

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ**

**ГЛУШАК Степан Петрович**

УДК 544.77.032.14;539.219;536.423

**ВПЛИВ ПОЛІДИСПЕРСНОСТІ НА ФАЗОВУ ПОВЕДІНКУ КОЛОЇДНИХ ТА  
ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ**

01.04.24–фізика колоїдних систем

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**ЛЬВІВ–2008**

Дисертацією є рукопис.

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

- Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук,  
**Калужний Юрій Володимирович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу теорії розчинів.
- Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук, професор  
**Головач Юрій Васильович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу статистичної теорії конденсованих систем.
- доктор фізико-математичних наук, професор  
**Лев Богдан Іванович**, Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, завідувач відділу синергетики.

Захист відбудеться 10 вересня 2008 року о 15.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

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

Автореферат дисертації розіслано “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Д35.156.01  
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

## Загальна характеристика роботи

Полідисперсність - це властивість притаманна переважній більшості колоїдних та полімерних систем. У таких системах кожна частинка унікальна і відрізняється розміром, формою, зарядом, довжиною ланцюга і т.д. Цей аспект колоїдних і полімерних систем, що породжує багату фазову поведінку, є викликом їх теоретичному моделюванню.

**Актуальність теми.** Можна виділити два аспекти актуальності теми: практичний та фундаментальний.

**Практичний аспект.** Полідисперсність характерна для багатьох природних систем таких як, наприклад, кров, молоко, сира нафта, що відіграють важливу роль у нашому повсякденному житті. Під час фазового розшарування у полідисперсних системах відбувається перерозподіл частинок між фазами. Теоретичний опис такого ефекту перерозподілу, який називають фракціонуванням, важливий для ряду застосувань у хімічній промисловості, наприклад, при дистиляції багатокомпонентних сумішей вуглеводнів. Ефекти полідисперсності відіграють важливу роль у численних технологічних і прикладних застосуваннях на зразок фармацевтичної продукції, матеріалів покриттів, продовольчих технологій, обробки полімерів і т.д., а тому існує реальна потреба у розвитку теоретичних методів опису таких систем.

Різноманіття мікроскопічних характеристик частинок таких як розмір, форма, заряд, довжина ланцюга тощо, за якими система може бути полідисперсною, та ступінь полідисперсності за цими параметрами можуть значно впливати на фізичні властивості системи. Таким чином, краще розуміння взаємного впливу цих факторів допоможе у проектуванні матеріалів з потрібними властивостями.

**Фундаментальний аспект.** Статистична механіка була розвинута для опису систем однакових частинок, таких як атоми або малі молекули. Однак, багато систем промислового застосування, які містять колоїдні чи полімерні частинки, є полідисперсними, а тому вони не зовсім підходять для опису в рамках такого підходу. Полідисперсні системи вважають багатокомпонентними системами, у яких кількість компонент достатньо велика або безмежна. Це спричиняє суттєві труднощі при описі фазової поведінки полідисперсних систем, оскільки для безмежної кількості сортів частинок необхідно розв'язати безмежну кількість рівнянь на рівновагу фаз.

Полідисперсність значно збагачує фазову поведінку колоїдних та полімерних систем. Так, згідно з правилом фаз Гіббса, у системі з нескінченною кількістю компонент одночасно може перебувати в рівновазі довільна кількість співіснуючих фаз, які, зокрема, крім густини можуть відрізнятися і композицією. При цьому можуть виникати нові фази з новими властивостями.

Ускладнюється також топологія фазових діаграм. Звична для фазових діаграм однокомпонентних систем бінодаль "розщеплюється" на множину бінодалей, кожна з яких характеризується густиною материнської фази. Область нестабільності по

відношенню до фазового розшарування у дві фази обмежують кривими “хмари” (cloud) та “тіні” (shadow), які перетинаються в критичній точці. І лише одна бінодаль, якій відповідає критична густина, проходить через критичну точку.

Співіснування довільної кількості фаз може призводити до появи розривів кривих “тіні” та відповідних їм зламів на кривій “хмари”, що подекуди може придушувати появу критичних точок (Sollich P. // J. Phys.: Cond. Mat.–2002.–V.14.–P.–R79). При цьому критичні точки можуть бути будь-якого порядку, тобто другого порядку для двох співіснуючих фаз, третього для трьох і т.д.

Через істотні чисельні та концептуальні труднощі, сучасні теоретичні роботи про ці ефекти не виходять за межі якісних описів на основі простого наближення Ван дер Ваальса або Онзагера. Крім цього, до останнього часу експериментальні дослідження ефектів полідисперсності не проводилися, оскільки їх вважали небажаними перешкодами при дослідженнях. Тому актуальним є вихід за рамки наближення Ван дер Ваальса, з метою одержання детального кількісного розуміння фазової поведінки полідисперсних систем на мікроскопічному рівні. А це може бути досягнуто використанням сучасних статистико-механічних методів рідкого стану, тобто теорії інтегральних рівнянь, термодинамічної теорії збурень та комп'ютерного експерименту.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, відповідно до держбюджетної теми "Розвиток та застосування статистико-механічних підходів у теорії складних рідин" (номер державної реєстрації № 0105U002082).

**Мета і задачі дослідження.** Головною метою роботи є узагальнення сучасних методів теорії рідкого стану, зокрема, теорії інтегральних рівнянь та термодинамічної теорії збурень, для опису полідисперсних колоїдних і полімерних систем, та їх використання для дослідження фазової поведінки ряду модельних полідисперсних систем. Це дозволяє вийти за рамки наближення Ван дер Ваальса та отримати кількісне розуміння фазової поведінки полідисперсних систем на мікроскопічному рівні. Основна увага приділяється дослідженню двофазної рівноваги типу рідина-газ або рідина-рідина та аналізу ефектів фракціонування частинок між фазами. Для досягнення головної мети, необхідно вирішити декілька допоміжних задач, які можуть мати широке наукове застосування. Зокрема, отримати аналітичні вирази, що описують структурні властивості суміші ланцюгових молекул різного розміру та вивести аналітичні вирази для термодинамічних властивостей димеризаційних твердих сфер різного розміру з взаємодією Юкави.

Отже, ***об'єктом дослідження*** є явища пов'язані з полідисперсністю в колоїдних і полімерних системах. ***Предметом дослідження*** є фазова поведінка таких систем. Для опису полідисперсних систем використано ***методи*** теорії рідин, термодинаміки та статистичної фізики. Для розв'язку рівнянь фазової рівноваги використано метод "обрізаних" вільних енергій, який узагальнено на випадок розвинутих нами наближень.

Ми будемо розглядати три основних класи систем, в яких проявляються явища полідисперсності – це колоїдні системи, полімерні системи та колоїдно-полімерні суміші.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Дисертаційна робота є однією з перших робіт, у якій здійснено вихід за рамки наближення Ван дер Ваальса для вільної енергії при дослідженні фазової поведінки полідисперсних систем. Для опису полідисперсності за мікроскопічними характеристиками частинок, такими як розміри сферичних частинок, довжини ланцюгових молекул, взаємодії, у роботі вперше узагальнено ряд сучасних методів теорії рідин, таких як високотемпературне наближення для вільної енергії, термодинамічна теорія збурень та її димерний варіант, а також асоціативне середньосферичне наближення.

Представлені дослідження є одними з перших, у яких в повній мірі враховано вплив ефектів фракціонування на фазову поведінку. Показано, що навіть на досить складному рівні опису, досліджені у роботі моделі належать до класу моделей з “обрізаною” вільною енергією. А така властивість вважалася характерною лише для простих наближень, на зразок наближення Ван дер Ваальса.

У контексті основної тематики роботи вперше запропоновано метод усереднення багатогустинного рівняння Орштейна-Церніке. З розв'язку цього рівняння, вперше отримано аналітичний вираз лаплас-образу радіальної функції розподілу між мономерами ланцюгової рідини.

**Практичне значення одержаних результатів.** Узагальнені у цій роботі методи та наближення статистичної теорії рідин, крім суто наукової цінності, є гнучкими, простими та достатньо точними для опису реальних систем. А тому можуть бути використані для передбачення фазової поведінки, фракціонування, моделювання дистиляційних чи сепараційних процесів полімерних і колоїдних сумішей у хімічній, харчовій, паливно-мастильній промисловості.

**Особистий внесок здобувача.** Усі чисельні результати, фазові діаграми, що представлені в роботі, отримані автором самостійно. З робіт інших авторів були запозичені всі результати комп'ютерного експерименту та фазові діаграми, що отримані з допомогою середньосферичного наближення. Все програмне забезпечення, що було використане для проведених автором розрахунків, розроблене ним самостійно.

У роботах, що виконані з співавторами, здобувачу належить:

- аналітичні вирази високотемпературного наближення, форма “багато-юкавівського” потенціалу, проведення чисельних розрахунків фазових діаграм, а також імітація потенціалу Леннарда-Джонса в роботі [1];
- усереднення багатогустинного рівняння Орштейна-Церніке по сортах мономерів у ланцюзі та його розв'язок у полімерному наближенні Перкуса-Євіка у роботі [2];

- метод отримання оберненої матриці при виведенні лаплас-образу радіальної функції розподілу, лаплас-образ та аналітичні вирази для термодинамічних властивостей у високотемпературному наближенні в роботах [2,3];
- виведення виразів для вільної енергії, хімічного потенціалу, тиску та контактного значення радіальної функції розподілу в експоненційному наближенні в роботі, присвяченій асоціативному середньосферичному наближенню для твердих сфер з взаємодією Юкави [5];
- вирази для термодинамічних властивостей в середньосферичному та високотемпературному наближенні в роботі, присвяченій полідисперсній за довжиною ланцюговій рідині з взаємодією Юкави між сегментами [6];
- чисельно отримані фазові діаграми, вирази для вільної енергії та хімічного потенціалу базової системи твердих сфер, отримані з контактного значення радіальної функції розподілу Відуні-Сміта та нового узагальненого контактного значення Карнагана-Старлінга в роботі [4];

Зрозуміло, що всі отримані в перелічених статтях результати, їх інтерпретація, застосовність та правильність, обговорювались співавторами на паритетних засадах.

**Апробація результатів дисертації.** Представлені в цій дисертації результати доповідались автором на таких конференціях і семінарах: NATO Advanced Research Workshop, IONIC SOFT MATTER: Novel trends in theory and applications (Lviv, 2004); 29th International Conference on Solution Chemistry (Portoroz, 2005, Slovenia); VII Всеукраїнська Школа-семінар молодих вчених у галузі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2007); Різдв'яні дискусії 2008 (Львів, 4-5 січня 2008); Physics of Liquid Matter: Modern Problems (Kyiv, 2008); VIII Всеукраїнська Школа-семінар молодих вчених у галузі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2008).

Крім конференцій, результати, що включені в роботу, неодноразово доповідались на семінарах відділу теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем НАН України.

**Публікації.** Результати, викладені в дисертації, ґрунтуються на матеріалі чотирьох журнальних статей [1-4], двох препринтів [5,6] та шести тезах конференцій [7-12].

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 168 сторінках, складається з вступу, переліку скорочень, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 154 пунктів та додатку.

## Основний зміст роботи

**Перший розділ** починається з тематичного огляду наукових праць. Далі у розділі описано проблематику і багатство фазової поведінки полідисперсних систем та представлено формалізм їх опису. Проаналізовано основні методи розв'язку системи рівнянь на рівновагу фаз – так званий метод “обрізаних” вільних енергій, що був використаний майже у всіх чисельних розрахунках фазових діаграм, представлених у роботі.

**Другий розділ** присвячений колоїдним системам. Для врахування внеску притягальних взаємодій у вільну енергію системи запропоновано високотемпературне наближення (ВТН).

Колоїдні системи змодельовані полідисперсною за розміром частинок системою твердих сфер з таким парним потенціалом взаємодії:

$$V_{\sigma_i, \sigma_j; r} = \begin{cases} \infty, & \text{для } r \leq \sigma_{ij}, \\ -\frac{\varepsilon_0}{r} \sum_n^{N_y} \sum_m^M \frac{(-1)^{m-1}}{z_n} A^{(nm)} \sigma_i A^{(nm)} \sigma_j e^{-z_n r - \sigma_{ij}} & \text{для } r > \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (1)$$

де  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$ ,  $\sigma_i$  - діаметр твердої сфери  $i$ -того сорту,  $A^{(nm)} \sigma_i$  - функції, що залежать від сорту частинок,  $z_n$  - параметри екранування Юкави. ВТН точніше за наближення Ван дер Вальса для вільної енергії, оскільки враховує кореляції між частинками на рівні базисної системи твердих сфер. Вільна енергія в рамках ВТН записується так:

$$\frac{\beta A}{V} = \frac{\beta A_{HS}}{V} + 2\pi\beta \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \int_0^{\infty} dr r^2 V_{\sigma_i, \sigma_j; r} g_{ij}^{HS} r,$$

де  $g_{ij}^{HS} r$  і  $A_{HS}$  - радіальна функція розподілу та вільна енергія базисної системи твердих сфер. У розділі показано, що ця система в рамках ВТН належить до класу моделей з “обрізаною” вільною енергією, тобто її термодинамічні властивості описуються скінченною кількістю моментів функції розподілу частинок. Кількість моментів лінійно залежить від кількості доданків типу потенціалу взаємодії Юкави.

Для ілюстрації розвинутої теорії та перевірки її точності ми розглянули три версії полідисперсної рідини: з взаємодією типу Юкави, для якої всі коефіцієнти  $A^{(nm)}$  окрім  $A^{(11)} = \frac{\sigma_i^2}{\langle \sigma^2 \rangle}$  рівні нулю, та дві системи з взаємодією типу Леннарда-

Джонса:

$$V_{LJ}(r; \sigma_1, \sigma_2) = 4\varepsilon(\sigma_1, \sigma_2) \left[ \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right],$$

з різними функціональними залежностями глибини потенціальної ями від розміру частинок:  $\varepsilon(\sigma_1, \sigma_2) = \varepsilon_0 = const$  і  $\varepsilon(\sigma_1, \sigma_2) = \varepsilon_0 \sigma_1 \sigma_2$ .

На основі аналітичних виразів для хімічних потенціалів та тисків, що виражаються через моменти функції розподілу, використовуючи метод “обрізаних” вільних енергій, отримано фазові діаграми досліджуваних систем. Чисельний розв’язок системи інтегральних рівнянь на рівновагу фаз, що представлена в першому розділі, проводився методом Ньютона-Рафсона. В розділі представлено фазову діаграму та функції розподілу фаз на бінодалі для полідисперсної рідини з взаємодією типу Юкави. Показано, що система розпадається на газову та рідинну фази. Аналіз ефектів фракціонування виявив, що в газову фазу переходять в основному маленькі частинки, а в рідинну – великі. З’ясувалось, що полідисперсність незначно змінює різницю між результатами ВТН та середньосферичного наближення для рівняння Орштейна-Церніке. Як і в монодисперсному випадку, ВТН передбачає дещо вищу критичну температуру та дещо нижчу критичну густину, ніж середньосферичне наближення. На відміну від середньосферичного, ВТН враховує кореляції між частинками на рівні базисної системи твердих сфер, нехтуючи при цьому внеском від притягальної частини потенціалу взаємодії. Внаслідок цього, фазова діаграма, отримана з ВТН, менш точна за фазову діаграму, отриману в рамках середньосферичного наближення. Проте, передбачені теоріями функції розподілу дочірніх фаз майже співпадають. Це дозволяє припустити, що за фракціонування в основному відповідальні відштовхувальні твердосферні сили.

Для ілюстрації гнучкості ВТН, ми розглянули леннард-джонсівську суміш з полідисперсністю за розміром частинок та енергією їх взаємодії. Опис моделі в рамках ВТН проводився за допомогою потенціалу взаємодії (1) з діаметром твердих сфер, рівному діаметру потенціалу Леннарда-Джонса та доданками типу потенціалу Юкави, що імітують потенціал Леннарда-Джонса поза межами твердої оболонки. Результати ВТН добре узгоджуються з відповідними результатами методу Монте-Карло.

Точність наближення коливається від напівкількісного, для фазових діаграми (Рис.1 та Рис.3), до кількісного, у випадку функцій розподілу за розміром співіснуючих фаз (Рис.2 та Рис.4). Так, при дослідженні фазової діаграми системи з полідисперсністю частинок лише за розміром (Рис.3) помітно добре узгодження між теорією та комп’ютерним експериментом з дещо гіршим узгодженням для рідинної гілки кривої “тіні”. Зокрема, теорія і комп’ютерний експеримент передбачили положення кривої “тіні” поміж гілками кривої “хмари”, а критичної точки у вершині кривої “хмари”. Це наслідок того, що система є полідисперсною лише за розмірами. Згідно з результатами комп’ютерного експерименту, криві “хмари” та “тіні”, отримані з ВТН, майже співпали в координатах “температура-упаковка”.



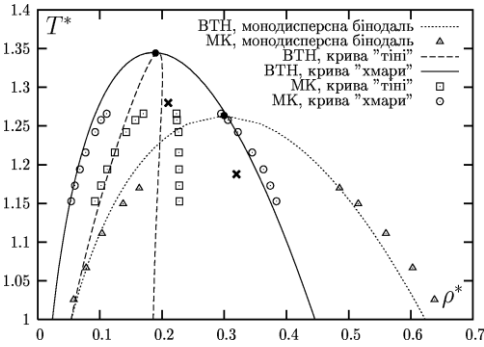


Рис. 1: Фазова діаграма полідисперсної за розміром частинки системи. Лініями позначено результати VTN, символами - результати методу Монте-Карло (МК).

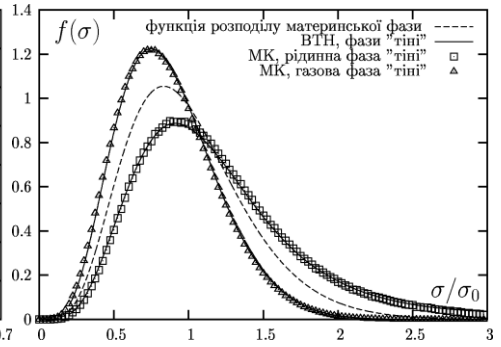


Рис. 2: Функції розподілу газової фази "тіні" (трикутники) та рідинної фази "тіні" (прямокутники) при  $T^* = 0.9T_{cr}^*$  для суміші з полідисперсністю лише за розмірами.

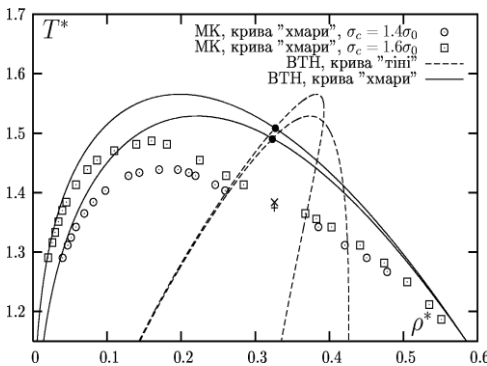


Рис. 3: Фазова діаграма суміші з полідисперсністю за розміром та їх енергією взаємодії. Лінії позначають передбачення VTN, а символи – методу Монте-Карло (МК).

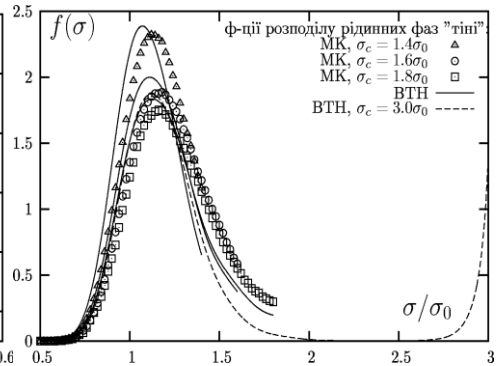


Рис. 4: Функції розподілу рідинних фаз "тіні" при  $T^* = T_{cr,MC}^*$  отримані методом Монте-Карло (символи), а також при  $T^* = T_{cr,HTA}^*$  для VTN (лінії).

Аналогічно до простої полідисперсної суміші з взаємодією Юкави, теоретично передбачувані ефекти фракціонування для даної системи не чутливі до використаного наближення (Рис.2). Порівняння функцій розподілу для дочірніх газових та рідинних фаз "тіні", отриманих з теорії та комп'ютерного експерименту (Рис.2), вказують на їх повне співпадіння.

На рисунку 3 показано фазові діаграми для системи з взаємодією Леннарда-Джонса з полідисперсністю за розміром частинки та енергією їх взаємодії, отримані за допомогою VTN та методу Монте-Карло. На рисунку подано фазові діаграми, що включають криві "хмари" та "тіні" для теорії та лише криві "хмари" у випадку

комп'ютерного експерименту для двох довжин обриву материнської функції розподілу  $\sigma_c = 1.4\sigma_0$  та  $\sigma_c = 1.6\sigma_0$ . Розглянуті тут методи передбачають значний зсув фазової діаграми у сторону більших температур при збільшенні  $\sigma_c$ . Кількісне узгодження між теорією та комп'ютерним експериментом менш задовільне, з різницею приблизно 9% для критичної температури. Критичні густини, отримані двома методами, майже співпадають. Крім того, збільшення  $\sigma_c$  зсуває розподіл дочірньої фази “тіні” в сторону більших розмірів частинок (Рис. 4). Тут кількісне узгодження між теорією та комп'ютерним експериментом не дуже добре, однак якісно вони непогано узгоджуються, оскільки передбачають розширення області фазового співіснування при збільшенні  $\sigma_c$ . Внаслідок полідисперсності ще й за енергією взаємодії, критична точка вже не знаходиться у вершині кривої “хмари”. Аналогічно до результатів ВТН для попередньої системи, фазова діаграма є більш чутливою до використаного наближення, ніж функції розподілу співіснуючих фаз.

Отже, за топологією фазової діаграми можна робити висновки про характер міжмолекулярних взаємодій. Так, для полідисперсної лише за розмірами системи з взаємодією типу Леннарда-Джонса, критична точка знаходиться на вершині кривої “хмари”, тоді як для системи полідисперсної ще й за енергією взаємодії частинок, критична точка знаходиться нижче максимуму кривої “хмари”.

**У третьому розділі** розглянуто полідисперсну за довжиною ланцюга полімерну суміш з притягальною взаємодією Юкави між сегментами:

$$u_{ab}^{(Y)}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\frac{\varepsilon_0 r_0}{r} e^{-z r - \sigma}, & r > \sigma \end{cases}$$

де  $\sigma$  — діаметр мономера, а  $z$  — параметр екранування Юкави. Для простоти ми використовуємо потенціал з одним доданком типу потенціалу Юкави. Однак ВТН можна узагальнити на випадок потенціалу (1). Для опису термодинамічних властивостей системи ми використовуємо ВТН та димерну термодинамічну теорію збурень для димерів в полімерному середньосферичному наближенні. У розділі також представлено виведення аналітичного виразу для лаплас-образу радіальної функції розподілу ланцюгових молекул та виведення аналітичних виразів для термодинамічних властивостей в асоціативному середньосферичному наближенні.

Основною величиною наближення ВТН є лаплас-образ радіальної функції розподілу базової системи ланцюгів твердих сфер  $G_{ab}^{(ref)}(s)$ , на основі якого враховують внесок притягання Юкави у термодинамічні властивості. Вираз для  $G_{ab}^{(ref)}(s)$  отримано в результаті використання умови замикання Перкуса-Свіка для полімерів при розв'язку багатогустинного рівняння Орштейн-Церніке, яке було відповідно модифіковано для зменшення розмірностей матриць. Зроблено припущення, що кореляційні функції не залежать від позиції мономерів у ланцюзі.

Беручи до уваги результуючу симетрію багатогустинного рівняння Орштейна-Церніке та нехтуючи членами порядку  $1/m_a^2$ , де  $m_a$  – довжина ланцюга сорту  $a$ , ми отримали:

$$\mathbf{f}_{ab}(k) = \mathbf{E}_{ab}(k) + \sum_d \rho_d \mathbf{E}_{ad}(k) \alpha_d \mathbf{f}_{db}(k),$$

де  $\alpha_a$  є матриця з такими елементами:

$$\alpha_{\alpha\beta} = (1 - \delta_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0}),$$

$\mathbf{f}_{ab}(k)$  та  $\mathbf{E}_{ab}(k)$  матриці з елементами  $f_{\alpha\beta}(k)$  та  $E_{\alpha\beta}(k)$  ( $\alpha, \beta = 0, A, B$ ). Елементи матриць є фур'є-образами часткових кореляційних функцій  $h_{\alpha\beta}(r)$  та  $c_{\alpha\beta}(r)$ , що описують кореляції між частинками з різними станами зв'язків. Тут  $\alpha = 0$  позначає нез'єднаний стан, а  $\alpha = M$  позначає  $M$  – з'єднаний стан. Умови замикання Перкуса-Євіка для полімерів мають такий вигляд:

$$\begin{cases} c_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha\beta} \frac{(\delta_{\alpha A} \delta_{\beta B} + \delta_{\alpha B} \delta_{\beta A})}{4\pi\sigma^2 \rho_a} \frac{m_a - 1}{m_a} \delta(r - \sigma) & r \geq \sigma \\ h_{\alpha\beta}(r) = -\delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0}, & r < \sigma \end{cases}$$

Отриманий лаплас-образ виявився дуже громіздким. Однак, він достатньо точно описує повну міжмономерну радіальну функцію розподілу. На основі аналітичного виразу лаплас-образу були виведені формули для вільної енергії, хімічного потенціалу та тиску у ВТН, що виражаються через моменти функції розподілу молекул за довжиною. Тобто, описана модель належить до класу з “обрізаною” вільною енергією.

Іншим підходом, використаним у цьому розділі для опису полідисперсних ланцюгів твердих сфер з взаємодією Юкави, є димерна термодинамічна теорія збурень (ДТТЗ) для димерів у полімерному середньосферичному наближенні. Для застосування ДТТЗ необхідно знати термодинамічні властивості базисної системи твердих димерів з притягальною взаємодією, а також контактне значення радіальної функції розподілу між мономерами димерів. Для опису базисної системи димерів з взаємодією, що описується потенціалом Юкави з факторизованими коефіцієнтами, у цьому розділі запропоновано асоціативне середньосферичне наближення (Kalyuzhnyi Y., Blum L., Stell G. // J. Chem. Phys. – 2000.–V.113–P. 1135.) в границі повної асоціації. В розділі представлено виведення аналітичних виразів для термодинамічних властивостей в експонентційному наближенні у рамках асоціативного середньосферичного наближення, що мають простий та елегантний вигляд. Так, надлишкова вільна енергія до системи твердих сфер записується:

$$\frac{\beta\Delta A^{AMSA-EXP}}{V} = \frac{\beta\Delta E}{V} + \frac{1}{\pi} \left( \frac{\Gamma^3}{3} + z \frac{\Gamma^2}{2} \right) + K \sum_{ij} \rho_i \alpha_i \rho_j \alpha_j t_{ij} X_{i_0} X_{j_0} + \beta\Delta A^{MAL},$$

де  $z$  є параметром екранування Юкави,  $\Gamma$  - масштабний параметр, що виникає при розв'язку рівняння Орштейна-Церніке і мінімізує надлишкову вільну енергію Гельмгольца  $\beta \frac{\partial}{\partial \Gamma^B} \Delta A^{AMSA-EXP} = 0$ ,  $\Delta E$  - внесок від взаємодії Юкави у внутрішню енергію системи, а  $\beta \Delta A^{MAL} / V = \sum_i \log \alpha_i + \sum_{ij} \rho_i \alpha_i \rho_j \alpha_j t_{i,j}$ , - внесок закону діючих мас для димеризації.

Отже, розрахунки термодинаміки базисної системи димерів ґрунтуються на розв'язку двогустинного рівняння Орштейна-Церніке з умовою замикання полімерного середньосферичного наближення для потенціалу Юкави в такій формі:

$$\beta \Phi^Y r = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq \sigma, \\ -\frac{K}{r} e^{-zr}, & \sigma < r. \end{cases}$$

Полімерне середньосферичне наближення є частковим випадком асоціативного середньосферичного наближення для асоціативних рідин в границі повної асоціації. Використовуючи аналітичні вирази для термодинамічних властивостей димерів з взаємодією Юкави [5] та ДТТЗ, можна записати вільну енергію ланцюгової рідини:

$$\frac{\beta A^{TPTD}}{V} = \frac{\beta A^{id}}{V} + \frac{\beta \Delta A^{HS}}{V} + \frac{\beta \Delta A^{PMSA}}{V} - \ln g_{dim}^{overall} \sigma \left( \frac{\rho_{mon}}{2} - \rho \right),$$

де

$$\frac{\beta \Delta A^{PMSA}}{V} = \frac{\beta \Delta E^{PMSA}}{V} + \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\Gamma^3}{3} + z \frac{\Gamma^2}{2} \right] + \frac{\beta \Delta A^{MAL}}{V} + \frac{K \rho_{mon}}{2\sigma} X_0^2,$$

надлишкова вільна енергія димерів з взаємодією Юкави,  $\Delta A^{HS}$  - внесок твердих сфер, а параметр  $\Gamma$  знаходиться з розв'язку нелінійного рівняння:

$$\Gamma^2 + z\Gamma + \pi K X_0^2 \left( 1 + \frac{2\Delta \xi}{\pi \sigma^2} \right) \rho_{mon} = 0.$$

Ця модель належить до класу з моделей з "обрізаною" вільною енергією, оскільки термодинамічні властивості залежать лише від двох моментів функції розподілу:

$$\rho = \sum_c \rho_c, \quad \rho_{mon} = \sum_c \rho_c m_c,$$

що мають зміст густини ланцюгів та мономерів, відповідно. Розв'язавши умови рівноваги фаз методом "обрізаних" вільних енергій, ми отримали фазові діаграми та функції розподілу полідисперсної рідини в рамках ВТН та ДТТЗ (рисунки 6 та 7). При аналізі отриманих результатів виявлено, що ДТТЗ передбачає вищу критичну температуру для ланцюгів довжини  $m_0 = 16$ , ніж ВТН. Деякі розбіжності між двома теоріями спостерігаються також і в передбаченнях для критичної густини.

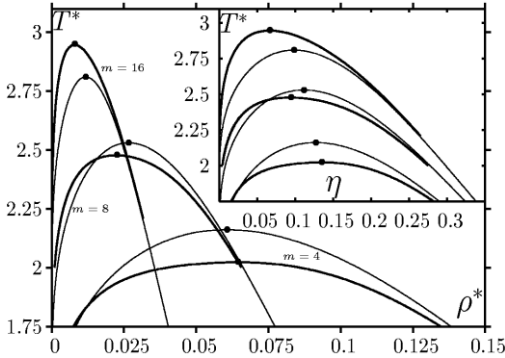


Рис. 5: Фазові діаграми монодисперсної ланцюгової рідини, отримані з допомогою ВТН (тонкі лінії) та ДТТЗ (товсті лінії) для трьох довжин ланцюгів:  $m=16$ ,  $m=8$  і  $m=4$ , де

$$\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \rho_{\text{mon}}, \text{ а } \rho^* = \sigma^3 \rho.$$

ДТТЗ передбачає  $T_{cr.}^{TPTD} = 3.2$  та  $\rho_{cr.}^{TPTD} = 0.00761$ , а для ВТН отримуюмо  $T_{cr.}^{HTA} = 2.918$ ,  $\rho_{cr.}^{HTA} = 0.0115$ . Виявлено, що полідисперсність розширює область фазового співіснування фаз, однак не змінює співвідношення між ВТН та ДТТЗ. Як і в монодисперсному випадку (Рис. 5) для довжини ланцюгів  $m=16$ , критична точка полідисперсної рідини з середньою довжиною  $\langle m \rangle = 16$  в наближенні ДТТЗ розміщена при вищій температурі та меншій густині у порівнянні з ВТН.

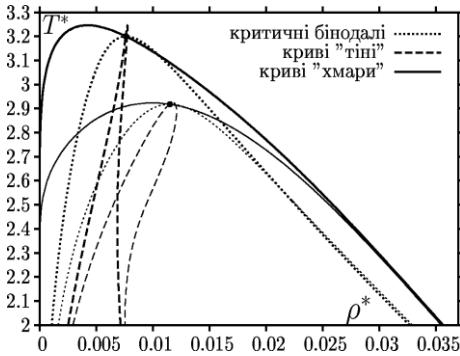


Рис. 6: Фазові діаграми полідисперсної ланцюгової рідини, отримані з допомогою ВТН (тонкі лінії) та ДТТЗ (товсті лінії).

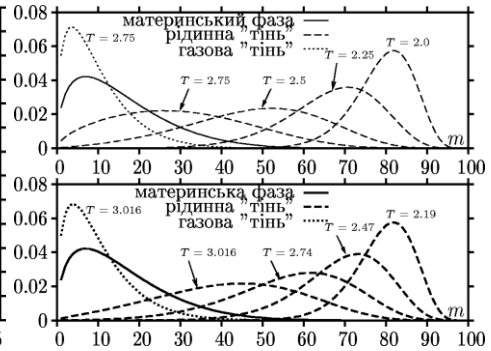


Рис. 7: Функції розподілу фаз "тіні" при різних температурах. Верхній малюнок показує результати ВТН, нижній – ДТТЗ.

Показано, що газова та рідинна гілки кривої "тіні" стають все більш монодисперсними при зменшенні температури. Однак якщо газова фаза "тіні" "намагається" увібрати короткі ланцюги, то у рідинну гілку переходять довгі ланцюги. Цю тенденцію можна ретельніше простежити на рисунку 7, де зображені функції розподілу для п'ятих точок на кривій "тіні". Одна точка вибрана на газовій

гілці кривої “тіні”, чотири інші - на рідинній. Для порівняння результатів обох теорій температури були вибрані в рівних пропорціях до критичної температури відповідної теорії  $x_i = T_i / T_{cr}$ , де  $x_1 = 0.9424$ ,  $x_2 = 0.857$ ,  $x_3 = 0.771$  та  $x_4 = 0.685$ . Температури подані на рисунку 7. Дві теорії добре узгоджуються у передебаченнях функцій розподілу. Але ДТТЗ передбачає сильніше фракціонування, принаймні для проміжних температур.

В загальному, наші дослідження показують, що хоча всі мономерні взаємодіють згідно з однаковим потенціалом Юкави, довші ланцюгові молекули переважно знаходяться у рідкій фазі, а коротші - у газовій. Таке фракціонування можна пояснити сильнішим взаємним притяганням довгих ланцюгів. Справді, якщо проаналізувати топологію фазової діаграми, то зрозуміло, що критична точка не лежить у вершині кривої “хмари”. А це означає присутність у системі полідисперсності за енергією взаємодії, тобто довгі ланцюги взаємодіють сильніше за короткі. Ця поведінка якісно узгоджується з експериментальними дослідженнями фракціонування полімерної суміші в односортному розчиннику. В розділі також представлено порівняння експериментальних та теоретичних результатів функцій розподілу молекулярної ваги та середньої довжини молекули  $\langle m \rangle$  разом з середньоквадратичною довжиною  $\langle m^2 \rangle$  в співіснуючих фазах суміші полідисперсного полістирену (полімеру) в метилциклогексані (розчиннику) (R. Shresth // The Journal of Chemical Physics.— 2002.— Vol. 117.—P.9037.). Результати теорії та експерименту узгоджуються якісно. Як експеримент, так і теорія передбачають, що при сепарації, довші полімери переходять у рідинну фазу, а коротші — у газу.

**Четвертий розділ** присвячений колоїдно-полімерним сумішам. У першій частині розділу розглянуто атермальні колоїдно-полімерні суміші, в яких основним механізмом, відповідальним за фазовий перехід, є сили “збіднення”. При описі таких атермальних сумішей використано термодинамічну теорію збурень (ТТЗ). Колоїди моделюються полідисперсною за розмірами сумішшю твердих сфер. А полімери — гнучкими ланцюгами твердих сфер різної довжини з діаметром мономера  $\sigma_p$ . Отримано фазові діаграми та функції розподілу співіснуючих фаз. Термодинамічні властивості атермальної моделі отримуються з допомогою ТТЗ Вертхейма (Wertheim M. // J. Chem. Phys.—1987.—V.87.—P.7323.), що враховує внесок від утворення ланцюгів твердих сфер у вільну енергію. Згідно з ТТЗ, вільна енергія Гельмгольца системи  $A$  задається у вигляді суми трьох членів  $A = A_{id} + A_{hs} + A_{ch}$ , де  $A_{id}$  є внеском ідеального газу,  $A_{hs}$  є внеском твердих сфер, для якого ми використали три різні рівняння стану: вираз Бубліка-Мансурі-Карнагана-Старлінга-Леланда (БМКСЛ), рівняння стану Відуні-Сміта (ВС) (Viduna D., Smith W. // Mol. Phys.—2002.—V.100, —P.2903.):

$$\frac{A_{hs}^{vs}}{VkT} = \frac{6}{\pi} \left[ \left( \frac{\zeta_2}{6\zeta_3^2} (13\zeta_1\zeta_3 + 47\zeta_2^2) - \zeta_0 \right) \ln \Delta + \frac{\zeta_2}{2\Delta\zeta_3} (7\zeta_1\zeta_3 + 9\zeta_2^2) + \left( \frac{5\zeta_2}{3\zeta_3} + \frac{\zeta_2}{6\Delta^2} \right) (\zeta_1\zeta_3 + 2\zeta_2^2) + \frac{\zeta_2}{12} (5\zeta_1\zeta_3 + 7\zeta_2^2) \right],$$

а також нове узагальнене рівняння стану Карнагана-Старлінга (НУКС), запропоноване Хансеном-Гусом та Ротом (Hansen-Goos H., Roth R. // J. Chem. Phys.– 2006.– V.124.– P.154506.):

$$\frac{A_{hs}^{ngCS}}{VkT} = \frac{6}{\pi} \left[ \left( \frac{\zeta_1\zeta_2}{\zeta_3} - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln \Delta - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3} + \frac{4\zeta_1\zeta_2}{\Delta} + \frac{\zeta_2^3}{\Delta^2\zeta_3} \right].$$

з метою оцінки їхньої точності при врахуванні внеску сил “збіднення” на термодинамічні властивості системи твердих сфер. Останній, третій член  $A_{ch}$  описує формування ланцюгів:

$$\frac{A_{ch}}{VkT} = \rho \sum_a \sum_m 1-m \int d\sigma F_a(m, \sigma) \ln g_{aa}^{(hs)}(\sigma).$$

Тут  $V$  - об’єм системи,  $k$  - стала Больцмана,  $T$  - температура,  $\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$  - моменти функції розподілу:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_a \sum_m m \int d\sigma F_a(m, \sigma) \sigma^n, n = 0, 1, 2, 3;$$

$\Delta = 1 - \zeta_3$ , а  $g_{aa}^{(hs)}(\sigma)$  - контактне значення радіальної функції розподілу Бубліка та Мансурі.

У хімічний потенціал та тиск входять чотири моменти  $\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$  і два узагальнені моменти:  $\Omega = \rho \sum_a \sum_m 1-m \int d\sigma F_a(m, \sigma) \Omega(\sigma)$  та

$$\Psi = \rho \sum_a \sum_m 1-m \int d\sigma F_a(m, \sigma) \Psi(\sigma), \text{ де } \Omega(\sigma) = \frac{\Delta^2 + 3\sigma\zeta_2}{\Delta^2 + \frac{3}{2}\sigma\zeta_2} \frac{\Delta + \frac{1}{2}\sigma\zeta_2}{\Delta + \frac{1}{3}\sigma\zeta_2}, \text{ а}$$

$$\Psi(\sigma) = \frac{\frac{3}{2}\sigma\Delta}{\Delta^2 + \frac{3}{2}\sigma\zeta_2} \frac{\Delta + \frac{2}{3}\sigma\zeta_2}{\Delta + \frac{1}{3}\sigma\zeta_2}.$$

Зроблено висновок, що дані моделі, в рамках наближення ТТЗ, належать до класу моделей з "обрізаною" вільною енергією. Ця корисна властивість дозволила нам чисельно розрахувати фазові діаграми.

Для порівняння точності рівнянь стану базової системи твердих сфер, обчислено координати бінодалей фазового переходу типу рідина-рідина. Вони, як відомо, метастабільні по відношенню до фазового переходу між рідиною та твердим тілом для бінарної асиметричної суміші твердих сфер з співвідношенням діаметрів  $q = \sigma_p / \sigma_c = 0.1$ . Отримані бінодали порівнюються з результатами комп’ютерного експерименту Джікстри, ван Роя та Еванса (Dijkstra M., van Roij R., Evans R. // Physical Review E–1999.–V.59, –P.5744.). Добре відомо, що рівняння стану БМКСЛ не здатне передбачити фазового співіснування рідина-рідина в бінарних сумішах

твердих сфер. Інші розглянуті рівняння стану, хоча і передбачають це співіснування, однак, допускають певні неточності при розрахунку відповідної бінодалі. Так рівняння стану Відуні-Сміта завищує критичну упаковку колоїдів та занижує критичну упаковку малих сфер. Критична точка, отримана з нового узагальненого рівняння стану Карнагана-Старлінга, знаходиться в області меншої упаковки малих сфер у порівнянні з результатами комп'ютерного експерименту.

У наближенні ТТЗ отримано бінодалі монодисперсної колоїдно-полімерної суміші з співвідношенням розмірів  $1/q = \sigma_c / \sigma_p = 7.071$  та довжинами ланцюгів полімерів  $m = 60$  та  $m = 100$ . Передбачення теорії порівнюється з результатами комп'ютерного експерименту Чоу, Во, Панагіотополоса та Роберта (С. Chou, Т. Vo, А. Panagiotopoulos, М. Robert // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*–2006.–V. 369,–Рр.275.). У загальному, варіант ТТЗ з рівнянням стану ВС твердих сфер здається точнішим ніж БМКСЛ варіант ТТЗ, а НУКС варіант ТТЗ дає найкращі результати. Усі теорії не здатні точно передбачити критичні точки, а зважаючи на факт, що відповідні рівняння стану твердих сфер погано передбачають бінодалі асиметричної суміші твердих сфер, можна зробити висновок, що непогане узгодження НУКС варіанту теорії з комп'ютерним експериментом, є швидше збігом, зумовленим вдалою компенсацією похибок між ТТЗ та рівнянням стану НУКС.

Досліджено фазову поведінку суміші полідисперсних за розмірами колоїдів та полідисперсних за довжиною полімерів для БМКСЛ та НУКС варіантів ТТЗ.

При достатньо малій густині материнської фази  $^{(0)}\rho$  суміш стабільна, як одна фаза. Як тільки  $\rho^{(0)}$  достатньо збільшиться, суміш розділиться на дві фази різної густини. На рисунках 8а та 9 ми демонструємо фазові діаграми для двох версій ТТЗ у різних системах координат:  $P^*$  від  $\rho^*$  (Рис. 8а),  $P^*$  від  $\alpha_p$  (Рис. 8б), де  $P^* = \beta P(\langle \sigma \rangle_c^{(0)})^3$ ,  $\rho^* = \rho(\langle \sigma \rangle_c^{(0)})^3$ .

Усі криві “хмари” та “тіні” позначені заповненими та пустими трикутниками (НУКС) чи прямокутниками (БМКСЛ). Критичні бінодалі позначені повними (НУКС) або пустими (БМКСЛ) кільцями. Ці точки відіграють подвійну роль. По-перше, точки однакового типу позначають співіснуючі фази на кривих “хмари” та “тіні” або на бінодалях, для яких на рисунку 9 подано функції розподілу. По-друге, вони допомагають розрізнити криві, що отримані з двох версій ТТЗ: БМКСЛ варіант (криві “хмари” та “тіні” позначені прямокутниками) та НУКС варіант (криві “хмари” та “тіні” позначені трикутниками).

Фазові діаграми на рисунках 8а і 8б містять криві “хмари”, “тіні” та критичні бінодалі, а також бінодалі бідисперсної моделі для двох варіантів теорії. Критичні бінодалі, отримані при сталих, критичних значеннях фракції полімерів:  $\alpha_{p,cr}^{(0)} = 0.7431$



для БМКСЛ та  $\alpha_{p,cr}^{(0)} = 0.6772$  для НУКС, проходять через критичну точку на своїй вершині.

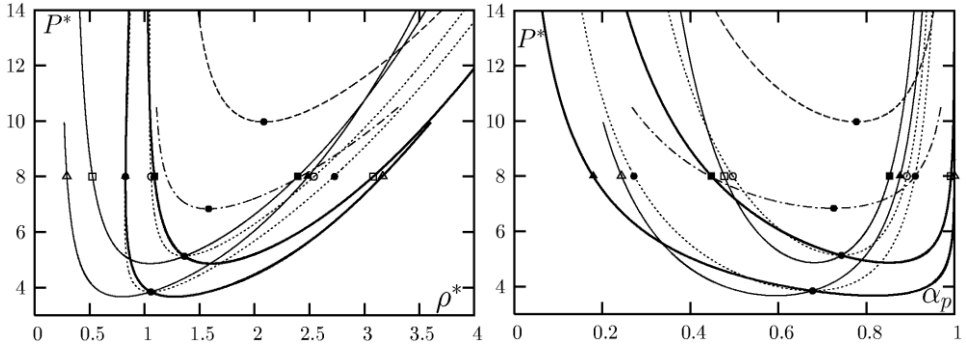


Рис. 8а (зліва) та 8б (справа): Фазові діаграми для БМКСЛ та НУКС ТГТЗ підходів. Криві “хмари” та “тіні” нарисовані товстими та тонкими лініями відповідно, криві критичних бінодалей - точковими лініями, бідисперсні бінодали – штриховими (БМКСЛ) та штрих-точковими (НУКС) лініями.

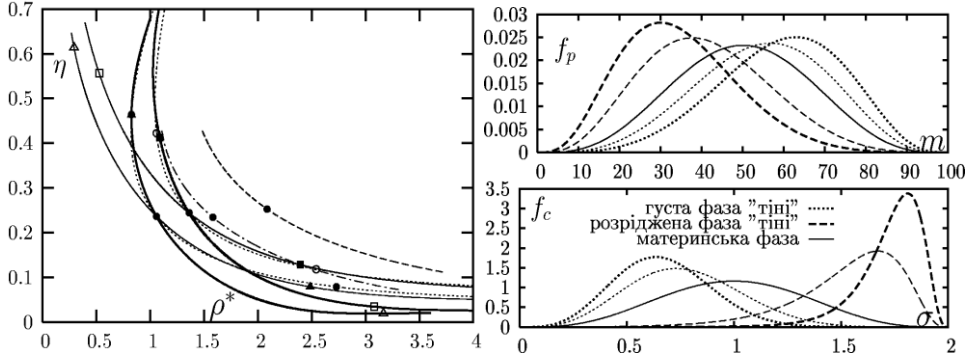


Рис. 8в: Фазова діаграм в координатах  $\eta$  від  $\rho^*$ .

Рис. 9: Функції розподілу полімерів (зверху) та колоїдів (знизу) материнської фази, розрідженої фази “тіні” та густої фази “тіні”. Товсті лінії позначають результати НУКС теорії, а тонкі — БМКСЛ.

З рисунка 8в зрозуміло, що упаковка розрідженої фази (відповідні криві “тіні” позначені пустими трикутниками та пустими прямокутниками) є більшою, ніж для густої фази (криві “тіні” позначені заповненими трикутниками та прямокутниками). Це не дивно, оскільки основний внесок в упаковку двох фаз дають колоїдні частинки. Проте фракція колоїдних частинок та їх розмір є більшими у розрідженій фазі, ніж в густій. Розріджена фаза складається в основному з великих сфер та малої частини коротких ланцюгів, тоді як густа фаза складається в основному з довгих ланцюгів та невеликої частини малих колоїдів. Склад співіснуючих фаз

спостерігаємо детальніше на рисунку 9, де представлені функції розподілу фаз "тіні" при тиску  $P^* = 8$ . На рисунку можна простежити сильне фракціонування колоїдів та формування піку функції розподілу в області великих діаметрів колоїдних частинок для розрідженої фази. Аналогічне, проте трохи слабше явище, спостерігається для густої фази "тіні", яка намагається складатися з довгих ланцюгів та маленьких колоїдів. Звідси стає зрозумілим основна тенденція фракціонування у цій системі: великі сфери та довгі ланцюги погано змішуються і прагнуть виділитись у різні фази.

У другій частині розділу, для врахування притягальних взаємодій у колоїдно-полімерних сумішах, запропоновано високотемпературне наближення.

### Основні результати та висновки

1. Вперше проведено узагальнення ряду підходів статистичної теорії рідин, які дозволяють вийти за рамки традиційних наближень типу Ван дер Ваальса при дослідженні фазової поведінки полідисперсних систем.
2. З допомогою запропонованих узагальнень досліджено двофазну рівновагу типу рідина-газ ряду модельних полідисперсних систем, зокрема моделей колоїдних, полімерних та колоїдно-полімерних систем. Показано, що узагальнені на полідисперсний випадок моделі належать до класу моделей з "обрізаною" вільною енергією. Ця властивість дозволила у повній мірі врахувати ефекти фракціонування між співіснуючими фазами.
3. Показано, що полідисперсність розширює область фазового співіснування у порівнянні з монодисперсною системою. При цьому, критична температура завжди збільшується при збільшенні ступеня полідисперсності. Показано, що по топології фазової діаграми можна робити певні висновки про характер міжмолекулярних взаємодій.
4. Проведено систематичне дослідження ефектів фракціонування частинок між співіснуючими фазами. Показано, що основний вклад в ефекти фракціонування дають відштовхувальні взаємодії. На основі розрахованих функцій розподілу у співіснуючих фазах, показано, що менші частинки переходять у розріджену (газову) фазу, а більші - у густу (рідинну) фазу. У випадку колоїдно-полімерних сумішей, великі колоїди та довгі полімери розділились у рідку багату колоїдними частинками фазу та густу полімерну фазу. Фракціонування у всіх випадках посилюється при віддаленні від критичної точки.
5. На основі порівняння з результатами комп'ютерного моделювання та експерименту, показано, що запропоновані підходи дозволяють робити кількісно задовільні передбачення про фазову поведінку полідисперсних систем.

**Результати дисертації опубліковано в роботах:**

1. Kalyuzhnyi Y. Phase coexistence in polydisperse multi-Yukawa hard-sphere fluid: High temperature approximation / Kalyuzhnyi Y., Hlushak S. // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125, – P. 034501.
2. Hlushak, S. Polydisperse hard-sphere Yukawa chain fluid: High temperature approximation / Hlushak S., Kalyuzhnyi Y. // J. Phys. Stud. – 2006. – Vol. 11. – № 1.
3. Hlushak S. Phase coexistence in the hard-sphere yukawa chain fluid with chain length polydispersity: High temperature approximation / Hlushak S., Kalyuzhnyi Y. // Chem. Phys. Letters – 2007. – Vol.446. – P. 285.
4. Hlushak S. Phase coexistence in athermal mixture of size polydisperse colloidal hard-spheres and length polydisperse flexible chains / Hlushak S., Kalyuzhnyi Y. // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 443, № 4-6. – Pp. 243–247.
5. Hlushak S. Thermodynamics of dimerizing Yukawa hard sphere mixture in associative mean spherical approximation / Hlushak S., Kalyuzhnyi Y. // arXiv:0805.0688v1 [cond-mat.soft]. – 2008.
6. Hlushak S. Polydisperse hard-sphere Yukawa chain fluid: thermodynamic perturbation theory for dimers / Hlushak S., Kalyuzhnyi Y. // ICMP preprint. – 2008. – №. ICMP–08–08E.
7. Kalyuzhnyi Y., Hlushak S., Kahl G. Phase coexistence in polydisperse yukawa hard-sphere fluid: Van der Waals and mean spherical approximations. // NATO Advanced Research Workshop. Ionic Soft Matter: Novel trends in theory and applications. – Lviv (Ukraine), April 14-17, 2004.: Book of abstracts. Lviv. 2004. P. 74.
8. Kalyuzhnyi Y., Hlushak S., Kahl G., Cummings P., Liquid-gas coexistence in polydisperse liquid mixtures. Application of the MSA. // 29th International conference on Solution Chemistry. – Portoroz (Slovenia), August 21-25, 2005. – Book of abstracts. P. 82.
9. Глушак С. Вплив полідисперсності на рівноважні властивості колоїдних та полімерних систем. // VII Всеукраїнська Школа-семінар молодих вчених у галузі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. – Львів, Україна: 2007. – Травень.
10. Глушак С. П. Фазова поведінка атермальної полідисперсної суміші колоїдів та полімерів.// J. Phys. Stud. – 2008. – Vol. 12. - № 1. – P.1998-4.
11. Hlushak S., Kalyuzhnyi Y., Cummings P. Phase coexistence in polydisperse athermal polymer-colloidal mixture // 4th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems." – Kyiv (Ukraine), May 23-26, 2008. – Abstracts. - P.47
12. Глушак С. Вплив полідисперсності на фазову поведінку колоїдних та полімерних систем. // VIII Всеукраїнська Школа-семінар молодих вчених у галузі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. – Львів, Україна: 2008. – Травень.

## Анотація

**Глушак С.П. Вплив полідисперсності на фазову поведінку колоїдних та полімерних систем.**—Рукопис.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24—фізика колоїдних систем. Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2008.*

Дисертація присвячена теоретичному дослідженню фазової поведінки полідисперсних колоїдних та полімерних систем. Основну увагу зосереджено на виведенні аналітичних виразів термодинамічних властивостей полідисперсних систем, які записано через моменти функції розподілу частинок, а також на розрахунку фазових діаграм та аналізі ефектів фракціонування частинок між співіснуючими фазами. Для цього на полідисперсний випадок було узагальнено ряд підходів статистичної теорії рідин. З допомогою узагальнених підходів досліджено двофазну рівновагу ряду модельних полідисперсних систем. Перший клас - це полідисперсні за розміром колоїдні системи, що моделюються твердими сферами з "багатоюкавівським" потенціалом взаємодії. Другий клас - це полідисперсні за довжиною ланцюга полімерні суміші, які моделюються ланцюгами твердих сфер з взаємодією Юкави. Третій клас - це колоїдно-полімерні суміші, в яких основним механізмом, відповідальним за фазовий перехід, є сили "збіднення" (depletion forces). Показано, що узагальнені на полідисперсний випадок моделі належать до класу з "обрізаною" вільною енергією, тобто їхні термодинамічні властивості залежать від скінченної кількості моментів функції розподілу частинок.

**Ключові слова:** *полідисперсність, фракціонування, фазовий перехід, фазова діаграма, колоїдні системи, полімерні системи, колоїдно-полімерні суміші.*

## Аннотация

**Глушак С.П. Влияние полидисперсности на фазовое поведение коллоидных и полимерных систем.**—Рукопись.

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.24—физика коллоидных систем. Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2008.*

Диссертация посвящена теоретическому исследованию фазового поведения полидисперсных коллоидных и полимерных систем. Главное внимание сосредоточено на выведении аналитических выражений термодинамических свойств полидисперсных систем, которые записано через моменты функции распределения частиц, а также на вычислении фазовых диаграмм и анализе эффектов фракционирования частиц между сосуществующими фазами. Для этого на полидисперсный случай было обобщено ряд подходов статистической теории жидкостей. С помощью обобщенных подходов исследовано двухфазное равновесие ряда модельных полидисперсных систем. Первый классом являются полидисперс-

ные по размеру коллоидные системы, что моделируются твердыми сферами с «многоюкавовским» потенциалом взаимодействия. Второй классом являются полидисперсные по длине цепи полимерные смеси, которые моделируются цепями твердых сфер с юкавовским взаимодействием. Третий класс - это коллоидно-полимерные смеси, в которых главным механизмом, ответственным за фазовой переход, являются силы “обеднённости” (depletion forces). Показано, что обобщенные на полидисперсный случай модели принадлежат к классу с “обрезанной” свободной энергией, то есть их термодинамические свойства зависят от ограниченного количества моментов функции распределения частиц.

**Ключевые слова:** *полидисперсность, фракционирование, фазовой переход, фазовая диаграмма, коллоидные системы, полимерные системы, коллоидно-полимерные смеси.*

## Abstract

**Hlushak S.P. Influence of polydispersity on phase behaviour of colloidal and polymer systems.** – Manuscript.

*Submitted for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialization 01.04.24 – Physics of Colloidal Systems. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2008.*

Dissertation is dedicated to the theoretical study of the phase behavior of polydisperse colloidal and polymer systems. The main attention is paid to the derivation of the analytical expressions for thermodynamic properties, which are expressed via distribution function moments, and to the examination of the phase diagrams and fractionation effects of the two coexisting phases. To reach these goals, several liquid-state theory approaches were generalized to treat polydisperse systems. These approaches are represented by high temperature approximation (HTA), associative mean spherical approximations (AMSA), dimer and ordinary thermodynamic perturbation theories. With the help of these generalized approaches we studied two-phase coexistence of several model systems.

First class of the systems studied is size polydisperse colloidal dispersion, which is modeled by hard-sphere mixture with interactions described by many Yukawa potential. Thermodynamic properties of the dispersion are obtained using high temperature approximation. We were able to calculate the complete phase diagram (i.e., cloud and shadow curves as well as binodals) and size distribution functions of the coexisting phases of several different models of polydisperse fluids. In particular, we consider polydisperse one-Yukawa hard-sphere mixture with factorizable Yukawa coefficients and polydisperse Lennard-Jones (LJ) mixture with interaction energy parameter and/or size polydispersity. To validate the accuracy of the HTA we compare theoretical results with previously published results of more advanced mean spherical approximation (MSA) for the one-Yukawa model and with Monte Carlo (MC) computer simulation results of Wilding et al. (J.Chem.Phys. **121**, 6887(2004), Phys.Rev.Lett. **95**, 155701(2005)) for the LJ model. We find that overall predictions of the HTA are in reasonable agreement with predictions of

the MSA and MC, with the accuracy ranged from semi-quantitative (for the phase diagram) to quantitative (for the size distribution functions).

Second class of the systems represented by the length polydisperse polymer mixtures, are modeled as the hard-sphere chains with Yukawa interactions acting between the monomers. Thermodynamic properties of such polydisperse polymer mixtures are described by means of the high temperature approximation (HTA) and dimer thermodynamic perturbation theory (TPTD). Explicit analytical expressions for the Helmholtz free energy, chemical potential and pressure in terms of the chain length distribution function moments are derived. The theory is used to calculate the full liquid-gas phase diagram, including critical binodal, cloud and shadow curves and distribution functions of the coexisting phases. Effects of fractionation in terms of the distribution function and its first and second moments are studied. Predictions of the theory for these effects are in qualitative agreement with corresponding experimental predictions, obtained recently for the polydisperse mixture of the polymers in a single solvent. In particular both theory and experiment predict that longer chain polymers equilibrate to the liquid phase and shorter chain polymers are predominantly encountered in the gas phase. In the chapter we also present derivation of the analytical expression for the Laplace transform of hard-sphere chain fluid, and derivation of the thermodynamic properties of Yukawa dimers in associative mean spherical approximation.

The last class of polydisperse systems studied is represented by the colloid-polymer mixtures. The main factor responsible for the phase transition in the mixtures is due to depletion forces. Utilizing Wertheim thermodynamic perturbation theory we derived analytical formulae for the thermodynamics, expressed in terms of distribution function moments, and calculated phase diagrams of athermal colloid-polymer mixture with colloidal particle size and polymer chain length polydispersities. In the limiting case of bidisperse polymer-colloidal mixture theoretical results are compared against computer simulation results. We present the cloud and shadow curves, critical binodals and distribution functions of the coexisting phases and discuss the effects of polydispersity on their behavior. According to our analysis polydispersity extends the region of the phase instability, shifting the critical point to the lower values of the pressure and density. For the high values of the pressure, polydispersity causes strong fractionation effects with the large size colloidal particles preferring the low-density shadow phase and long chain length polymeric particles preferring to be in the high-density shadow phase.

We showed that the models belong to so called truncated free energy models, i.e. their thermodynamic properties can be described by finite number of generalized particle distribution function moments. **Key words:** *polydispersity, fractionation, phase transition, phase diagram, colloids, polymers, colloid-polymer mixtures.*