простими атомарними іонами. Подібні системи відліку можуть бути використані також для опису зв'язування сфероподібних макромолекул із функціоналізованими ланцюгами, зокрема утворення полімерно-ферментних комплексів [30], де суттєву роль відіграє розташування асоціативних центрів уздовж ланцюга.

2. Модель

Модель побудована у вигляді суміші, яка складається з двох компонент: несферичних частинок певної форми та сферичних мономерів. В даному дослідженні припускається, що суміш є еквімолярною, тобто кількість частинок обидвох компонент є однаковою. Несферичною компонентою суміші можуть бути: димери, жорсткі та гнучкі

тримери, короткі спаяні ланцюги або сфероциліндри. У розділі 3 додатково розглядаються також однокомпонентні плини димерів та сфероциліндрів для демонстрації термодинамічної еквівалентності.

На рисунках 1 та 2 схематично зображено досліджувані моделі. Димери P1 і абсолютно жорсткі тримери P2 складаються з твердих сферичних сегментів діаметром σ , дотично з'єднаних у прямолінійний ланцюг; відстань між центрами сусідніх сегментів фіксована і дорівнює σ . Гнучкі тримери PF (flexible) також складаються з трьох твердих сферичних сегментів діаметром σ , однак кут між сегментами може довільно змінюватися за умови збереження зв'язності ланцюга та відсутності перекриття сегментів. Спаяні ланцюги складаються з твердих сферичних сегментів діаметром σ ; відстань між центрами сусідніх сегментів становить $\sigma/2$, усі міжсегментні відстані фіксовані, тому такі ланцюги не згинаються і є абсолютно жорсткими. Для них розглянуто два варіанти: відстань між центрами крайніх сегментів дорівнює σ (три сегменти, O1) або 2σ (п'ять сегментів, O2). Сфероциліндри – тверді опуклі частинки діаметром σ та довжиною L ; розглянуто три випадки, для яких відстань між центрами сферичних шапок сфероциліндрів становить $11/12\sigma$ (ST – truncated), σ (S1) або 2σ (S2). Сфероциліндри ST та S2 відрізняються від S1, зображеного на рисунку 1, тільки відстанню між торцями. Усі сегменти ланцюгів та сфероциліндри на рисунках 1 і 2 розглядаються як тверді частинки. Мономери M представлені окремими твердими сферами діаметром σ .

Надалі крайні сегменти ланцюгів і торці сфероциліндрів (див. рисунки 1 і 2) позначатимемо великими латинськими літерами A і C з нижнім індексом, що вказує на тип частинки; середні сегменти – літерою B з аналогічним індексом. Ланцюг O2 містить два додаткових сегменти, розташованих по обидва боки від центрального сегмента B_{O2}. Оскільки висновки для них аналогічні висновкам для середніх сегментів, вони не будуть розглядатися детально.

Матриця пористого середовища складається з твердих частинок сферичної форми діаметром $\sigma_0 = 2\sigma$. Частинки матриці розташовані випадковим чином у просторі без самоперетину і є нерухомими (замороженими), а вільний простір між ними формує пори, в яких рухаються частинки плину.

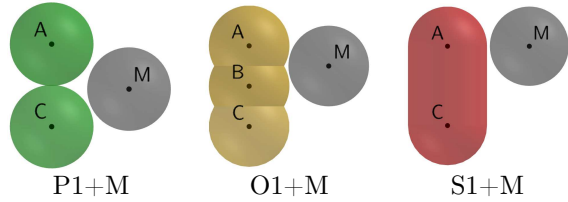


Рис. 1. Схематичне зображення досліджуваних моделей. Зліва направо: димер P1 (зелений) і мономер M (сірий), спаяний ланцюг O1 (жовтий) і мономер M (сірий), сфероциліндр S1 (червоний) і мономер M (сірий).

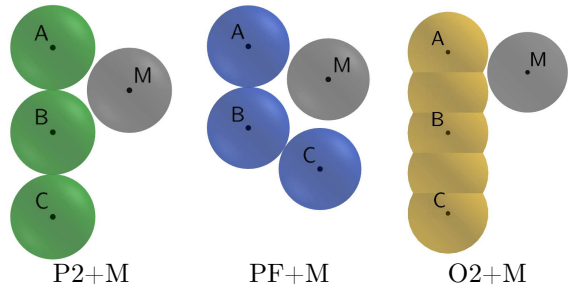


Рис. 2. Схематичне зображення досліджуваних моделей тримерів. Зліва на право: жорсткий тример P2 (зелений) і мономер M (сірий), гнучкий тример PF (синій) і мономер M (сірий), спаяний ланцюг O2 (жовтий) і мономер M (сірий).

3. Системи твердих димерів та сфероциліндрів у неупорядкованій матриці

Вибір моделі для опису системи відліку є ключовим етапом для розвинення теорії збурень. Адже форма твердих частинок має значний вклад у термодинаміку системи. Моделюючи плини видовжених частинок, часто використовують модель сфероциліндрів [11, 29, 31, 33–35]. Популярною також є модель жорстких прямих ланцюгів у вигляді дотично з'єднаних між собою твердих сфер [37, 38]. Здебільшого такі моделі використовуються для опису ліотропних рідкокристалічних систем, де може виникати орієнтаційне впорядкування при умові, що відношення довжини до діаметра частинок є достатньо великим. Представлене нижче дослідження обмежується короткими частинками, які не зазнають орієнтаційного впорядкування

ння ($L/\sigma + 1 < 3.7$) [39]. Для ізотропних систем видовжених частинок опис термодинаміки є простішим, і може бути розглянутий в термінах виключеного об'єму.

Очевидно, що виключений об'єм сфероциліндричних частинок і жорстких ланцюгів відрізняється, що при однакових густинах призводить до різних значень тиску та хімічного потенціалу цих систем. Для того щоб термодинамічні величини були однаковими пропонується підібрати таку довжину для сфероциліндрів, щоб їх виключений об'єм співпадав з виключеним об'ємом ланцюгів [38]. Для ілюстрації цього підходу нижче розглянуто найпростіший випадок — однокомпонентну систему димерів. Поряд з цим розглянуто однокомпонентні системи сфероциліндрів з різними довжинами — L та L^* , де $L = \sigma$ — довжина сфероциліндра дорівнює довжині димера, а $L^* = 11L/12$ — довжина сфероциліндра при якій його виключений об'єм дорівнює виключеному об'єму димера (див. рисунок 3). Беручи довжину сфероциліндрів $L^* = 11L/12$ можна досягти їх термодинамічної еквівалентності з системою димерів. Проведено розрахунки для цих трьох систем за допомогою Монте-Карло у великому канонічному ансамблі [32] та отримано залежності хімічного потенціалу від густини частинок $\rho = N/L_{box}^3$. Димери і сфероциліндри розглядалися як в об'ємі, так і в неупорядкованій матриці пористого середовища. Аналогічні залежності також розраховані з теорії масштабної частинки в наближенні SPT2b3* [31], яке повинно дуже добре відтворювати термодинаміку системи сфероциліндрів як в об'ємі, так і в матриці.

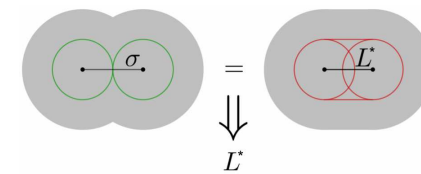


Рис. 3. Ілюстрація процедури підбору еквівалентного сфероциліндра для димера. Сірим кольором позначено виключений об'єм. Відстань між центрами сегментів димера σ , відстань між центрами торців сфероциліндра $L^* < L = \sigma$ підбирається з умови рівності виключених об'ємів димера та сфероциліндра.

Комп'ютерне моделювання Монте-Карло (МК) у великому канонічному ансамблі виконувалося в кубічній комірці розміром $L_{box} = 24\sigma$ із накладанням граничних періодичних умов. У великому канонічному ансамблі виконувалося в кубічній комірці розміром $L_{box} = 24\sigma$ із накладанням граничних періодичних умов.

нічному ансамблі задається хімічний потенціал μ , тоді як рівноважна кількість частинок плинину N в системі встановлюється відповідно до значення μ [32]. Кожен запуск моделювання складався з етапу врівноваження системи (10^6 кроків МК) та етапу збору статистики (10^5 кроків), де один крок складався з N операцій: спроб переміщення, обертання та вставляння/видалення частинки. Частка пробних переміщень становила 0.4, обертань — 0.4, а вставляння/видалення — 0.2. Максимальна відстань одного переміщення дорівнювала 0.5σ , максимальний кут обертання — 180° . Обертання частинок виконувалося у кватерніонному представленні. Для прискорення розрахунків використовувався алгоритм з'єднаних списків комірок [32] із застосуванням паралелізації OpenMP.

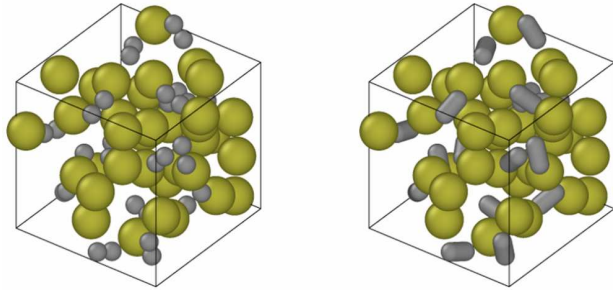


Рис. 4. Приклади моделей: тверді димери (ліворуч) і тверді сфероциліндри (праворуч) у неупорядкованої матриці твердих сфер. Частинки плинину позначені сірим кольором, а частинки матриці — жовтим.

Для моделювання плинину в матриці необхідно було спочатку згенерувати випадкові конфігурації матричних частинок. Отримані конфігурації зберігалися для подальшого використання. Для формування початкової конфігурації плинину в матриці відбувалося завантаження відповідної конфігурації матричних частинок, після чого у вільний простір між матричними частинками випадковим чином вставлялися частинки плинину. У процесі моделювання частинки плинину переміщалися/оберталися і вставлялися так, щоб не виникало перетину ні між ними самими, ні з матричними частинками. У представленому дослідженні розглядалися матриці з пористістю $\phi_0 = 0.8$ і 0.9 та розмірами матричних частинок $\sigma_0 = 2\sigma$. Пористість матриці визначається як $\phi_0 = 1 - \eta_0$, де $\eta_0 = \pi\rho_0\sigma_0^3$ — упаковка матричних частинок, а $\rho_0 = N_0/L_{\text{box}}^3$ — густина матричних частинок і N_0 — кількість матричних частинок. Ілюстрації систем твердих димерів і

твердих сфероциліндрів в матриці випадково розташованих твердих сфер представлені на рисунку 4.

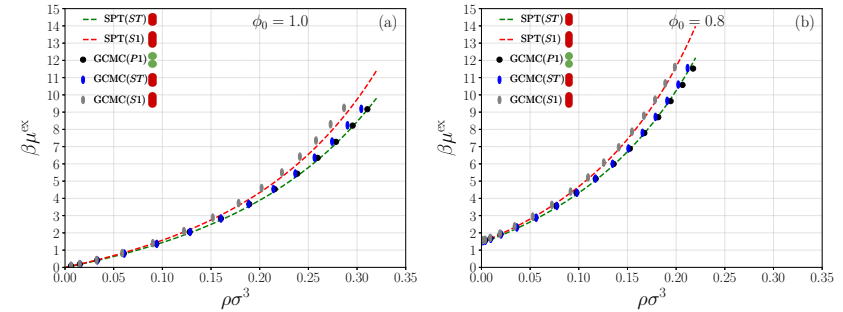


Рис. 5. Залежність надлишкового хімічного потенціалу плинину димерів (чорні кружечки), сфероциліндрів з довжиною $L = \sigma$ (сірі еліпси) та сфероциліндрів довжиною $L^* = 11/12\sigma$ (сині еліпси), одержані з комп'ютерного моделювання. Лінії позначають передбачення теорії масштабної частинки SPT2b3* для сфероциліндрів з довжиною $L = \sigma$ (червона штрихована лінія) та сфероциліндрів довжиною $L^* = 11/12\sigma$ (зелена штрихована лінія). (a) об'ємна фаза; (b) матриця з пористістю $\phi_0 = 0.8$.

На рисунку 5 показано залежності надлишкового хімічного потенціалу, $\beta\mu^{ex} = \beta\mu - \beta\mu^{id}$ від густини ρ , де $\beta\mu^{id}$ — ідеальна частина хімічного потенціалу, а $\beta = 1/k_B T$ — обернена температура. Тут представлено результати для трьох систем: димерів (P1), сфероциліндрів довжиною $L = \sigma$ (S1) та сфероциліндрів довжиною $L^* = 11/12\sigma$ (ST), для яких припускається термодинамічна еквівалентність щодо до димерів. З рисунка можна зауважити, що в об'ємній фазі хімічний потенціал сфероциліндрів S1 є вищим, ніж у димерів. Натомість, значення хімічного потенціалу сфероциліндрів ST є доволі близькими до значень димерів: при густинах $\rho\sigma^3 < 0.25$ вони практично збігаються. У матриці з пористістю $\phi_0 = 0.8$ картина зберігається — теорія SPT2b3* добре описує хімічний потенціал сфероциліндрів у широкому інтервалі густин, а різниця між результатами для димерів та вкорочених сфероциліндрів (ST) не збільшується зі зменшення пористості матриці. Результати для матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$ аналогічні та тут не наводяться. Це свідчить про те, що термодинамічна еквівалентність між димерами та вкороченими сфероциліндрами (ST) зберігається і в присутності матриці. Загалом, вплив матриці у всіх випадках спричинює більші значення

хімічного потенціалу, що пояснюється ефектами виключеного об'єму за рахунок присутності матричних частинок в системі. Тобто зменшення пористості ϕ призводить до зростання значень $\beta\mu^{ex}$.

Таким чином, отримані результати підтверджують два висновки. По-перше, процедура вибору L^* є коректною і дає систему, термодинамічно еквівалентну димеру як в об'ємній фазі, так і в матриці. По-друге, наближення SPT2b3* доволі точно описує термодинаміку твердих сфероциліндричних частинок у невпорядкованій матриці. Тому для опису коротких жорстких ланцюгів можна застосовувати наближення SPT2b3*, замінивши їх термодинамічно еквівалентними сфероциліндрами. Це зручно для розвитку теорії збурень, у якій системою відліку слугують жорсткі ланцюги, для опису термодинаміки плинів із простою взаємодією. Проте для асоціативних плинів цього недостатньо, оскільки потрібно знати щонайменше ще й контактне значення радіальної функції розподілу.

Далі проаналізуємо, як форма частинок впливає на радіальну функцію розподілу на прикладі дещо складніших моделей. Це дозволить краще зрозуміти, які особливості виникають в структурних властивостях систем несферичних твердих частинок і на що варто звернути увагу при виборі моделі системи відліку.

4. Вплив форми компоненти бінарної суміші на структурні властивості системи

У цьому розділі розглянуто різні моделі плин у вигляді суміші несферичних твердих частинок різної форми та сферичних мономерів, що описані в розділі 2 (також див. рисунки 1 і 2). Аналізується вплив форми несферичної компоненти та вплив матриці на структурні властивості бінарної еквімолярної суміші, зокрема на РФР мономерів відносно окремих сегментів несферичних частинок.

Для отримання РФР проводилося комп'ютерне моделювання МК аналогічно до того, що виконувалося у попередньому розділі, проте на цей раз — у канонічному ансамблі [32]. Тобто в процесі моделювання загальна кількість частинок обох компонент у системі N була фіксованою ($N = N_1 + N_2$, де $N_1 = N_2$), а їхні рухи обмежувалися переміщеннями і обертаннями. Проте, розглядаючи моделі з гнучкими тримерами (PF), враховано ще один тип рухів — згинання, що реалізовувалося шляхом випадкового обертання крайніх сегментів навколо центрального. Такий тип руху дає тримеру змогу набувати різних конформацій зі збереженням зв'язності сегментів. Для мономерів (M) використовувалися лише рухи переміщення.

Моделювання виконувалося у два послідовні етапи: (i) етап врівноваження системи тривалістю 10^4 кроків МК, після якого (ii) виконувався робочий запуск тривалістю від 2×10^5 до 10^9 кроків МК залежно від кількості частинок у комірі, впродовж якого збиралася статистика для РФР. Усі сегменти ланцюгів та сфероциліндри моделювалися як тверді тіла, непроникні один для одного.

4.1. Об'ємна фаза

На рисунку 6 представлено РФР мономерів відносно крайніх сегментів димерів (P1+M), спаяних тримерів (O1+M) та торців сфероциліндрів (S1+M) за двох значень густини плин (див. моделі на рисунку 1). РФР спаяних ланцюгів (O1) та сфероциліндрів (S1 і ST) якісно відрізняються від РФР димерів (P1), особливо поблизу контакту між частинками, за $r < 1.25\sigma$; за більших відстаней $r > 1.25\sigma$ відмінність має радше кількісний характер. Для спаяних ланцюгів при цьому помітний згин поблизу $r \sim 1.25\sigma$. Найвиразніше відмінності проявляються за більших упаковок η . Для сфероциліндрів виникає максимум в околі $r \sim 1.08\sigma$, тоді як для спаяних ланцюгів максимум розташований при $r = 1.0\sigma$ і збігається з контактним значенням, як і для димерів (хоча для димерів воно дещо вище). Характерною особливістю сфероциліндрів є те, що контактне значення при $r = 1.0\sigma$ помітно нижче за максимум при $r \sim 1.08\sigma$. Окремої уваги потребує РФР для моделі зі сфероциліндрами ST. Попри термодинамічну еквівалентність димерам, вона якісно відрізняється від РФР димерів, і це суттєво позначається на контактному значенні: воно виявляється близьким до значень для сфероциліндрів S1 і далеким від значень для димерів P1. Отже, заміна димерів сфероциліндрами навіть за термодинамічної еквівалентності не завжди є коректною.

Розглянемо тепер довші частинки. На рисунку 7 показано РФР мономерів відносно крайніх сегментів частинок довжиною $L = 2\sigma$ (див. моделі на рисунку 2). На відміну від попереднього випадку, тут розглядається також і гнучкий тример (модель PF+M). Збільшення довжини частинок впливає на РФР лише кількісно, розтягуючи її вздовж осі відстаней r . Натомість гнучкість змінює локальну структуру: характерною особливістю жорсткого тримера (P2) є злам поблизу $r \approx 1.73\sigma$, відсутній у гнучкого тримера (PF) (рисунк 7b), РФР якого загалом якісно схожа на РФР димера (P1).

Відмінності між моделями проявляються у контактних значеннях при $r = 1.0\sigma$. У гнучкого тримера контактне значення дещо нижче, ніж у жорсткого, а в спаяного ланцюга (O2) — ще нижче. Як і для частинок довжиною $L = \sigma$, у спаяного ланцюга контактне

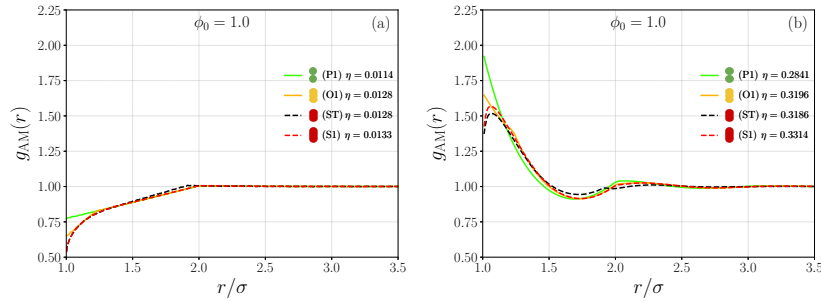


Рис. 6. РФР мономерів М відносно крайніх сегментів димерів Р1 (зелена суцільна лінія), спаяних тримерів О1 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндрів ST (чорна штрихована лінія) та S1 (червона штрихована лінія) в об'ємній фазі отримані з моделювання МК при різних густинах плинну: (а) $\rho = 0.014468\sigma^{-3}$ (мала упаковка); (б) $\rho = 0.361690\sigma^{-3}$ (велика упаковка). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

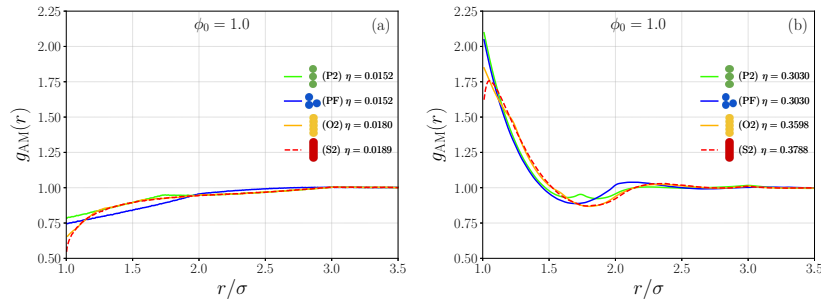


Рис. 7. РФР мономерів М відносно крайніх сегментів жорстких та гнучких тримерів Р2 (зелена суцільна лінія), РF (синя суцільна лінія), спаяних ланцюгів О2 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндрів S2 (червона штрихована лінія) в об'ємній фазі отримані з моделювання МК при різних густинах плинну: (а) $\rho = 0.014468\sigma^{-3}$ (мала упаковка); (б) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$ (велика упаковка). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

значення збігається з максимумом при $r = 1.0\sigma$, тоді як у сфероциліндрів максимум виникає при $r \sim 1.08\sigma$, а саме контактне значення розташоване помітно нижче, при $r = 1.0\sigma$. Наведені спостереження

стосуються більших упаковок частинок (рисунк 7b), за яких особливості РФР виразніші для всіх моделей. За малих упаковок контактні значення в усіх випадках менші за одиницю (рисунк 7a).

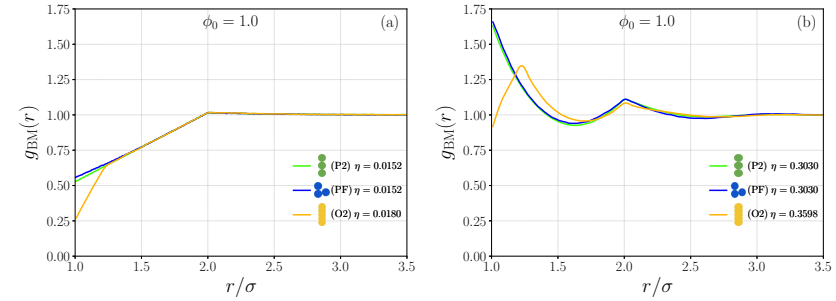


Рис. 8. РФР мономерів М відносно середніх сегментів тримерів Р2 (зелена суцільна лінія), РF (синя суцільна лінія) і спаяних ланцюгів О2 (жовта суцільна лінія) в об'ємній фазі отримані з моделювання МК при різних густинах плинну: (а) $\rho = 0.014468\sigma^{-3}$ (мала упаковка); (б) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$ (велика упаковка). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

РФР мономерів відносно середніх сегментів тримерів і спаяних ланцюгів представлено на рисунку 8. Унікальною характеристикою для спаяних ланцюгів (О2) є наявність зламів в $r \approx 1.25\sigma$ та $r \approx 2.0\sigma$ при малих упаковках (рисунк 8a), які є прямим наслідком форми такої частинки. При більших упаковках ці злами перетворюються в максимуми. На відміну від крайніх сегментів, середні сегменти гнучких (РF) та жорстких тримерів (Р2) мають схожу за формою РФР і кількісно дуже близькі як при малих, так і при великих упаковках. Проте можна зауважити відмінність в контактних значеннях для цих двох типів ланцюгів, а саме — в гнучких ланцюгів воно є трохи більшим.

На рисунку 9 зібрані контактні значення РФР між мономером та несферичними частинками як функції упаковки η для всіх розглянутих моделей. Заповнені кружечки відповідають жорстким ланцюгам: чорні — жорсткі тримери (Р2), сірі — димери (Р1). Незафарбовані сині кружечки — гнучкі тримери (РF). Напівзафарбовані кружечки відповідають спаяним ланцюгам: чорні — О2, сірі — О1. Еліпси відповідають сфероциліндрам: чорні — S2, сірі — S1, червоні — ST.

З рисунка 9 видно, що форма частинок суттєво впливає на контактні значення. Так, контактні значення крайніх сегментів жорстких

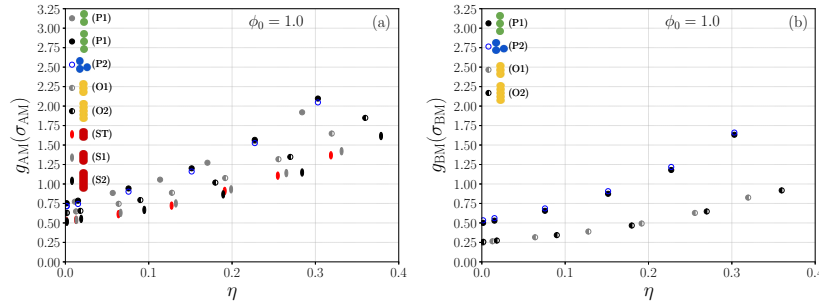


Рис. 9. Контактні значення між мономерами і сегментами несферичних частинок в об'ємній фазі в залежності від упаковки плину: (a) контактні значення між мономерами і крайніми сегментами ланцюгів та торцями сфероциліндрів; (b) контактні значення між мономерами і середніми сегментами ланцюгів.

ланцюгів є найбільшими, далі йдуть гнучкі ланцюги, спаяні ланцюги і сфероциліндри. Зі зміною форми від ланцюгів до сфероциліндрів зменшується доступна для контакту площа поверхні частинок, що спричиняє зменшення контактних значень. Хоча гнучкі та жорсткі ланцюги схожі за формою, гнучкість впливає на контактні значення: у всьому діапазоні досліджених упаковок вони є меншими за контактні значення жорстких ланцюгів. Контактні значення між мономерами та середніми сегментами демонструють схожі властивості, але у випадку гнучких тримерів контактні значення більші, ніж контактні значення середніх сегментів жорстких ланцюгів. Зі збільшенням упаковки контактні значення спаяних ланцюгів зростають повільніше ніж контактні значення простих ланцюгів, а контактні значення сфероциліндрів зростають повільніше ніж контактні значення спаяних ланцюгів.

4.2. Плин у невпорядкованій матриці

Плин в матриці пористого середовища досліджено при двох значеннях пористості: $\phi_0 = 0.95$ та $\phi_0 = 0.9$. В обох випадках спостерігається якісно однакова поведінка радіальних функцій розподілу, тому далі зосередимося на результатах для матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$, де вплив просторового обмеження проявляється виразніше. Як видно з рисунків 10 і 11а, присутність матриці переважно кількісно змінює РФР: положення основних максимумів, мінімумів і зламів

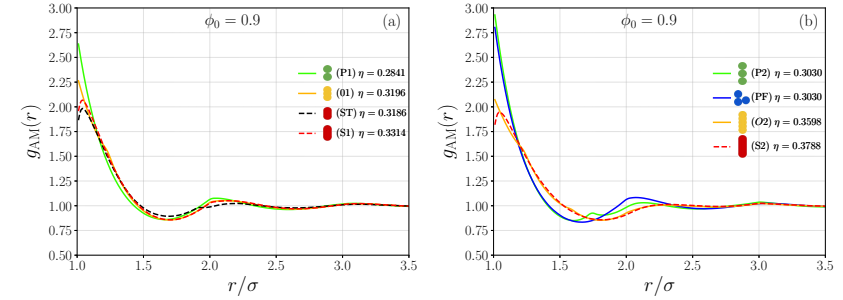


Рис. 10. РФР мономерів відносно крайніх сегментів ланцюгів та торців сфероциліндрів в матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$, отримані з моделювання МК: (a) $\rho = 0.361690\sigma^{-3}$: димери P1 (зелена суцільна лінія), спаяні тримери O1 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндри ST (чорна штрихована лінія) та S1 (червона штрихована лінія); (b) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$: жорсткі тримери P2 (зелена суцільна лінія), гнучкі тримери PF (синя суцільна лінія), $\rho = 0.245949\sigma^{-3}$: спаяні ланцюги O2 (жовта суцільна лінія) та сфероциліндри S2 (червона штрихована лінія). Загальну упаковку частинок в кожній із систем позначено η .

зберігаються, однак їхня амплітуда зростає, а характерні особливості кривих стають виразнішими.

Зростання РФР можна пояснити зменшенням об'єму, доступного для частинок плину. Нерухомі та непроникні частинки матриці формують систему пор, у яких рухаються мономерні та несферичні частинки. Оскільки упаковка плину η визначається відносно повного об'єму комірки, локальна густина частинок у доступному просторі є вищою, ніж в об'ємній фазі за того самого значення η . Це збільшує імовірність близького розташування частинок і, відповідно, контактні значення РФР.

Для коротких частинок, представлених на рисунку 10а, зберігаються закономірності, встановлені для об'ємної фази. Найбільше контактне значення має димер (P1). Для спаяного ланцюга (O1) воно є нижчим через стеричне блокування крайнього сегмента, а для сфероциліндрів (ST) і (S1) зменшується ще більше. У сфероциліндрів основний максимум РФР зміщений від безпосереднього контакту до дещо більшої відстані. Отже, матриця підсилює локальні кореляції, але не усуває відмінностей, зумовлених формою поверхні частинок.

Особливо показовим є порівняння димера (P1) і сфероциліндра

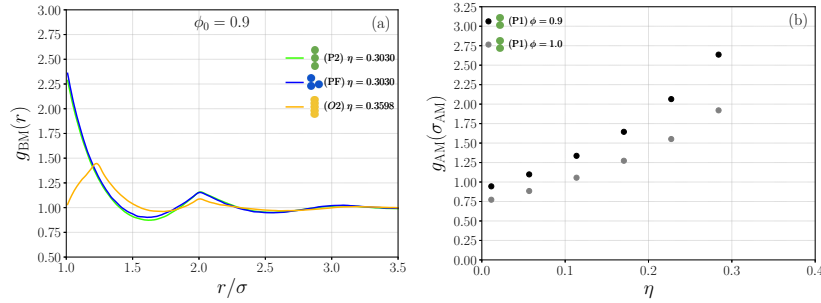


Рис. 11. (а) РФР мономерів М відносно середніх сегментів ланцюгів в матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$: (а) $\rho = 0.289352\sigma^{-3}$: жорсткі тримери P2 (зелена суцільна лінія), гнучкі тримери PF (синя суцільна лінія), $\rho = 0.245949\sigma^{-3}$ спаяні ланцюги O1 (чорна штрихована лінія), O2 (жовта суцільна лінія); (б) контактні значення між мономерами та крайніми сегментами димерів в об'ємній фазі (сірі) та в матриці (чорні) з пористістю $\phi_0 = 0.9$.

(ST). Незважаючи на їхню термодинамічну еквівалентність, РФР і контактні значення цих моделей суттєво відрізняються також у матриці. Контактне значення димера залишається значно вищим, тоді як результати для (ST) є близькими до результатів для сфероциліндра (S1). Таким чином, рівність виключених об'ємів не забезпечує еквівалентності локальної структури плинів.

Аналогічна поведінка спостерігається для довших частинок на рисунку 10b. Найвищі значення РФР поблизу контакту отримано для жорсткого (P2) і гнучкого (PF) тримерів, тоді як для спаяного ланцюга (O2) та сфероциліндра (S2) вони є нижчими. Гнучкість тримера частково розмиває структурні особливості, характерні для жорсткого ланцюга, і ця відмінність зберігається також в матриці. Для середніх сегментів (рисунок 11a), РФР жорсткого та гнучкого тримерів залишаються близькими. Натомість у спаяного ланцюга (O2) доступ мономера до центрального сегмента обмежений сусідніми сегментами, внаслідок чого контактне значення зменшується, а перший максимум зміщується до більших відстаней.

Із рисунків 11b та 12 видно, що контактні значення в матриці зростають швидше зі збільшенням упаковки, ніж в об'ємній фазі. Цей ефект спостерігається для всіх досліджених форм частинок. Водночас зберігається їхня відносна послідовність: найбільші контактні значення мають жорсткі ланцюги, нижчі — гнучкі та спаяні ланцю-

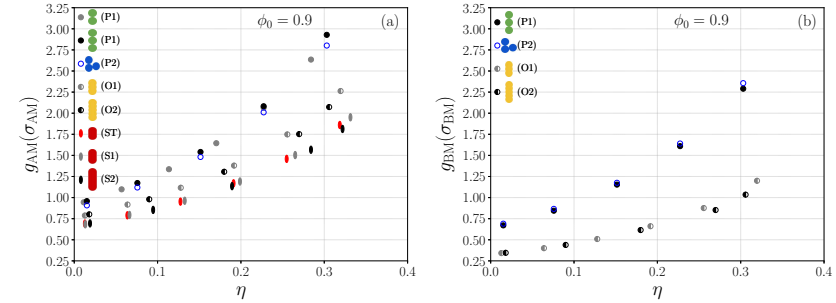


Рис. 12. Контактні значення між мономерами і сегментами несферичних частинок в матриці з пористістю $\phi_0 = 0.9$ в залежності від упаковки плину: (а) контактні значення між мономерами і крайніми сегментами ланцюгів та торцями сфероциліндрів; (б) контактні значення між мономерами і середніми сегментами ланцюгів

ги, а найнижчі — сфероциліндри.

Таким чином, невпорядкована матриця підсилює локальні структурні кореляції та збільшує контактні значення, але не змінює геометричного походження характерних особливостей РФР. Тому для опису асоціативних плинів у пористому середовищі необхідно враховувати одночасно форму частинок, доступність окремих сегментів і зменшення доступного об'єму, спричинене матрицею.

5. Висновки

У цьому розділі методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло досліджено термодинамічні та структурні властивості плинів несферичних твердих частинок в об'ємній фазі та у невпорядкованій твердосферній матриці.

Для однокомпонентних плинів показано, що сфероциліндр довжиною $L^* = 11\sigma/12$, підбраною з умови рівності виключених об'ємів, значно краще відтворює хімічний потенціал димерів, ніж сфероциліндр довжиною $L = \sigma$. Така узгодженість зберігається також у невпорядкованій матриці. Наближення SPT2b3* добре узгоджується з результатами моделювання для плинів сфероциліндрів як в об'ємній фазі, так і в матриці. Отже, підбір довжини сфероциліндра за виключеним об'ємом може бути використаний для наближеного термодинамічного опису коротких жорстких ланцюгів.

Водночас рівність виключених об'ємів не забезпечує однакової

локальної структури плинів. Радіальні функції розподілу мономерів відносно димерів P1 і сфероциліндрів ST істотно відрізняються поблизу контакту, а контактні значення для ST є ближчими до результатів для сфероциліндрів S1, ніж для димерів. Тому моделі димерів і сфероциліндрів, подібні за термодинамічними властивостями, не є взаємозамінними для задач, у яких визначальну роль відіграють контактні значення або асоціативні центри взаємодії.

Порівняння досліджених моделей показало, що форма та внутрішня будова несферичної частинки визначають характерні особливості РФР. Для жорстких ланцюгів сегментна будова спричиняє появу зламів і додаткових максимумів, тоді як для сфероциліндрів РФР є гладшими, а перший максимум зміщений від безпосереднього контакту. Гнучкість тримера розмиває особливості, властиві жорсткому ланцюгу. Стеричне блокування поверхні сегментів у спаяних ланцюгах і сфероциліндрах зменшує контактні значення. Для крайніх сегментів найбільші контактні значення отримано для жорстких ланцюгів, нижчі — для гнучких і спаяних ланцюгів, а найнижчі — для сфероциліндрів. Для середніх сегментів гнучких тримерів контактні значення, навпаки, дещо перевищують відповідні значення жорстких тримерів.

Невпорядкована матриця не змінює якісного характеру РФР, але робить їхні структурні особливості виразнішими та збільшує контактні значення для всіх розглянутих моделей. Таким чином, при виборі системи відліку для плинів несферичних частинок необхідно окремо враховувати її здатність відтворювати термодинамічні властивості та локальну структуру, особливо в умовах просторового обмеження.

Література

1. W.G. Madden, E.D. Glandt, J. Stat. Phys. **51**, 537 (1988).
2. T. Patsahan, M. Holovko, W. Dong, J. Chem. Phys. **134**, 074503 (2011).
3. M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong, Pure Appl. Chem. **85**, 115 (2013).
4. M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong, Condens. Matter Phys. **20**, 33602 (2017).
5. M. Holovko, V. Shmotolokha, T. Patsahan, J. Mol. Liq. **189**, 30 (2014).
6. M. Holovko, V. Shmotolokha, T. Patsahan, in: *Physics of Liquid Matter: Modern Problems* (Springer, Cham), pp. 3–30 (2015).

7. M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong, Condens. Matter Phys. **15**, 23607 (2012).
8. M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha, Condens. Matter Phys. **21**, 13602 (2018).
9. M. Schmidt, M. Dijkstra, J. Chem. Phys. **121**, 12067 (2004).
10. D.L. Cheung, M. Schmidt, J. Chem. Phys. **131**, 214705 (2009).
11. M. Hvoz, T. Patsahan, M. Holovko, J. Phys. Chem. B **122**, 5534 (2018).
12. M. Schmidt, J.M. Brader, J. Chem. Phys. **119**, 3495 (2003).
13. R. Chang, K. Jagannathan, A. Yethiraj, J. Chem. Phys. **126**, 174906 (2007).
14. A. Stadik, G. Kahl, J. Chem. Phys. **155**, 244507 (2021).
15. M.Y. Korvatska, M.F. Holovko, Condens. Matter Phys. **28**, 23601 (2025).
16. S.C. McGrother, R.P. Sear, G. Jackson, J. Chem. Phys. **106**, 7315 (1997).
17. V.I. Shmotolokha, M.F. Holovko, Condens. Matter Phys. **27**, 13607 (2024).
18. M. Kastelic, Yu.V. Kalyuzhnyi, V. Vlachy, Condens. Matter Phys. **19**, 23801 (2016).
19. M. Kastelic, Yu.V. Kalyuzhnyi, B. Hribar-Lee, V. Vlachy, J. Phys. Chem. B **122**, 2485 (2018).
20. M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. **35**, 19 (1984).
21. M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. **35**, 35 (1984).
22. W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, Fluid Phase Equilib. **52**, 31 (1989).
23. W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, Ind. Eng. Chem. Res. **29**, 1709 (1990).
24. Y.C. Chiew, J. Chem. Phys. **93**, 5067 (1990).
25. J. Chang, S.I. Sandler, J. Chem. Phys. **102**, 437 (1995).
26. Y. Zhou, C.K. Hall, G. Stell, J. Chem. Phys. **103**, 2688 (1995).
27. B.F. Abu-Sharkh, J. Chem. Phys. **120**, 5795 (2004).
28. T. Hvoz, T. Patsahan, Yu. Kalyuzhnyi, O. Patsahan, M. Holovko, Condens. Matter Phys. **27**, 23602 (2024).
29. T. Hvoz, T. Patsahan, O. Patsahan, Yu. Kalyuzhnyi, M. Holovko, J. Mol. Liq. **426**, 127240 (2025).
30. H. Butovych, Yu. V. Kalyuzhnyi, T. Patsahan, J. Ilnytskyi, J. Mol. Liq. **385**, 122321 (2023).
31. M. Hvoz, O. Patsahan, T. Patsahan, M. Holovko, J. Mol. Liq. **346**, 117888 (2022).
32. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford

- University Press, Oxford, 2017).
33. D.J. Tildesley, W.B. Streett, *Mol. Phys.* **41**, 85 (1980).
 34. T. Boublík, I. Nezbeda, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 315 (1977).
 35. T. Boublík, *Mol. Phys.* **68**, 191 (1989).
 36. N. Kukarkin, T. Patsahan, *Math. Model. Comput.* **13**, 448 (2026).
 37. T. van Westen, B. Oyarzún, T.J.H. Vlugt, J. Gross, *Mol. Phys.* **112**, 919 (2014).
 38. S.D. Mehta, K.G. Honnell, *J. Phys. Chem.* **100**, 10408 (1996).
 39. P. Bolhuis, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **106**, 666 (1997).
-