

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

КАЛЮЖНИЙ
Юрій Володимирович

УДК 538.91; 532.74

**РІВНОВАЖНА СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ
СКЛАДНИХ ТА АСОЦІЙОВАНИХ РІДИН
В АТОМ-АТОМНОМУ ПІДХОДІ**

01.04.02 - теоретична фізика

01.04.24 - фізика колоїдних систем

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів - 2000

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України

Науковий консультант:

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Головко Мирослав Федорович*, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, завідувач відділу теорії розчинів.

Офіційні опоненти:

Член-кореспондент НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор *Булавін Леонід Анатолієвич*, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, декан фізичного факультету, завідувач кафедри молекулярної фізики;

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Вакарчук Іван Олександрович*, Львівський національний університет ім. Івана Франка, ректор, завідувач кафедри теоретичної фізики;

Член-кореспондент НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор *Загородній Анатолій Глібович*,

Інститут теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, заступник директора з наукової роботи.

Провідна організація:

Інститут фізики, відділ теоретичної фізики, НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться “ 7 ” листопада 2000 р. о 15³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79011, м. Львів-11, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026, м. Львів-26, вул. Козельницька,

Автореферат розісланий “ 4 ” жовтня 2000 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01

кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дисертаційна робота присвячена побудові та застосуванню статистичної теорії складних та асоційованих рідин. Під терміном **складна рідина** ми розуміємо макромолекулярну рідину, молекули якої складаються з великої кількості атомів, мають складну внутрішньомолекулярну структуру та внутрішні ступені вільності. Запропоноване означення узгоджується з часто вживаним означенням складної рідини як такої, що характеризується мезоскопічними масштабами (від грецького слова *μεσος*, тобто проміжний). Прикладами складних рідин можуть бути полімерні рідини та розчини, колоїдні суспензії, розчини сферичних поліелектролітів та глобулярних протеїнів, міцелярні розчини, мікроемульсії. Термін асоційовані рідини не потребує деталізації, загальноприйнято вважати, що це такий клас рідин, властивості яких в значній мірі визначаються наявністю та утворенням в них комплексів частинок. Зокрема, характерними прикладами можуть бути рідини, в яких комплексоутворення відбувається за рахунок водневих зв'язків (алкоголі, кислоти, вода), а також іонні рідини, в яких утворюються іонні комплекси завдяки хімічному зв'язуванню (розчини слабких електролітів), або за рахунок електростатичних взаємодій (розчини електролітів в середовищі з низькою діелектричною сталою). Ефекти асоціації є також надзвичайно важливі і у випадку складних рідин (утворення подвійного шару в заряджених колоїдних системах, внутрішньомолекулярні водневі зв'язки в полісахаридах, нуклеїнових кислотах).

Є два аспекти, які визначають актуальність тематики запропонованої роботи. Перший з них пов'язаний з практичним застосуванням об'єкту дослідження. Завдяки складним міжмолекулярним та внутрішньомолекулярним взаємодіям складні та асоційовані рідини мають надзвичайно широкий спектр властивостей, що визначає їх важливість в практичних застосуваннях. Наприклад, вода та водні розчини є невід'ємною частиною повсякденного життя: вода є присутня практично у всіх біологічних, хімічних та індустріальних процесах, які відбуваються у рідинному стані. Більшість біологічних рідин (наприклад, кров, клітинна цитоплазма), а також харчові рідини, фарби є тою чи іншою формою колоїдної суспензії. Полімери є надзвичайно важливим класом синтетичних матеріалів, завдяки широті своїх структурних, реологічних та оптичних властивостей, а біополімери (протеїни) безпосередньо є "молекулами життя". Другий аспект актуальності запропонованого дослідження пов'язаний з його теоретичною важливістю. Сучасна статистична теорія рідин базується на використанні функцій розподілу, які дозволяють описувати як структурні, так і термодинамічні властивості системи. Основним джерелом теоретичної інформації про функції розподілу є інтегральні рівняння, зокрема рівняння Орнштейна-Церніке (ОЦ), доповнене певними умовами замикання. У випадку простих рідин теорія інтегральних рівнянь в основному є побудована, тоді як у випадку складних та асоційованих рідин вона є далека

від завершення. Принциповим питанням є: як, на основі достатньо простих, по можливості аналітичних методів, в рамках єдиного формалізму описати такий широкий клас об'єктів з настільки багатим спектром властивостей.

Спільною рисою значної більшості складних рідин, в контексті запропонованого означення, є те, що кожна з них може розглядатися як така, що утворилася з суміші одноатомних частинок в результаті асоціації. Така точка зору не є нова і в тій чи іншій формі обговорювалась різними дослідниками¹. Отже, запропонувавши достатньо загальну і послідовну теорію асоційованих рідин, як частковий випадок повної асоціації можна отримати теорію молекулярних рідин в атом-атомному підході. Умовно розрізняють два підходи в теорії асоційованих рідин: хімічний та фізичний. Хімічний підхід, який був започаткований в 1908 році Долежалеком², ґрунтується на ідеї, згідно якої асоційована рідина розглядається як багатосортна суміш асоціативних комплексів, утворених за рахунок хімічної реакції асоціації. Хоча такий підхід і є корисним при інтерпретації експериментальних даних, він втрачає свою ефективність при застосуванні до рідини з більш складними асоціативними комплексами, оскільки необхідно задавати все більше число констант рівноваги хімічної реакції.

Фізичний підхід ґрунтується на мікроскопічних властивостях системи і стартує з певного міжчастинкового потенціалу. Перші дослідження в цьому напрямку зв'язані з роботами Френкеля³, Банда⁴ та Стілінджера⁵. Дещо пізніше інтенсивно почалися дослідження моделей асоційованих рідин з водневими зв'язками, які характеризуються сильно напрямленими короткодіючими взаємодіями і мають властивість стеричного насичення. Тут слід відмітити роботи Андерсена⁶, в яких досліджені діаграмні розклади для синглетної густини ρ і показано взаємне погашання певного класу діаграм завдяки стеричній насичуваності водневих зв'язків у відповідній моделі води, а також роботи Чандлера і Пратта⁷, в яких запропонований загальний формалізм для опису хімічно асоціюючих рідин. Поряд з дослідженнями систем, в яких асоціація відбувається за рахунок водневих зв'язків, проводяться дослідження рідин з іонною асоціацією, яка виникає за рахунок сильної, сферично симетричної кулонівської взаємодії. Ці дослідження, які розвивають хімічний підхід до іонної асоціації, були започатковані Б'єррумом⁸ і знайшли своє продовження в роботах ряду дослідників⁹. Проте запропоновані підходи орієнтовані на опис термодинамічних властивостей системи, а не на побудову інтегральних рівнянь та розрахунок з їх допомогою

¹ Lemberg H.L., Stillinger F.H. *J.Chem.Phys.* **62**, 1677(1975); Chandler D., Pratt L.R., *J.Chem.Phys.*, **65**, 2925(1976); Stell G., Patey G.N., Ншье J. *Adv.Chem.Phys.* **48**, 183(1981)

² Dolezalek F., *Z.Phys.Chem.* **64**, 727(1908)

³ Frenkel J., *J.Chem.Phys.* **7**, 200(1939)

⁴ Band W., *J.Chem.Phys.* **7**, 324(1939)

⁵ Stillinger F.Y., *J.Chem.Phys.* **38**, 1486(1963)

⁶ Andersen H.C., *J.Chem.Phys.* **59**, 4714(1973); **61**, 4985(1974)

⁷ Chandler D., Pratt L.R., *J.Chem.Phys.*, **65**, 2925(1976); Pratt L.R., Chandler D., *ibid* **66**, 147(1977); *ibid* **67**, 3683(1977)

⁸ Bjerrum N., *Kgl.Danske Vidensk.Selsk.Mat.-Fys.Medd.* **7**, 1(1926)

⁹ див. огляд: Stell G., *J.Stat.Phys.* **78**, 197(1995)

функцій розподілу та термодинаміки. Варто також відмітити роботу Вуда, Ліллі і Томпсона¹⁰, важливим моментом якої є застосування розкладу за степенями активності z^* для інтерпретації експериментальних результатів вимірювання осмотичного тиску в розчинах слабких електролітів. Суттєвою перевагою такого розкладу над звичайними майєрівськими віріальними розкладами є його швидка збіжність у випадку асоційованих рідин. Відмітимо, що аналіз, проведений в роботах Стіллінджера, Чандлера і Пратта, також стартував з розкладу великої статистичної суми за степенями z^* . Проте їм не вдалося повністю скористатися перевагами такого розкладу і запропонувати достатньо гнучкий формалізм, який би привів до теорії інтегральних рівнянь з простими та надійними умовами замикання. З іншого боку, використання в роботах Андерсона розкладів за густиною значно ускладнило аналіз взаємного погашення діаграм і не дозволило досягти суттєвого прогресу в описі асоційованих рідин. Суттєвий вклад в теорію асоційованих рідин з водневими зв'язками був зроблений завдяки роботам Вертхайма¹¹. В цих роботах запропонований ефективний метод класифікації та пересумовування діаграм в z^* -розкладі великої статистичної суми для твердосферних моделей асоційованих рідин з короткодійним притяганням між вставленими силовими центрами, розміщеними коло поверхні кожної твердої сфери. Цей метод дозволив врахувати ефекти стеричного насичення водневих зв'язків та сформулювати багатогустинну теорію асоційованих рідин з нецентральною характером асоціативної взаємодії. Застосування термодинамічної теорії збурень (ТТЗ), побудованої в рамках запропонованого підходу, показали його ефективність при описі термодинамічних властивостей асоційованих рідин з водневими зв'язками. Проте дослідження структурних властивостей таких рідин, на основі відповідної теорії інтегральних рівнянь, практично не проводились. Крім того, проблема опису асоційованих рідин з взаємодією центрального характеру, прикладом яких можуть бути іонні системи, залишалася відкритою. Це і мотивувало наш вибір напрямків дослідження в дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Вибраний напрямок досліджень пов'язаний із науковими планами та тематикою Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Робота виконана у відділі теорії розчинів Інституту в рамках досліджень за бюджетними темами НАН України: “Вивчення рівноважних і кінетичних властивостей іонних та іонно-молекулярних систем” (1988 - 1993 рр., номер державної реєстрації 01.9.10 013040), “Дослідження властивостей складних рідин” (1994 - 1998 рр., номер державної реєстрації 0194 022988), “Врахування ефектів асоціації, орієнтаційного впорядкування та просторової неоднорідності в статистичній теорії складних рідин” (1999 - 2001 р.р., номер державної реєстрації

¹⁰ Wood R.H., Lilley T.H., Thompson P.T., *J.C.S. Faraday Trans. I*, 1301(1978)

¹¹ Wertheim M.S., *J.Stat.Phys.*, **35**, 19;35(1984); **42**, 459;477(1986)

BT00399 0199V001137), а також темами Фонду фундаментальних досліджень ДКНТ та Міністерства науки України.

Мета і задачі дослідження Метою дисертаційної роботи є запропонувати статистико-механічний метод опису рівноважних властивостей складних та асоційованих рідин на основі:

(1) побудови та застосування нового багатогустинного підходу для систем з центральним характером асоціативної взаємодії;

(2) узагальнення та застосування існуючого багатогустинного підходу для систем з нецентральною характером асоціативної взаємодії.

З цією метою необхідно виконати ряд завдань, зокрема:

- розвинути такий метод класифікації та пересумовування діаграм в z -розкладі великої статистичної суми, який би забезпечував врахування ефектів стеричної насиченості в системах з центральним характером міжчастинкової взаємодії;

- на основі запропонованого методу діаграмного аналізу отримати узагальнення рівняння Орнштейна-Церніке (ОЦ) (так зване багатогустинне рівняння ОЦ) та умов його замикання, віріальний розклад для вільної енергії в термінах густин n -кратно зв'язаних молекул та відповідне узагальнення закону діючих мас, яке зв'язує ці густини;

- узагальнити теорію інтегральних рівнянь, запропоновану для твердосферних моделей асоційованої рідини з нецентральною характером асоціативної взаємодії, на системи з реалістичною взаємодією, яка включає, зокрема, дисперсійні та електростатичні взаємодії;

- у випадку систем з електростатичною взаємодією запропонувати ефективний метод розбиття потенціалу на короткодійчу, асоціативну та далекодіючу частини;

- встановити та проаналізувати співвідношення між багатогустинними підходами та існуючими атом-атомними теоріями молекулярних та макромолекулярних рідин;

- на основі проведеного аналізу запропонувати діаграмно обґрунтований метод побудови атом-атомних рівнянь ОЦ та його замикань для молекулярних та макромолекулярних рідин;

- розвинути аналітичні та чисельні методи розв'язку запропонованих інтегральних рівнянь;

- провести аналітичні та чисельні розрахунки, моделюючи структурні (функції розподілу, структурні фактори) та термодинамічні (рівняння стану, фазова рівновага) властивості широкого класу складних та асоційованих рідин, зокрема, таких як димеризаційні, полімеризаційні та сіткоутворюючі рідини та їх суміші, розчини слабких та високовалентних електролітів, розчини сферичних та ланцюгових поліелектролітів.

Об'єктом дослідження є явище асоціації в складних та асоційованих рідинах.

Предметом дослідження є асоційовані рідини, колоїдні та макромолекулярні рідини, розчини електролітів та поліелектролітів, міцелярні розчини, мікроемульсії.

В дисертаційній роботі використовуються та узагальнюються методи статистичної теорії рідин, зокрема, метод функцій розподілу, для опису структурних та термодинамічних властивостей досліджуваних систем, діаграмних розкладів, функціонального диференціювання та топологічної редукції, для побудови багатогустинних інтегральних рівнянь та термодинамічної теорії збурень, метод факторизації Вінера-Хопфа-Бакстера, для отримання аналітичних розв'язків та метод Малієвського-Лабіка і метод прямих ітерацій для отримання чисельних розв'язків багатогустинних рівнянь ОЦ, методи комп'ютерного експерименту Монте-Карло та молекулярної динаміки для тестування адекватності зроблених наближень.

Наукова новизна одержаних результатів.

- В роботі вперше запропоновано систематичний метод побудови багатогустинних інтегральних рівнянь та термодинамічну теорію збурень для асоційованих рідин з центральним характером асоціативної взаємодії. Нами сформульовані ряд нових замикань багатогустинного рівняння ОЦ, таких як асоціативне наближення Перкуса-Євіка (ПЄ), асоціативне середньосферичне наближення (АССН) та асоціативне гіперланцюжкове (АГЛН) наближення.

- На основі багатогустинного підходу запропоновано новий метод врахування ефектів іонної асоціації в іонних системах, зокрема, в таких як водні розчини слабих та високовалентних електролітах, розчини електролітів в середовищі з низькою діелектричною сталою. Застосування двохгустинного та трьохгустинного варіанту АСС наближення вперше дозволило отримати задовільний опис фазової діаграми рідина-газ в системі заряджених твердих сфер.

- Запропоновано узагальнення багатогустинної теорії інтегральних рівнянь для сильно несиметричних асоційованих рідин з взаємодією центрального характеру. Вперше методами теорії інтегральних рівнянь проведено дослідження термодинамічних та структурних властивостей розчинів сферичних поліелектролітів в області параметрів, де більш традиційні підходи, які базуються на ГЛН, не мають розв'язків. На основі аналітичного розв'язку АССН вперше отримано явні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей моделі сильно несиметричних заряджених твердих сфер та досліджені їх властивості в широкій області значень параметрів, які, зокрема, характерні для водних розчинів сферичних поліелектролітів. Показано, що при постійному поверхневому заряді полііона збільшення асиметрії системи приводить до зменшення значень критичної температури та критичної густини фазового переходу рідина-газ твердосферної моделі розчину сферичних поліелектроліту.

- Використовуючи теорію інтегральних рівнянь та ТТЗ для асоційованих рідин з нецентральним характером асоціативної взаємодії, вперше розраховано та досліджено ефекти

полімеризації та утворення просторової сітки зв'язків на рівноважні властивості (функції розподілу, рівняння стану, фазова поведінка) ряду моделей асоційованих рідин, зокрема, моделі асоційованої рідини Сміта-Незбеди, моделі з одним, двома та чотирма асоціативними центрами та моделі води. Запропонований підхід, на відміну від більш традиційних теорій, дозволяє відтворити деякі особливості аномальної поведінки реальної води, такі як аномальну температурну залежність ізотермічної стисливості та близьке до реального низьке значення коефіцієнту стисливості в критичній точці.

- На основі запропонованих методів діаграмного аналізу вперше встановлено зв'язок між атом-атомною теорією Чандлера-Силбі-Ладані (ЧСЛ) для молекулярних рідин та двогустинного варіанту теорії для асоційованих рідин. Доведено, що атом-атомне інтегральне рівняння ЧСЛ є частковим випадком двогустинного рівняння ОЦ в границі повної асоціації. Проведений аналіз дозволив запропонувати нове атом-атомне рівняння для макромолекулярних рідин з нежорсткими молекулами, яке є відповідним узагальненням рівняння ЧСЛ.

- Використовуючи ідею про еквівалентність між атом-атомною теорією молекулярних рідин та теорією асоційованих рідин в границі повної асоціації запропоновано новий метод побудови атом-атомних рівнянь ОЦ та умов його замикання. Проведене систематичне дослідження рівноважних властивостей ряду моделей макромолекулярних рідин, які складаються з гомо- та гетероядерних ланцюгових, зіркових, кільцевих молекул, розчинів поліелектролітів. Показано, що атом-атомна функція розподілу рідини гнучких кільцевих молекул достатньо великих розмірів не залежить від цих розмірів і може бути використана для опису властивостей рідини довгих ланцюгових молекул.

- Запропоновано загальний метод розрахунку термодинамічних властивостей асоційованих та макромолекулярних рідин в термінах розв'язку АССН для даного термодинамічного стану. Вперше запропоновано схему аналітичного опису термодинамічних властивостей молекулярної леннард-джонсівської рідини (рівняння стану, фазова рівновага рідина-газ) на основі аналітичного розв'язку асоціативного середньосферичного наближення для рідини з юкавівською взаємодією.

- Вперше отримано аналітичні розв'язки асоціативного та полімерного наближень Перкуса-Євіка, асоціативного та полімерного середньосферичних наближень і чисельні розв'язки асоціативного гіперланцюжкового наближення для моделей асоційованих та макромолекулярних рідин досліджених в дисертаційній роботі.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що в роботі запропоновано метод опису широкого класу рідин з надзвичайно багатим спектром властивостей в рамках єдиного формалізму. Завдяки цьому з'явилася можливість дослідження рівноважних властивостей макромолекулярних систем на основі таких потужних методів теорії рідкого стану, як

термодинамічна теорія збурень та теорія інтегральних рівнянь. Такі дослідження та інтерпретація на їх основі відповідних експериментальних даних можна проводити при моделюванні ряду складних та асоційованих рідин, зокрема, води та різноманітних водних розчинів, полімерних рідин та розчинів, колоїдних суспензій, розчинів поліелектролітів, міцелярних розчинів, мікроемульсій та інших, з використанням складніших та ближчих до реальності моделей, ніж ті, що були розглянуті в дисертаційній роботі. Отримана інформація може бути використана при конструюванні фазових діаграм та дослідженні границь стабільності згаданих вище систем в залежності від температури, концентрації та інших параметрів.

Запропоновані в дисертаційній роботі методи досліджень знайшли своє застосування та узагальнення в роботах інших дослідників, що відмічено в розділі даного автореферату, в якому обговорюється основний зміст роботи.

Особистий внесок здобувача. Внесок здобувача у роботи, виконані у співавторстві, визначається наступним чином. В роботах [9, 10, 13, 15, 23, 33] дисертанту належить безпосередня участь в постановці задачі, аналізі та обговоренні результатів. Крім того в роботі [23] здобувачеві належить доведення еквівалентності рівняння ЧСЛ та двогустинного варіанту рівняння ОЦ в границі повної асоціації для димерної рідини. В роботі [25] здобувачеві належить частина, що стосується аналітичного розв'язку середньосферичного асоціативного та полімерного наближень багатогустинної теорії асоційованих рідин, а в роботах [32, 41] здобувач виконав всі чисельні розрахунки з використанням рівнянь базисної моделі взаємодіючих силових центрів, ЧСЛ та двогустинного рівняння ОЦ з асоціативним гіперланцюжковим замиканням. У всіх решта роботах здобувачеві належить постановка задачі, аналітичні та чисельні розрахунки. Аналіз та обговорення результатів дослідження у всіх випадках проводився на паритетній основі.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на таких наукових зустрічах: 10th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamic (Prague, 1988), Міжнародна конференція *Nonlinear and Turbulent Processes in Physics* (Київ, 1988), VII annual ELMG Conference (Novosibirsk, 1989), Third Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids (1990, Bechyne), 18th IUPAP International Conference on Statistical Physics (Berlin, 1992), Українсько-французький симпозіум *Condensed Matter: Science & Industry* (Lviv, 1993), Міжнародна конференція *Physics in Ukraine* (Kiev, 1993), *2nd Liquid Matter Conference* (Firenze, 1993), 24th International Conference on Solution Chemistry (Lisbon, 1995), Fourth Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids (1994, Lake Milovy, Czech-Moravian Highlands), AIChE's 1994 Annual Meeting (San Francisco, 1994), Gordon Research Conferences *Chemistry and Physics of Liquids* (Plymouth, 1995), *3rd Liquid Matter Conference* (Norwich, 1996), AIChE's 1996

Annual Meeting (Chicago, 1996), Fifth Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids (Zelezna Ruda, Sumava National Park, 1998), AIChE's 1999 Annual Meeting (Dallas, 1999), Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory (Lviv, 2000). Результати роботи неодноразово обговорювалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і відділу теорії розчинів цього інституту.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 83 роботи. Основні результати дисертації опубліковані в 46 статтях в фахових журналах, що відповідають перелікам ВАК України. Список робіт, котрі містять основні положення дисертації, приведено в кінці автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 279 покликів. Дисертація містить 67 рисунків та 13 таблиць. Повний обсяг дисертації - 359 сторінок. Обсяг основної частини складає 285 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обговорюється стан наукової проблеми, обраної для досліджень, обґрунтована її актуальність, сформульована мета роботи та основні завдання досліджень, показаний зв'язок роботи з науковими темами інституту, відображені її новизна і практичне значення, вказана апробація отриманих результатів та кількість публікацій по темі роботи.

Перший розділ дисертації містить короткий огляд літератури за тематикою досліджень, виконаних в роботі, та обґрунтування вибору напрямків досліджень.

Другий розділ дисертації є визначальним в методичному плані. В ньому розвинуті основні принципи теоретичного опису складних та асоційованих рідин, які використовуються в наступних розділах при моделюванні конкретних систем.

На початку розділу проведено аналіз та пересумовування діаграмних розкладів для великої статистичної суми Ξ та функцій розподілу, запропоновано термодинамічну теорію збурень (ТТЗ) та багатогустинне рівняння ОЦ для асоційованих рідин з центральним характером міжчастинкової взаємодії. З цією метою парний потенціал взаємодії між частинками сорту a і b , U_{ab} , розбивається на суму двох частин, асоціативної, $U_{ab}^{(ass)}$, та неасоціативної, $U_{ab}^{(non)}$. Згідно цього розбиття функція Майєра f_{ab} має вигляд:

$$f_{ab}(12) = f_{ab}^{(non)}(12) + F_{ab}^{(ass)}(12) = f_{ab}^{(non)}(12) + f_{ab}^{(ass)}(12) \exp(-\beta U_{ab}^{(non)}(12)),$$

де положення та орієнтація першої та другої частинки позначені 1 і 2. Таке розбиття функції Майєра приводить до діаграмних розкладів для $\ln \Xi$, густини $\rho_a(1)$, які побудовані на $f_{ab}^{(non)}$ - та $F_{ab}^{(ass)}$ -зв'язках та $z_a^*(i)$ -вершинах. Класифікуючи діаграми за числом асоціативних $F_{ab}^{(ass)}$ -зв'язків, що виходять з їх вершин, припускаючи при цьому, що зв'язність будь якої частинки (число зв'язків на одну частинку) не може перевищувати n , та виконуючи часткове сумування діаграм за рахунок використання комбінованого зв'язку $f_{ab}^{(non)} + 1 = e_{ab}^{(non)}$, ми отримали відповідне розбиття для густини:

$$\rho_a(1) = \sum_{k=0}^n \rho_k^a(1) \quad (1)$$

Тут $\rho_k^a(1)$ є сума діаграм, в яких з фіксованої $z_a^*(1)$ -вершини виходять k $F_{ab}^{(ass)}$ -зв'язків. Використання e_{ab} -зв'язку дозволило зібрати такі діаграми, сума яких є рівна нулю за рахунок стеричної несумісності. Узагальнюючи метод топологічної редукції та використовуючи отримане представлення (1) для густини $\rho_a(1)$ при переході від слабо зв'язаних до сильно

Рис. 1: Діаграми з c^0 для $n = 2$. Суцільна лінія – $f^{(non)}$, штрихова лінія – $e^{(non)}$ і хвиляста лінія – $F^{(ass)}$. Кожна польова вершина містить відповідний σ -фактор.

зв'язаних діаграм, нами отримано віріальний розклад для $\ln \Xi$ в термінах густини k -кратно зв'язаних молекул, ρ_k^a . Вихідною величиною при побудові ТТЗ є вільна енергія системи. Використовуючи отриманий віріальний розклад та стандартні термодинамічні співвідношення, приходимо до відповідного віріального розкладу для вільної енергії, який містить нескінчену суму діаграм c^0 , побудовану на $F_{ab}^{(ass)}$, $f_{ab}^{(non)}$, $e_{ab}^{(non)}$ -зв'язках та σ_k^a -вершинах, де $\sigma_k^a = \sum_{m=0}^k \rho_m^a$. На рисунку 1 зображений діаграмний розклад для c^0 з точністю до чотирьох польових вершин. Нами показано, що c^0 служить генеруючим функціоналом для ієрархії парціальних прямих кореляційних функцій, $c_m^a, c_{lm}^{ab}, \dots$, тобто

$$c_m^a(1) = \frac{\delta c^0}{\delta \sigma_{n-m}^a(1)}, \quad c_{lm}^{ab}(12) = \frac{\delta^2 c^0}{\delta \sigma_{n-l}^a(1) \delta \sigma_{n-m}^b(2)}. \quad (2)$$

Впорядковуючи діаграмний розклад для c^0 за кількістю асоціативних зв'язків та нехтуючи членами, що містять більше, ніж один зв'язок, отримуємо відповідні вирази для c^0 , c_m^a та співвідношення між густинами ρ_m^a . Ці вирази та співвідношення визначають величини, які необхідні для розрахунку вільної енергії, а з нею і всі решта термодинамічних властивостей системи. ТТЗ не дозволяє отримати інформацію про структурні властивості системи, зокрема, про її функції розподілу. Таку інформацію можна отримати з відповідного інтегрального рівняння. Віріальний розклад для парної кореляційної функції $h_{ab}(12)$ в термінах густинних параметрів σ_k^a , отриманий нами за допомогою методів функціонального диференціювання та топологічної редукції, є

$$\rho_a(1)h_{ab}(12)\rho_b(2) = z_a^*(1)z_b^*(2) \frac{\delta^2 \ln \Xi}{\delta z_a^*(1) \delta z_b^*(2)} = \sum_{l,m} \sigma_{n-l}^a(1)^a h_{lm}^{ab}(12) \sigma_{n-m}^b(2),$$

де парціальні кореляційні функції h_{lm}^{ab} , які представляють суму діаграм з l та m $F_{ab}^{(ass)}$ -зв'язками, що виходять з вершин 1 та 2, разом с прямим парціальними кореляційними функціями c_{lm}^{ab} задовільняють інтегральне рівняння типу ОЦ

$$\mathring{\mathbf{h}}(12) = \mathring{\mathbf{c}}(12) + \int \left\langle \mathring{\mathbf{c}}(13) \mathring{\boldsymbol{\sigma}}(s) \mathring{\mathbf{h}}(32) \right\rangle_3 d(3) \quad (3)$$

записане з використанням операторних позначень. Згідно цих позначень з кожною пронумерованою i -ою вершиною будемо асоціювати оператор $\varepsilon_m^a(i)$, який має наступні властивості:

$$\varepsilon_{m+l}^a(i) = \varepsilon_m^a(i) \varepsilon_l^a(i), \quad \varepsilon_m^a(i) = 0 \text{ для } m > n. \quad (4)$$

Тут нижні індекси позначають кількість $F_{ab}^{(ass)}$ -зв'язків, які виходять з i -ої вершини. Одноточкова та двоточкова величини x_m^a та x_{lm}^{ab} можуть бути записані в операторній формі:

$$\mathring{x}_a(1) = \sum_{m=0}^n \varepsilon_m^a(1) x_m^a(1), \quad \mathring{x}_{ab}(12) = \sum_{i,m=0}^1 \varepsilon_i^a(1) \varepsilon_m^b(2) x_{im}^{ab}(12).$$

Аналітичні функції визначаються відповідними розкладами за степенями \mathring{x}_a . Зручно також ввести наступну операцію: $\langle \mathring{x}_a \rangle = x_n^a$. Згідно цієї операції від виразу, що міститься в кутових дужках, залишається лише коефіцієнт, який стоїть перед ε_n^a . У випадку кількох фіксованих вершин індексами коло кутової дужки будемо позначати ті вершини, до яких ця процедура має бути застосована. В рівнянні ОЦ (3) $\mathring{\mathbf{h}}$, $\mathring{\mathbf{c}}$ та $\mathring{\boldsymbol{\sigma}}$ є матриці, що складаються з елементів \mathring{h}_{ab} , \mathring{c}_{ab} та $\mathring{\sigma}_a \sigma_{ab}$. Самоузгоджене співвідношення між густинними параметрами σ_l^a та формально точне співвідношення, яке використовують для генерування наближених умов замикання, є

$$\begin{aligned} \mathring{\rho}_a(1) &= \rho_0^a(1) \exp \left\{ \sum_b \int \left\langle \mathring{g}_{ab}(12) f_{ab}^{(ass)}(12) \mathring{\sigma}_b(2) \right\rangle_2 d(2) \right\}, \\ \mathring{h}_{ab}(12) + 1 &= \varepsilon_{ab}^{(non)}(12) \exp \left[\mathring{h}_{ab}(12) - \mathring{c}_{ab}(12) + \mathring{E}_{ab}(12) \right] \left[1 + f_{ab}^{(ass)}(12) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

де $f_{ab}^{(ass)}(12) = \varepsilon_a^1(1) f_{ab}^{(ass)}(12) \varepsilon_1^b(2)$ і \mathring{E}_{ab} - сума елементарних діаграм. Покладаючи $\mathring{E}_{ab} = 0$ отримуємо наближення типу гіперланцюжкового, а припускаючи, що діаграми з паралельними зв'язками скорочуються з діаграмами з \mathring{E}_{ab} , тобто $\mathring{E}_{ab} + \exp \left[\mathring{h}_{ab} - \mathring{c}_{ab} \right] - 1 - \mathring{h}_{ab} + \mathring{c}_{ab} = 0$, отримуємо наближення типу ПЄ. Ми також пропонуємо наближення типу середньосферичного для системи частинок з твердосферним кором розмірами R_a, R_b

$$\begin{cases} \overset{\circ}{c}_{ab}(12) = -\beta U_{ab}^{(non)}(12) + e_{ab}^{(non)}(12) \overset{\circ}{y}_{ab}(12) \overset{\circ}{f}_{ab}^{ass}(12), & \text{для } r > \frac{1}{2}(R_a + R_b), \\ \overset{\circ}{h}_{ab}(12) = -1, & \text{для } r < \frac{1}{2}(R_a + R_b). \end{cases} \quad (6)$$

де r - віддаль між центрами двох твердих сфер, $\overset{\circ}{y}_{ab} = \overset{\circ}{h}_{ab} - \overset{\circ}{c}_{ab} + 1$.

Багатогустинна теорія, запропонована вище, сформульована таким чином, що частинки кожного сорту є рівноправними у своїх можливостях утворювати асоціативні комплекси. Проте є ряд систем, які характеризуються значною асиметрією частинок різного сорту по відношенню до їх ролі при утворенні асоціацій. Прикладом таких систем можуть бути розчини сферичних поліелектролітів, в яких полііонні частинки мають великий розмір та заряд, а розмір та заряд контріонних частинок є малий. Це приводить до того, що навколо кожного полііона збирається значна кількість контріонів, які, намагаючись компенсувати його заряд, рухаються разом з полііоном як єдине ціле. Утворюються структури, в яких полііон може координувати довільну кількість контріонів, а контріон може бути зв'язаний з обмеженою кількістю полііонів. Таку ситуацію можна описувати за допомогою відповідним чином переформульованого багатогустинного формалізму, що і зроблено в цьому розділі. Для простоти викладу ми обмежились розглядом двохкомпонентної системи, сорти якої умовно позначені як p - полііон (polyion) та c - контріон (counterion). Загальна схема діаграмного аналізу та топологічної редукції залишається незмінною, проте тепер вона має застосовуватись при додатковій умові, згідно якої максимальне значення зв'язності частинок різного сорту є різна, тобто число асоціативних зв'язків, які виходять з вершини сорту a , не може перевищувати n_a . У даному випадку n_c є скінчене, а $n_p \rightarrow \infty$, що дозволяє вважати, що полііонні частинки взагалі не мають станів зв'язності і їх слід описувати в рамках одногустинного формалізму. Таким чином, комбінуючи одногустинний та багатогустинний формалізми в рамках одного підходу, ми приходимо до відповідного узагальнення рівняння ОЦ та його замикання, які в операторних позначеннях формально співпадають з рівнянням ОЦ (3) та його замиканням (5). Різниця полягає в способі операторного представлення величин, які входять в рівняння ОЦ. Як і раніше, з кожною фіксованою вершиною i сорту a з m $F_{ab}^{(ass)}$ -зв'язками асоціюється оператор $\varepsilon_m^a(i)$, який має властивості (4). Проте тепер для одно- та двохточкових величин $\overset{\circ}{\varphi}_a(1)$ і $\overset{\circ}{\varphi}_{ab}(12)$ маємо

$$\overset{\circ}{\varphi}_a(1) = \sum_l^{n_a} \varepsilon_l^a(1) \varphi_l^a(1), \quad \overset{\circ}{\varphi}_{ab}(12) = \sum_{l,m=0}^{n_a \cdot n_b} \varepsilon_m^a(1) \varphi_{ml}^{ab}(12) \varepsilon_l^b(2), \quad n_p = 0 \quad (7)$$

Двогустинний варіант запропонованого АГЛ наближення був використаний іншими авторами¹² при дослідженні явища адсорбції в неупорядкованому пористому середовищі.

Важливим результатом цього розділу є доведення про те, що атом-атомна теорія інтегральних рівнянь ЧСЛ для молекулярних рідин є частковим випадком двогустинної теорії інтегральних рівнянь для асоційованих рідин в границі повної асоціації, що дозволило узагальнити рівняння ЧСЛ для нежорстких молекул. Таким чином, було показано, що рівняння ЧСЛ та його узагальнення представляють двогустинний рівень опису молекулярних рідин. Відмітимо, що таке узагальнене рівняння ЧСЛ містить внутрішньомолекулярні бінарні функції розподілу нежорстких молекул, для розрахунку яких вказані кілька методів. Проте запропонований варіант опису макромолекулярних систем не є самодостатній, оскільки внутрішньомолекулярні функції розподілу не слідує безпосередньо з розв'язку відповідного рівняння ЧСЛ. Цей недолік можна усунути застосовуючи багатогустинний рівень опису. З цією метою нами запропоновано метод побудови атом-атомних рівнянь ОЦ, який ґрунтується на багатогустинному варіанті теорії асоційованих рідин з нецентральним характером асоціативної взаємодії в границі повної асоціації. Зокрема, розглядаючи границю повної асоціації чотиригустинного рівняння ОЦ для багатосортної рідини молекул з двома асоціативними силовими центрами A і B , ми отримали наступне атом-атомне рівняння ОЦ для рідини ланцюгових молекул

$$\mathbf{H}_{\alpha\beta}^{ab}(k) = \mathbf{E}_{\alpha\beta}^{ab}(k) + \sum_{c\gamma} \mathbf{E}_{\alpha\gamma}^{ac}(k) \rho_{\gamma}^{(c)} \mathbf{H}_{\gamma\beta}^{cb}(k), \quad (8)$$

де $\mathbf{H}_{\alpha\beta}^{ab}$, $\mathbf{E}_{\alpha\beta}^{ab}$, $\rho_{\alpha}^{(a)}$, є матриці з елементами $\mathbf{H}_{\alpha,\beta_j}^{ab}$, $\mathbf{E}_{\alpha,\beta_j}^{ab}$ та $\rho_{\alpha_j}^a = (\delta_{i0}\delta_{j0} + \delta_{ij} - 1)\rho_a$, верхні індекси a, b, c, \dots позначають сорт ланцюгової молекули, нижні індекси $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ позначають сорт мономера в ланцюзі певного сорту, а матричні індекси ij , які приймають значення $0, A, B$, позначають стан зв'язності відповідного мономера: 0 - не зв'язаний, $A(B)$ - із зв'язаним силовим центром $A(B)$. Умови замикання цього рівняння будуються за допомогою парціальних кореляційних функцій порожнин (КФП) y_{α,β_j}^{ab} , за аналогією з умовами замикання звичайної теорії інтегральних рівнянь.

КФП зв'язані з функцією розподілу g_{α,β_j}^{ab} співвідношенням

$$g_{\alpha,\beta_j}^{ab}(r) = \exp[-\beta\varphi_{\alpha\beta}^{ab}(r)] y_{\alpha,\beta_j}^{ab}(r) + (1 - \delta_{i0})(1 - \delta_{j0}) B_{\alpha,\beta_j}^{ab} \delta(r - L_{\alpha\beta}^{ab}),$$

$$B_{\alpha_A\beta_B}^{ab} = \frac{\delta_{ab}}{4\pi\rho_a} \frac{\delta_{\alpha,\beta+1}}{\rho_a (L_{\alpha,\alpha-1}^{aa})^2}, \quad B_{\alpha_B\beta_A}^{ab} = \frac{\delta_{ab}}{4\pi\rho_a} \frac{\delta_{\alpha,\beta-1}}{(L_{\alpha,\alpha+1}^{aa})^2}, \quad B_{\alpha_A\beta_A}^{ab} = B_{\alpha_B\beta_B}^{ab} = 0. \quad (9)$$

В останньому параграфі цього розділу обговорюються загальні особливості аналітичного та чисельного методів розв'язку запропонованих інтегральних рівнянь.

Предметом **третього розділу** дисертації є застосування двогустинної теорії асоційованих рідин для дослідження систем, в яких відбувається утворення двочастинкових комплексів за

¹² Trokhymchuk A., Pizio O., Holovko M., Sokolovski S., *J.Phys.Chem.* **100**, 17004(1996)

рахунок асоціації. В залежності від типу асоціативної взаємодії, яка може бути центрального або нецентрального характеру, ми використовуємо відповідний варіант двогустинного формалізму. З метою побудови аналітичних підходів до опису асоційованих рідин ми розглядали такі моделі, які з одного боку є достатньо прості і допускають аналітичний опис, а з іншого боку здатні відтворювати основні риси даного класу рідин. До таких моделей належить, зокрема, модель димеризаційних твердих сфер, в якій утворення двочастинкових комплексів забезпечується наявністю липкої поверхні або липкої точки, розміщеної на певній віддалі L від центра кожної твердої сфери. Успішне застосування традиційного варіанту ТТЗ для опису такої моделі обмежується значеннями L порядку розмірів твердих сфер, тобто у випадку коли димеризація приводить до утворення комплексу з його ефективним об'ємом порядку суми об'ємів його складових.

На основі врахування зміни виключеного об'єму за рахунок асоціації при виборі базисної системи нами була запропонована модифікована ТТЗ, результати якої для константи асоціації та тиску є в хорошій кількісній згоді з відповідними результатами комп'ютерного моделювання в широкій області значень густини, інтенсивності асоціативної взаємодії та значень L в межах $0 < L < \sigma$, де σ розмір твердих сфер. Запропонована методика знайшла своє застосування і узагальнення в роботі інших авторів¹³. Структурні та термодинамічні властивості моделі димеризаційних твердих сфер були досліджені за допомогою двогустинного наближення ПЄ. Нами запропоновано аналітичний розв'язок та вперше отримані явні аналітичні вирази для тиску, порохованого з віріалу та із стисливості. У випадку $L \sim \sigma$ наближення ПЄ забезпечує кількісно задовільний опис як структурних, так і термодинамічних властивостей системи.

Наступним кроком у дослідженні моделі димеризаційних твердих сфер було узагальнення методу аналітичного розв'язку двогустинного наближення ПЄ на випадок багатокomпонентного варіанту моделі, в якій утворюються гетероядерні двоатомні молекули з віддаллю між мономерами рівній контактній віддалі. У цьому випадку наближення ПЄ забезпечує задовільний кількісний опис рівноважних властивостей системи.

З метою врахування ван-дер-ваальсових взаємодій, які, як правило, присутні в реальних системах, та дослідження ефектів від їх конкуренції з вузьконаправленими асоціативними взаємодіями, розглядається модель димеризаційних твердих сфер з асоціативною взаємодією нецентрального характеру та додатковою притягувальною взаємодією сферично-симетричного характеру, представленою потенціалом липкої взаємодії Бакстера. Цей варіант моделі допускає аналітичний розв'язок відповідного замикання двогустинного рівняння ОЦ, що і показано в цьому розділі. Відомо, що модель твердих сфер з поверхневою адгезією має фазовий перехід рідина-газ, отже, в рамках димеризаційної версії такої моделі є можливість дослідити вплив

¹³ Zhou Y.,Stell G. J.Chem.Phys., **102**,8089(1995)

вузконаправлених асоціативних взаємодій на поведінку такого фазового переходу. Відповідний аналіз показав, що із збільшенням інтенсивності асоціативної взаємодії критичне значення температури зростає, а критичні значення тиску та густини зменшуються, що узгоджується з експериментальними даними для асоційованих рідин. Запропонована модель та її опис на основі аналітичного розв'язку наближення ПС була застосована при інтерпретації експериментальних даних при вивченні впливу протеїну на властивості розчину обернених міцел в роботі інших авторів¹⁴.

Хоча модель димеризаційних твердих сфер з поверхневою адгезією виявилася корисною, врахування дисперсійних взаємодій шляхом їх моделювання нескінченно вузьким і нескінченно глибоким потенціалом ϵ , все-таки, далеким від реальності. Крім того, цілком неадекватним буде трактування таким чином далекодіючих взаємодій кулонівського характеру. Тому нами запропоновано так зване асоціативне середньосферичне наближення, яке також допускає аналітичний розв'язок для ряду моделей асоційованої рідини. В цьому розділі ми запропонували метод розрахунку термодинамічних властивостей системи на основі внутрішньої енергії, в результаті чого отримали явні вирази для вільної енергії, хімічних потенціалів та тиску безпосередньо для даного термодинамічного стану в термінах розв'язку АССН для довільного потенціалу взаємодії між частинками.

Запропонована схема розрахунку термодинамічних властивостей системи є особливо корисною у випадку, коли існує аналітичний розв'язок АССН. Такий розв'язок був отриманий нами для багатокомпонентної моделі димеризаційних твердих сфер з потенціалом взаємодії, представленим сумою N юкавівських потенціалів.

Зокрема, було показано, що для $N=1$ та довільної кількості компонент у випадку, коли коефіцієнти потенціалу Юкави можуть бути факторизовані, тобто $A_{ij} = q_i q_j$, розв'язок юкавівської частини відповідного АССН зводиться до розв'язку лише одного алгебраїчного рівняння. Використання отриманого розв'язку дозволило проаналізувати вплив асоціативності на фазову поведінку димеризаційних юкавівських твердих сфер та дослідити особливості розчинності газу в колокритичних умовах. Крім того запропоновано аналітичний метод розрахунку фазової діаграми рідини двоатомних молекул з атом-атомною взаємодією Леннарда-Джонса на основі розв'язку АССН для відповідної юкавівської системи. Отримана фазова діаграма є у задовільній кількісній згоді з відповідною фазовою діаграмою, отриманою за допомогою комп'ютерного експерименту. В останньому параграфі цього розділу досліджується вплив наявності асоціативних взаємодій на структурні властивості системи в умовах просторової неоднорідності. З цією метою розглядалася однокомпонентна модель димеризаційних твердих сфер з $0 < L < \sigma$ коло твердої стінки. Застосовуючи теорію неоднорідних рідин на синглетному рівні та використовуючи аналітичний

¹⁴ Cassin G., Duda Yu.Ja., Holovko M.F., Badiali J.-P., Pileni V., *J.Chem.Phys.* **107**, 2683(1997)

розв'язок двогустинного наближення ПЄ ми розраховали профіль густини системи коло твердої стінки. Дослідження моделей з різним значенням L показало, що наявність залежного від ступеня асоціації змінного виключеного об'єму впливає на форму профілю густини. Зокрема, у випадку низької густини та сильної асоціації спостерігалось збіднення (depletion) профілю коло стінки.

Результати дослідження систем, в яких відбувається полімеризація та утворюється просторова сітка зв'язків, приведені в **четвертому розділі** дисертації. Як перший крок нами застосовувалась ТТЗ для дослідження моделей асоційованих рідин, в якій утворюється просторова сітка зв'язків. Зокрема, вивчалася двовимірною модель води. Ця модель представлена двовимірним леннард-джонсівським диском з трьома 'руками', вздовж яких під кутом 120° можуть утворюватись водневі зв'язки. В результаті досліджень методами комп'ютерного експерименту було показано¹⁵, що ця модель якісно відтворює основні особливості аномальної поведінки реальної води. Використовуючи ТТЗ та виходячи із стандартних термодинамічних співвідношень нами були пораховані молярний об'єм, ізотермічну стисливість, термічний коефіцієнт розширення та теплоємність в залежності від температури при постійному тиску. Порівняння теоретичних результатів з результатами комп'ютерного моделювання показали, що теорія забезпечує кількісно задовільний опис в області високих та проміжних температур. В області низьких температур теорія не є цілком задовільною. Це зв'язано з наближеннями, згідно яких в ТТЗ не враховується утворення кільцевих структур та вважається, що кут між 'руками', вздовж яких формуються водневі зв'язки, не є фіксований.

Спрощений варіант тривимірної моделі води, яка дозволяє аналітичний опис, був запропонований в роботі Колафи і Незбеди¹⁶. Ця модель представлена системою твердих сфер з чотирма взаємодіючими силовими центрами двох видів, H -центрами та e -центрами, розміщеними тетраедрично на поверхні кожної з твердих сфер. Водневі зв'язки формуються за рахунок притягувальної взаємодії між H та e -центрами типу квадратної ями. Так само, як і у випадку двомірної моделі води, спрощена тримірною модель води відтворює основні особливості аномальної поведінки реальної води. Теоретичний опис моделі реалізований на основі ТТЗ для систем з нецентральною асоціативною взаємодією. Порівняння результатів теоретичних розрахунків та комп'ютерного моделювання для коефіцієнта стисливості та внутрішньої енергії показує, що теорія забезпечує хороше узгодження теоретичних та комп'ютерних результатів. Зокрема, рівняння стану, запропоноване нами, дозволяє відтворити наявність мінімуму в ізотермічній стисливості при низьких температурах. Це було показано в роботі інших авторів¹⁷. Хоча запропонована модель адекватно описує характерні особливості поведінки води, які пов'язані з наявністю в ній тримірної сітки водневих зв'язків, відсутність в потенціалі міжчастинкової

¹⁵ Silverstein K.A.T., Haymet A.D.J., Dill K.A., *J.Am.Chem.Soc.* **120**, 3166(1998)

¹⁶ Kolafa J., Nezbeda I., *Mol.Phys.* **61**, 161(1987)

взаємодії доданків, що описують дисперсійні взаємодії, не дозволяє застосовувати таку модель для вивчення особливостей фазового переходу газ-рідина в асоційованих рідинах. З метою усунення цього недоліку моделі та з метою дослідження особливостей фазової рівноваги газ-рідина та впливу на неї конкуренції дисперсійних та асоціативних взаємодій, нами була запропонована модель твердих сфер з поверхневою адгезією та чотирма асоціативними силовими центрами. Застосування ТТЗ дозволило отримати явний аналітичний вираз для вільної енергії системи, з якого, використовуючи стандартні термодинамічні співвідношення можна розрахувати всі термодинамічні властивості системи. Ми дослідили вплив утворення просторової сітки водневих зв'язків на критичні параметри системи. В результаті було показано, що збільшення інтенсивності асоціативної взаємодії приводить до зменшення критичних значень адгезивної енергії ϕ_c , упаковки η_c , коефіцієнта стисливості Z_c та фракції мономерів X_c , що узгоджується з експериментальними даними для асоційованих рідин.

ТТЗ дозволяє отримувати результати лише для термодинамічних властивостей системи. З метою дослідження структурних особливостей асоційованих рідин ми застосовували відповідний варіант багатогустинного рівняння ОЦ. Зокрема, був отриманий аналітичний розв'язок двогустинного наближення ПЄ для моделі асоційованої рідини Сміта-Незбеди (СН), яка представлена системою твердих сфер з одним притягувальним силовим центром, розміщеним на поверхні кожної сфери. Притягувальна взаємодія існує між силовим центром однієї сфери та геометричним центром іншої сфери. Завдяки такій взаємодії в системі може утворюватись просторова сітка зв'язків. Відповідне двогустинне наближення ПЄ відрізняється від звичайного двогустинного наближення ПЄ для димеризації. Отримані результати для функції розподілу, внутрішньої енергії та коефіцієнта стисливості системи порівнювалися з відповідними результатами комп'ютерного моделювання. У всіх випадках отримано добре співпадіння.

Три- та чотиригустинне наближення ПЄ застосовувалися для дослідження властивостей систем, в яких відбувається полімеризація. Зокрема, нами розглядалися моделі, в яких довжина зв'язку між двома сусідніми мономерами є менша, ніж їх розміри, тобто полімеризація з взаємним прониканням мономерів. Прикладом такої моделі може бути двокомпонентна система твердих сфер однакового розміру σ з сферично-симетричною липкою взаємодією між різними сортами, розміщеною на віддалі $\sigma/2 < L < \sigma$. Ми отримали аналітичний розв'язок тригустинного наближення ПЄ, сформульованого для системи з центральним характером взаємодії. Особливістю розв'язку є те, що відповідна факторизаційна функція Бакстера $q_{\alpha\beta}(r)$ є сумою поліному третього степеня та гармонічних функцій з коефіцієнтами, що визначаються з відповідних граничних умов, які задаються умовами замикання в кожному з інтервалів I_i , $I_1 = [0, 1-L]$, $I_2 = [1-L, L]$, $I_3 = [L, 1]$. У

¹⁷ Nezbeda I., Iglesias-Silva G., Mol.Phys. **69**, 767(1990)

випадку аналогічної моделі полімеризації з прониканням, але з нецентральною характером асоціативної взаємодії за рахунок двох притягувальних силових центрів, випадково розміщених на віддалі $r < L/2$ від центра сфери, нами було запропоновано аналітичний розв'язок відповідного чотиригустинного наближення ПЄ та проведено детальний аналіз функцій розподілу та структурного фактору системи. Показано, що структурний фактор має так званий перед-пік (pre-peak) при малих значеннях хвильового вектора, що узгоджується з експериментальними даними і свідчить про утворення відносно великих кластерів частинок. Отримані результати для структурного фактора успішно були використані при інтерпретації експериментальних даних по розсіюванню нейтронів розплавленою сіркою.

Нами також був розглянутий загальний випадок багатокомпонентної моделі полімеризаційних твердих сфер з нецентральною асоціативною взаємодією між двома асоціативними силовими центрами, випадково розміщеними на поверхні кожної сфери. Ця модель була досліджена на основі відповідним чином сформульованого чотиригустинного наближення ПЄ. Був виконаний детальний аналіз структурних та термодинамічних властивостей варіанту моделі, яка полімеризується в багатокомпонентну суміш гнучких гетероядерних ланцюгових молекул фіксованої довжини. Зокрема, була досліджена залежність фракції зв'язаних та вільних частинок від густини, інтенсивності асоціативної взаємодії та довжини утворюваного ланцюга. У випадку повної асоціації був запропонований метод розділення повної функції розподілу на внутрішньомолекулярну і міжмолекулярну та проведено їх порівняння з відповідними функціями розподілу, отриманими з комп'ютерного експерименту. Запропонована теорія задовільно описує структуру системи для ланцюгів довжиною 16-20 мономерів у всій області густин. При збільшенні довжини ланцюгів передбачення теорії стають менш задовільними в області низьких густин.

В останньому параграфі цього розділу ми вертаємось до дослідження двовимірної моделі води, цього разу на основі багатогустинного рівняння ОЦ та відповідного замикання ПЄ. На відміну від ТТЗ рівняння ОЦ дозволяє розраховувати не тільки термодинамічні властивості, але і структурні. При цьому ми отримали дещо кращий опис термодинамічних властивостей системи. Отримані результати для функції розподілу є в хорошій згоді з результатами комп'ютерного експерименту для високих і проміжних температур, при низьких температурах узгодження є тільки напівкількісне.

П'ятий розділ дисертації присвячений дослідженню асоціативних ефектів в системах з електростатичною взаємодією. З метою послідовного опису ефектів екранування в асоційованих рідинах нами запропоновано узагальнення існуючих підходів до врахування наявності далекодіючих електростатичних взаємодій в рамках багатогустинного формалізму.

Традиційно вважається, що для систем з електростатичною взаємодією гіперланцюжкове (ГЛ) наближення є найбільш задовільним. Проте це виявилось справедливим лише для систем, в яких

глибина потенціальної ями є порядку kT . У випадку водного розчину 2-2 електроліту, представленого системою м'яких заряджених сфер в середовищі з діелектричною сталою $\varepsilon = 78.36$, глибина потенціальної ями $\epsilon \sim 6kT$, що для середніх та малих концентрацій електроліту приводить до асоціативних ефектів. В цих умовах ГЛ наближення дає незадовільні результати, передбачаючи, зокрема, появу максимуму на функції розподілу одноіменно заряджених іонів, який інтерпретувався як наявність іонних триплетів. З метою дослідження ефектів асоціації в розчинах електролітів нами запропоновано двогустинну версію ГЛ наближення, яка ґрунтується на багатогустинній теорії асоційованих рідин з центральним характером взаємодії. Нами також запропоновано оптимізовану процедуру розбиття повного потенціалу на асоціативну та неасоціативну частини, яка мінімізує вільну енергію системи. Слідуючи загальній схемі чисельного розв'язку багатогустинних рівнянь ОЦ, приведеній в першому розділі дисертації, ми отримали чисельний розв'язок запропонованого ГЛ наближення та розрахували функції розподілу системи, фракції іонних димерів та тримерів в широкій області концентрацій. У всіх випадках результати теорії добре узгоджуються з результатами комп'ютерного експерименту, як для структури, так і для фракції утворених димерів та тримерів. При цьому показано, що функція розподілу одноіменно заряджених іонів не має максимуму, який прогнозується звичайним ГЛ наближенням. Це повністю узгоджується з висновками комп'ютерного та реального експерименту. Запропонована теорія була використана іншими авторами при дослідженні водного розчину асиметричного 1-3 електроліту¹⁸.

Наступним об'єктом дослідження є розчини сильно несиметричних електролітів, які часто використовують при моделюванні розчинів сферичних поліелектролітів, міцелярних розчинів, мікроемульсій та колоїдних дисперсій. В цьому розділі ми застосовуємо найпростіший двогустинний варіант теорії для опису двокомпонентної суміші полііонів та контрїонів. Результати двогустинного варіанту теорії дуже добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання, він успішно був застосований до опису ряду систем та моделей розчинів сильнонесиметричних електролітів. Зокрема, нами був проведений порівняльний аналіз результатів запропонованої теорії і часто вживаного коміркового підходу з використанням рівняння Пуассона-Больцмана, для розчину сильно несиметричного електроліту з параметрами, які використовуються при моделюванні властивостей таких міцелярних розчинів як SOS (sodium octanesulfonate), NTAB (nonyltrimethylammonium bromide), DTAB (decyltrimethylammonium bromide) та SDS (sodium dodecyl sulfate). Було показано, що комірковий підхід є задовільним у випадку одновалентних контрїонів в області невисоких концентрацій. Важливою особливістю АГЛ наближення є те, що воно дозволяє отримати результати і при таких значеннях параметрів системи, при яких звичайне ГЛН не має розв'язку. Відмітимо, що область розбіжності звичайного

¹⁸ Wang J., Haymet A.D.J., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **90**, 1245(1994)

ГЛН часто пов'язували з областю фазової нестабільності системи. Наші результати показали, що це припущення не відповідає реальності.

Сильно несиметричні електроліти часто використовуються як модель для опису властивостей розчинів глобулярних протеїнів. Відомо, що багато протеїнів можуть димеризуватися (або утворювати вищі агрегати) в розчині і що ступінь самоасоціації може бути досить суттєвим навіть в розведеному розчині. Як перший крок у дослідженні ефектів самоасоціації глобулярних протеїнів нами застосовано однокомпонентну модель сильно несиметричного електроліту, згідно якої вихідна двокомпонентна суміш полііонів та контрйонів замінюється на однокомпонентну систему полііонів з ефективним потенціалом взаємодії, представленим екранованим кулонівським потенціалом. Запропоновано просту варіаційну процедуру, яка зв'язує ефективні розміри полііонів з їх реальними розмірами, зарядом, концентрацією додаткового електроліту та іншими характеристиками розчину. З метою врахування ефектів асоціації ми вважаємо, що частина полііонів утворює димери. Рівняння стану такої двокомпонентної суміші мономерів та димерів було успішно використано при інтерпретації результатів експерименту з вимірювання осмотичного тиску водних розчинів кількох різних протеїнів, зокрема, BSA (bovine serum albumin) (Рис.2) та HSA (human serum albumin). Для більш послідовного врахування ефектів асоціації між макроіонами в двокомпонентному контрйон-полііонному розчині нами була запропонована модель сильноасиметричного електроліту з короткодійним напрямленим притяганням між макроіонами, на додаток до звичайних кулонівських взаємодій. Дослідження цієї моделі було виконано на основі узагальнення та об'єднання двогустинного формалізму для сильноасиметричних систем та для систем з нецентральною характером асоціативної взаємодії. Було показано, що ця проста модель у змозі врахувати вплив на асоціацію макроіонів таких факторів, як макроіонна концентрація, інтенсивність короткодійного притягання, заряду, розмірів макроіонів та інших іонних компонент в системі.

Рис. 2: Осмотичний коефіцієнт в залежності від концентрації BSA. Суцільна лінія та символи (+++) - теоретичні та експериментальні результати при рН 7.3, штрихова лінія та символи (xxx) - теоретичні та експериментальні результати при рН 5.4. Заряд протеїну є -20 та -9 відповідно при рН 7.3 та 5.4.

В цьому розділі дисертації розвиваються також аналітичні методи опису ефектів асоціації в іонних системах. З цією метою використовується аналітичний розв'язок АССН (6) з відповідною кількістю густин. У випадку системи заряджених димеризаційних твердих сфер розмірами σ , та довжиною зв'язку димера L розв'язок АССН був отриманий нами на основі методу факторизації Бакстера. У випадку $L = \sigma$ цей розв'язок суттєво спрощується і зводиться до розв'язку одного алгебраїчного рівняння. В термінах розв'язку цього рівняння та на основі схеми, запропонованої в третьому розділі були отримані явні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи, які були використані іншими авторами¹⁹ для інтерпретації експериментальних даних з вимірювання осмотичного тиску ряду неводних розчинів 1-1 електролітів. Дослідження структурних та термодинамічних особливостей моделі при $L < \sigma$ були виконані при таких параметрах даної моделі електроліту, які використовують для моделювання 2-2 електроліту. Нами була досліджена залежність фракції незв'язаних іонів $x = \rho_0 / \rho$ від значень β^* , K_0 і L і показано, що при зростанні β^* і/або K_0 і/або концентрації вона зростає. Така поведінка узгоджується з принципом Ле Шател'є, оскільки процес димеризації можна розглядати як екзотермічну реакцію. Було проведено порівняння бінарних функцій розподілу, отриманих теоретично та методом Монте-Карло. Таким чином димеризаційна модель електроліту та її теоретичний опис на основі АССН може бути використаний для моделювання рівноважних властивостей іонних систем.

До сих пір наші дослідження обмежувалися моделями іонних систем, в яких ефекти асоціації були представлені лише димеризацією. В цьому розділі розглядається полімеризаційна модель заряджених твердих сфер, в якій кожна сфера має дві липкі точки A і B , випадковим чином розміщені на її поверхні. Аналітичний розв'язок чотиригустинного АССН був отриманий нами методом факторизації Бакстера. В кінцевому рахунку ми отримали систему алгебраїчних рівнянь для густинних параметрів та для параметра екранування Γ . В термінах цих невідомих нами також були отримані загальні вирази для термодинамічних функцій системи.

¹⁹ Krienke H., Barthel J., Holovko M.F., Kapko V.I., Protsykevich I.A., *Cond.Matt.Phys.* **6**, 23(2000)

Проблема теоретичного опису фазового переходу рідина-газ в системі заряджених твердих сфер, зокрема, проблема розрахунку відповідної фазової діаграми, привертає увагу дослідників на протязі близько трьох десятиліть. Попередні теоретичні дослідження та дослідження виконані методами комп'ютерного моделювання дозволяють зробити висновок, що в околі області фазового переходу фракція вільних іонів є дуже малою і рівноважні властивості системи визначаються присутністю нейтральних іонних кластерів, серед яких нейтральні іонні пари вносять найбільший вклад.

Рис. 3: Фазова діаграма моделі заряджених твердих сфер: суцільна лінія - АССН, штрихова лінія - (1) ССН, (2) ССНЗ Жу-Стелл, (3) Фішер-Левін; ромби, кола - комп'ютерне моделювання.

Припускаючи, що всі такі іонні кластери можуть бути представлені нейтральними полярними діатомами у випадку симетричної 1-1 моделі або нейтральними полярними триатомами у випадку асиметричної 1-2 моделі, та використовуючи отримані вирази для термодинамічних властивостей заряджених димеризаційних та полімеризаційних твердих сфер в границі повної асоціації ми розрахували відповідну фазову діаграму рідина-газ. На рисунку 3 приведено порівняння фазових діаграм, отриманих теоретично і за допомогою методів комп'ютерного моделювання. На цьому ж рисунку показані результати теорії Жу та інших²⁰ і варіанту теорії Фішера і Левіна²¹ з послідовним врахуванням вкладу від твердосферної взаємодії. Передбачення нашої теорії є у кращій згоді з результатами комп'ютерного моделювання ніж передбачення інших теорій.

²⁰ Zhou Y., Yeh S., Stell G., *J.Chem.Phys.* **102**, 5785(1995)

²¹ Fisher M.E., Levin Y., *Phys.Rev.Lett.* **71**, 3826(1993); Zhou Y., Yeh S., Stell G., *J.Chem.Phys.* **102**, 5785(1995)

При побудові аналітичного методу опису структурних властивостей моделі заряджених твердих сфер на основі АССН (6) нами запропоновано виділяти асоціативну частину потенціалу в формі потенціалу Юкави, оскільки загальна схема аналітичного розв'язку звичайного ССН для кулонівських систем з додатковою юкавівською взаємодією є відома. Ця схема аналітичного розв'язку була узагальнена на випадок АССН. При цьому параметри юкавівського потенціалу визначалися з умови мінімуму вільної енергії. Чисельні розрахунки проводились для моделі заряджених твердих сфер з параметрами, які використовуються при моделюванні водного розчину 2-2 електроліту. Отримані функції розподілу та внутрішня енергія системи значно краще узгоджуються з результатами комп'ютерного експерименту, ніж відповідні результати звичайного ССН.

Аналітичний варіант теорії запропоновано також і для розчинів сильно несиметричних електролітів. В цьому випадку розчин моделювався системою заряджених сильно несиметричних (відносно зарядів та розмірів) твердих сфер. Нами отримано аналітичний розв'язок відповідного двогустинного АССН для загального випадку багатокомпонентної системи з асоціативною частиною потенціалу представленою липкою взаємодією між полііонами та контріонами. На основі цього розв'язку отримано явні аналітичні вирази для термодинамічних властивостей системи та проведено їх чисельне дослідження для моделей розчинів 1-10, 1-20 та 2-20 електроліту з асиметрією у розмірах 1:10. При цьому інтенсивність асоціативної взаємодії визначалася з узагальнення методу, запропонованого в рамках традиційного ССН Ебелінгом та Гріго²². Отримано задовільне узгодження теоретичних результатів та результатів комп'ютерного моделювання, зокрема, в області низьких та проміжних концентрацій, недосяжних для традиційних теорій.

У **шостому розділі** дисертації представлено подальший розвиток та застосування багатогустинної теорії інтегральних рівнянь для молекулярних та макромолекулярних рідин, запропонованої в другому розділі. На початку розділу розглядається застосування рівняння ЧСЛ для дослідження властивостей рідини триатомних молекул із змінним ступенем гнучкості. Молекули представлені ланцюжком трьох твердих сфер однакового розміру $\sigma=1$ з внутрішньомолекулярним потенціалом взаємодії між двома крайніми сферами $\beta\phi_{13}^{(intra)}(r) = \varepsilon(4-r^2)/2$ для $1 \leq r \leq 2$. Відповідне рівняння ЧСЛ, доповнене умовами замикання ПЕ було розв'язане чисельно. Отримані результати для внутрішньомолекулярної та міжмолекулярної функцій розподілу мають задовільне узгодження з результатами комп'ютерного експерименту. При застосуванні рівняння ЧСЛ до рідини довших ланцюгових або зіркових молекул нами було запропоновано просте наближення, згідно якого всі внутрішньомолекулярні функції розподілу між безпосередньо не зв'язаними мономерами молекули рівні нулю. На основі

аналітичного розв'язку наближення ПЄ для багатокомпонентної суміші ланцюгових та зіркових молекул були отримані функції розподілу системи та її рівняння стану. Теоретичні результати для структури є у задовільній згоді з результатами комп'ютерного моделювання для суміші відносно коротких ланцюгів ~ 6 та в області середніх та високих густин. Отримане рівняння стану задовільно працює для системи зіркових молекул з трьома та чотирма руками довжиною в три та п'ять мономерних одиниць і його точність є одного порядку з точністю узагальненої димерної теорії Флорі²³.

Багатогустиний підхід до опису макромолекулярних рідин, запропонований у другому розділі дисертації, на відміну від підходу ЧСЛ, не потребує інформації зі сторони про внутрішньомолекулярні функції розподілу, оскільки вони слідуєть безпосередньо з розв'язку відповідного рівняння ОЦ. В цьому розділі запропоновані аналітичні розв'язки атом-атомного рівняння ОЦ (8) та його модифікацій у наближенні ПЄ для ряду моделей макромолекулярних рідин з твердосферною атом-атомною взаємодією. На основі цих розв'язків ми дослідили термодинамічні та структурні властивості систем, що складаються з ланцюгових, зіркових та кільцевих гетероядерних молекул, в широкій області значень густини та розмірів макрочастинок. Нами сформульовано кілька рівнянь стану цих систем, проведено їх порівняння з існуючими рівняннями стану. Це дозволило зробити висновок про те, що рівняння стану отримане зі стисливості, дає результати, точність яких є порівнювальною з точністю рівняння стану узагальненої димерної теорії Флорі. Порівняння теоретичних та комп'ютерних результатів для функцій розподілу показало, що передбачення теорії є кількісно задовільне для молекулярних систем, які складаються з молекул розмірами в 16-20 мономерних одиниць.

У випадку рідини кільцевих молекул достатньо великих розмірів це порівняння дозволило зробити висновок про те, що атом-атомні функції розподілу не залежать від цих розмірів і можуть бути використані для опису властивостей системи довгих ланцюгових молекул (Рис.4). Цей висновок узгоджується з аналогічним висновком отриманим недавно на основі комп'ютерного моделювання системи довгих ланцюгових та кільцевих молекул на гратці²⁴. У випадку рідини ланцюгових молекул запропонований нами підхід був використаний в роботі інших авторів²⁵. З метою врахування наявності дисперсійних взаємодій, які присутні в реальних макромолекулярних рідинах, були розглянуті системи з леннард-джонсівською та юкавівською атом-атомною взаємодією. Для опису рідини ланцюгових леннард-джонсівських молекул використовувався чисельний розв'язок рівняння ОЦ (8) в наближенні ПЄ, а у випадку рідини ланцюгових юкавівських молекул використовувався аналітичний розв'язок відповідного АСЧН. Для

²² Ebeling W., Grigo M. *Ann.Phys.* **37**, 21(1980)

²³ Yethiraj A., Hall C.K., *J.Chem.Phys.*, **94**, 3943(1991)

²⁴ Brown S., Szamel G., *J.Chem.Phys.* **108**, 4705(1998)

²⁵ Chang J., Kim H., *J.Chem.Phys.* **109**, 2579(1998)

розрахунку термодинамічних властивостей системи нами був узагальнений метод, запропонований в третьому розділі дисертаційної роботи, на випадок багатокomпонентної суміші гетероядерних ланцюгових молекул та отримані явні аналітичні вирази для вільної енергії, тиску та хімічних потенціалів в термінах розв'язку АССН для даного термодинамічного стану.

Рис. 4: Бінарна функція розподілу $g(r)$ та структурний фактор $S(k)$ для рідини кільцевих молекул при різних густинах мономерів. Суцільні лінії - теоретичні результати, штрихові лінії та символи - результати комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло (МК) для 8,16,32,50-мерів. В межах шкали рисунку результати МК для кілець різної довжини співпадають з теоретичними результатами.

В цьому розділі також отриманий аналітичний розв'язок АССН для суміші твердосферних гетероядерних ланцюгових молекул з зарядженими мономерами. Така модель використовується при описі розчинів поліелектролітів. Запропонований метод розв'язку був застосований в роботі інших авторів при дослідженні термодинамічних властивостей варіанту моделі, представленою сумішшю ланцюгових полііонів та мономерних контріонів²⁶.

Висновки, приведені в кінці роботи, містять перелік найбільш важливих результатів, отриманих в дисертаційній роботі, та підсумовують проведені дослідження. Зокрема, тут відмічено, що в роботі запропонований новий статистико-механічний підхід до опису рівноважних властивостей складних та асоційованих рідин.

Основними висновками та результатами роботи є:

²⁶ von Solms N., Chiew Y.C., *J.Chem.Phys.* **111**, 4839(1999)

1. Запропоновано систематичний метод побудови багатогустинних інтегральних рівнянь та термодинамічну теорію збурень для асоційованих рідин з центральним характером взаємодії. На основі строгого діаграмного аналізу отримано багатогустинне рівняння ОЦ та умови його замикання, віріальний розклад для вільної енергії в термінах густини n -кратно зв'язаних молекул та співвідношення між цими густинами, яке є статистико-механічним узагальненням закону діючих мас. Запропоновано ряд нових замикань багатогустинного рівняння ОЦ.

2. В рамках багатогустинного підходу запропоновано метод врахування ефектів іонної асоціації. Застосування цього методу для моделювання ряду складних та асоційованих рідин, зокрема, таких як розчини слабких та високовалентних електролітів, розчини електролітів в середовищі з низькою діелектричною сталою, дозволило описати в рамках єдиного формалізму ефекти іонної асоціації різної природи. У випадку водного розчину 2-2 електроліту показано, що припущення більш традиційних теорій про наявність значної кількості іонних триплетів в системі, не відповідають дійсності. Отримано задовільне передбачення для фазової діаграми рідина-газ в моделі заряджених твердих сфер.

3. Отримано узагальнення багатогустинної теорії інтегральних рівнянь для сильно несиметричних асоційованих рідин. Проведено систематичне дослідження термодинамічних та структурних властивостей розчинів сильно несиметричних електролітів, які є моделлю для розчинів сферичних поліелектролітів, міцелярних розчинів, мікроемульсій та колоїдних дисперсій. Дослідження виконано також і в області параметрів, раніше недоступних для більш традиційних підходів. При цьому показано, що припущення про зв'язок між розбіжністю звичайного ГЛН в цій області і фазовою нестабільністю системи²⁷ не відповідає реальності. Запропоновано метод врахування ефектів асоціації між полііонами в розчині сильно несиметричних електролітів, який дозволив успішно описати експериментальні дані по вимірюванню осмотичного тиску у водних розчинах глобулярних протеїнів, зокрема, таких як BSA (bovine serum albumin) та HSA (human serum albumin). Показано, що при постійному поверхневому заряді полііона збільшення асиметрії системи зменшує значення критичної температури та критичної густини фазового переходу рідина-газ твердосферної моделі розчину сферичних поліелектроліту.

4. Запропоновано узагальнення та застосування багатогустинної теорії інтегральних рівнянь та термодинамічної теорії збурень для асоційованих рідин з нецентрального характером асоціативної взаємодії. Проведено дослідження впливу ефектів димеризації, полімеризації та утворення просторової сітки зв'язків на рівноважні властивості ряду моделей асоційованих рідин, зокрема, на їх фазову поведінку. Запропонований підхід дозволяє відтворити деякі особливості аномальної поведінки реальної води (аномальну температурну залежність ізотермічної стисливості та близьке до реального низьке значення коефіцієнту стисливості в критичній точці).

²⁷ Belloni L., *Phys.Rev.Lett.* **57**,2026(1986)

5. Показано, що атом-атомна теорія інтегральних рівнянь ЧСЛ для молекулярних рідин є частковим випадком двогустинної теорії інтегральних рівнянь для асоційованих рідин в границі повної асоціації. Запропоновано узагальнення рівняння ЧСЛ для нежорстких молекул. Застосування цього рівняння забезпечує задовільний опис рідини відносно коротких ланцюгових молекул.

6. Запропоновано метод побудови діаграмно обґрунтованих атом-атомних рівнянь ОЦ для молекулярних та макромолекулярних рідин. Проведено систематичне дослідження рівноважних властивостей (функцій розподілу, рівняння стану, фазової поведінки) ряду моделей макромолекулярних (гомо- та гетероядерні ланцюгові, зіркові, кільцеві олігомери) рідин, розчинів іонних олігомерів. Зокрема, на основі цих досліджень зроблено висновок про те, що атом-атомна функція розподілу рідини гнучких кільцевих молекул достатньо великих розмірів не залежить від цих розмірів і може бути використана для опису властивостей рідини довгих ланцюгових молекул.

7. Сформульовано загальний метод розрахунку термодинамічних властивостей асоційованих та макромолекулярних рідин в термінах розв'язку АССН для даного термодинамічного стану. Запропоновано аналітичний опис термодинамічних властивостей молекулярної леннард-джонсівської рідини (рівняння стану, фазова рівновага рідина-газ) на основі аналітичного розв'язку АССН для рідини з юкавівською взаємодією.

8. Отримано аналітичні розв'язки асоціативного та полімерного наближень Перкуса-Євіка, асоціативного та полімерного середньосферичних наближень і чисельні розв'язки асоціативного гіперланцюжкового наближення для моделей асоційованих та макромолекулярних рідин досліджених в дисертаційній роботі.

Основні результати дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V. On the application of the EXP-like approximation for the description of the site-site ion-molecular models // Mol. Phys.- 1989.- V. 68, No 5.- P.1239-1253.
2. Nezbeda I., Kolafa J., Kalyuzhnyi Yu.V. Primitive model of water. II. Theoretical results for the structure and thermodynamic properties // Mol. Phys.- 1989.- V. 68, No 1.- P.143-160.
3. Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V., Heinzinger K. Electrostatic and packing contributions to the structure of water and aqueous electrolyte solutions // Z. Naturforsch.- 1990.- V. 45a, P.687-694.
4. Smith D., Kalyuzhnyi Yu.V., Haymet A.D.J. Computer simulation of the model 2-2 electrolyte: multiple time-step molecular dynamic // J. Chem. Phys.- 1991.- V. 95, No 12.- P.9165-9171.
5. Kalyuzhnyi Yu.V., Nezbeda I. Analytic solution of the Wertheim's OZ equation for the Smith-Nezbeda model of associated liquids // Mol. Phys.- 1991.- V. 73, No 3.- P.703-713.

6. Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V. On the effects of association in the statistical theory of ionic systems. Analytic solution of the PY-MSA version of the Wertheim theory // *Mol. Phys.*- 1991.- V. 73, No 5.- P.1145-1157.
7. Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F., Haymet A.D.J. Integral equation theory for associating liquids: Weakly associated 2-2 electrolytes // *J. Chem. Phys.*- 1991.- V. 95, No 12.- P.9151-9164.
8. Kalyuzhnyi Yu.V., Vlachy V. Integral equation theory for highly asymmetric electrolyte solutions // *Chem. Phys. Lett.*- 1993.- V. 215, No 5.- P.518-522.
9. Kalyuzhnyi Yu.V., Duda Yu.Ja. Analytic solution of the Wertheim's PY approximation for the shielded sticky-point model of associating liquid // *Cond. Matt. Phys.*- 1993.- Iss. 2.- P.20-31.
10. Kalyuzhnyi Yu.V., Protsykevych I.A., Holovko M.F. Solution of the associative Percus-Yevick approximation for n-component mixture of dimerizing hard spheres // *Chem. Phys. Lett.*- 1993.- V 215, No 1,2,3.- P.1-4.
11. Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F. An analytical study of the effects of association in the 2-2 electrolyte solution. I. Associative mean spherical approximation // *Mol. Phys.*- 1993.- V. 80, No 5.- P.1165-1176.
12. Kalyuzhnyi Yu.V., Stell G. On the effects of association in the fluids with spherically symmetric interactions. I. Cluster expansions and integral equations // *Mol. Phys.*-1993.- V. 78, No 5.- P.1247-1258.
13. Калюжний Ю.В., Дуда Ю.Я., Головко М.Ф. Димеризаційна модель липких твердих сфер. Аналітичний розв'язок ПЙ-варіанта теорії Вертхайма // *Укр. фіз. жур.*- 1994.- Т. 39, No 9,10.- С.979-984.
14. Kalyuzhnyi Yu.V., Stell G., Llano-Restrepo M.L., Chapman W.G., Holovko M.F. Primitive models of chemical association. I Theory and simulation for dimerization // *J. Chem. Phys.*- 1994.- V. 101, No 9.- P.7939-7952.
15. Дуда Ю.Я., Калюжний Ю.В., Головко М.Ф. Вплив асоціативності на критичні параметри системи ЛТЦ // *Укр. фіз. жур.*- 1995.- Т. 40, No 1,2.- С.62-67.
16. Kalyuzhnyi Yu.V., Vlachy V., Holovko M.F., Stell G. Multidensity integral equation theory for highly asymmetric electrolyte solutions // *J. Chem. Phys.*- 1995.- V. 102, No 14.- P.5770-5780.
17. Chialvo A.A., Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. in *Innovations in Supercritical Fluids: Science and Technology*, edited by K.W.Hutchenson, N.R.Forster (ACS, Washington, 1995).
18. Kalyuzhnyi Yu.V., Stell G., Holovko M.F. Analytical solution of the multidensity OZ equation for polymerizing fluid // *Chem. Phys. Lett.*- 1995.- V 235.- P.355-364.
19. Kalyuzhnyi Yu.V., Stell G. Solution of the polymer MSA for the polymerizing primitive model of electrolytes // *Chem. Phys. Lett.*- 1995.- V 240.- P.157-164.

20. Kalyuzhnyi Yu.V., Pizio O., Sokolowski S. Density profiles of one-component shielded sticky shell fluid near hard wall // Chem. Phys. Lett.- 1995.- V 242.- P.297-303.
21. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. Solution of the polymer PY approximation for the multicomponent totally flexible sticky two-point model of polymerizing fluid // J. Chem. Phys.- 1995.- V. 103, No 8.- P.3265-3267.
22. Chialvo A.A., Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. Solvation thermodynamics of gas solubility at sub- and near-critical conditions // AIChE Journal - 1996.- V. 42, No 2.- P.571-584.
23. Duda Yu.Ja., Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F. Solution of the associative MSA for the shielded sticky point electrolyte model // J. Chem. Phys.- 1996.- V. 104, No 3.- P.1081-1089.
24. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. On the relation between the Wertheim's two-density integral equation theory for associating fluids and Chandler-Silbey-Ladanyi integral equation theory for site-site molecular // J. Chem. Phys.- 1996.- V. 104, No 9.- P.3325-3328.
25. Blum L., Kalyuzhnyi Yu.V., Bernard O., Herrera-Pacheco J.N. Sticky charged hard spheres in the mean-spherical approximation: a model for colloids and polyelectrolytes // J. Phys.: Cond. Matter - 1996.- V. 8.- P.A143-A167.
26. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. Solution of the Chandler-Silbey-Ladanyi equation for the multicomponent hard-sphere site-site molecular fluid. Percus-Yevick approximation // J. Chem. Phys.- 1996.- V. 105, No 5.- P.2011-2019.
27. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. Phase diagram for the dimerizing hard-core Yukawa fluid // Mol. Phys.- 1996.- V. 87, No 1.- P.249-255.
28. Hribar B., Kalyuzhnyi Yu.V., Vlachy V. Ion-ion correlations in highly asymmetric electrolytes // Mol. Phys.- 1996.- V. 87, No 6.- P.1317-1331.
29. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. Phase diagram for the Lennard-Jones fluid modelled by the hard-core Yukawa fluid // Mol. Phys.- 1996.- V. 87, No 6.- P.1459-1462.
30. Kalyuzhnyi Yu.V., Lin C.-T., Stell G. Primitive models of chemical association. II. Polymerization into flexible chain molecules of prescribed length // J. Chem. Phys.- 1997.- V. 106, No 4.- P.1940-1949.
31. Kalyuzhnyi Yu.V. Polymer Percus-Yevick ideal chain approximation for the Lennard-Jones chain fluid // Cond. Matt. Phys.- 1997.- Iss. 10.- P.51-60.
32. Rebolj N., Kristl J., Kalyuzhnyi Yu.V., Vlachy V. Structure and thermodynamis of micellar solutions in isotropic and cell models // Langmuir - 1997.- V. 13.- P.3646-3651.
33. Duda Yu., Vakarín E., Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F. Analytical treatment of fused hard sphere chain model. $0.5 < L < 1$ // Physica A - 1997.- V. 245.- P.393-410.
34. Kalyuzhnyi Yu.V. Solution of the Polymer Percus-Yevick approximation for the multiarm star polymerization // Cond. Matt. Phys.- 1997.- Iss. 11.- P.71-86.

35. Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F. Thermodynamics of the associative mean spherical approximation for the fluid of dimerizing particles". // J. Chem. Phys.- 1998.- V. 108, No 9.- P.3709-3715.
36. Lin C.-T., Kalyuzhnyi Yu.V., Stell G. Primitive models of chemical association. III. Totally flexible sticky two-point model for multicomponent heteronuclear fixed-chain-length polymerization // J. Chem. Phys.- 1998.- V. 108, No 15.- P.6513-6524.
37. Kalyuzhnyi Yu.V., Lin C.-T., Stell G. Primitive models of chemical association. IV. Polymer Percus-Yevick ideal chain approximation for heteronuclear hard-sphere chain fluid // J. Chem. Phys.- 1998.- V. 108, No 15.- P.6525-6534.
38. Kalyuzhnyi Yu.V., Vlachy V. Study of a model polyelectrolyte solution with directional attractive forces between the macroions // J. Chem. Phys.- 1998.- V. 108, No 18.- P.7870-7875.
39. Kalyuzhnyi Yu.V. Thermodynamics of the polymer mean-spherical ideal chain approximation for a fluid of linear chain molecules // Mol. Phys.- 1998.- V. 94, No 4.- P.735-742.
40. Kalyuzhnyi Yu.V., Režič J., Vlachy V. Analysis of the osmotic pressure data for aqueous protein solutions via a one-component model // Acta Chimica Slovenica - 1998.- V. 45, No 2.- P.199-208.
41. Predota M., Nezbeda I., Kalyuzhnyi Yu.V. Fluids of pseudo-hard bodies II. Reference models for water, methanol and ammonia // Mol. Phys.- 1998.- V. 94, No 6.- P.937-948.
42. Kalyuzhnyi Yu.V. Chandler-Silbey-Ladanyi integral equation theory for semiflexible molecules // Mol. Phys.- 1999.- V. 96, No 8.- P.1289-1294.
43. Stell G., Lin C.-T., Kalyuzhnyi Yu.V. Equations of state of freely jointed hard-sphere chain fluids: Theory // J. Chem. Phys.- 1999.- V. 110, No 11.- P.5444-5457.
44. Stell G., Lin C.-T., Kalyuzhnyi Yu.V. Equations of state of freely jointed hard-sphere chain fluids: Numerical results // J. Chem. Phys.- 1999.- V. 110, No 11.- P.5458-5468.
45. Lin C.-T., Stell G., Kalyuzhnyi Yu.V. Structural and thermodynamic properties of freely-jointed hard-sphere rings and chains // J. Chem. Phys.- 2000.- V. 112, No 6.- P.3071-3081.
46. Urbic T., Vlachy V., Kalyuzhnyi Yu.V., Southall N.T., Dill K.A. A two-dimensional model of water: Theory and computer simulations // J. Chem. Phys.- 2000.- V. 112, No 6.- P.2843-2848.

Калюжний Ю.В. Рівноважна статистична теорія складних та асоційованих рідин в атом-атомному підході. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальностями 01.04.02 - теоретична фізика та 01.04.24 - фізика колоїдних систем. - Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2000

Дисертаційна робота присвячена побудові та застосуванню статистичної теорії складних та асоційованих рідин в атом-атомному підході. Використовуючи методи строгого діаграмного аналізу, сформульована загальна схема побудови відповідного варіанту багатогустинного рівняння ОЦ, умов його замикання та термодинамічної теорії збурень. Для ряду моделей, які зокрема, використовуються при моделюванні таких складних та асоційованих рідин як вода, полімерні рідини та розчини, колоїдні суспензії, розчини електролітів та поліелектролітів, міцелярні розчини, мікроемульсії та інші, запропоновані аналітичні та чисельні методи розв'язку отриманих рівнянь ОЦ, проведено систематичне дослідження їх термодинамічних (рівняння стану, фазову рівновагу) та структурних (функції розподілу, структурні фактори) властивостей. У переважній більшості випадків отримане хороше узгодження між теоретичними результатами та результатами комп'ютерного моделювання. Розглянуто кілька прикладів застосування запропонованого підходу для опису та інтерпретації експериментальних даних.

Ключові слова: асоційовані рідини, складні рідини, багатогустинний підхід, рівняння ОЦ, поліелектроліти, колоїди, сильно несиметричні електроліти.

Калюжний Ю.В. Равновесная статистическая теория сложных и ассоциированных жидкостей в атом-атомном подходе. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальностям 01.04.02 - теоретическая физика и 01.04.24 - физика коллоидных систем. - Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 2000.

Диссертационная работа посвящена построению и применению статистической теории сложных и ассоциированных жидкостей в атом-атомном подходе. Используя методы строгого диаграмного анализа, сформулирована общая схема построения соответствующего варианта многоплотностного уравнения Орнштейна-Цернике, условий его замыкания и термодинамической теории возмущения. Для ряда моделей, которые используются при моделировании таких сложных и ассоциированных жидкостей как вода, полимерные жидкости и растворы, коллоидные суспензии, растворы электролитов и полиэлектролитов, мицеллярные растворы, микроэмульсии и другие, предложены численные и аналитические методы решения полученных уравнений ОЦ, проведено систематическое исследование их термодинамических (уравнение состояния, фазовое равновесие) и структурных (функции распределения, структурные факторы) свойств. В

преимущественном большинстве случаев получено хорошее согласие между теоретическими результатами и результатами компьютерного моделирования. Рассмотрены несколько случаев применения предложенного подхода для описания и интерпретации экспериментальных данных.

Ключевые слова: асоциированные жидкости, сложные жидкости, многоплотностной подход, уравнение Орнштейна-Цернике, полиэлектролиты, коллоиды, сильно несимметричные электролиты.

Kalyuzhnyi Yu.V. Equilibrium statistical theory of complex and associating liquids in the atom-atom approach. - Manuscript.

Thesis for a doctor's degree by specialities 01.04.02 - theoretical physics and 01.04.24 - physics of the colloid systems.- Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2000.

The dissertation work is devoted to the development and application of the statistical theory of complex and associating liquids in the atom-atom approach. Using the rigorous methods of the diagrammatical analysis the general scheme for constructing of the multidensity Ornstein-Zernike equation, its closure conditions and thermodynamic perturbation theory for associating fluid with center-center type of interaction is formulated in terms of the densities of n -time bonded particles. A set of a new closure conditions for the multidensity Ornstein-Zernike equation is proposed. In the frames of the multidensity approach developed a new method of taking into account the effects of the ionic association is proposed. This method allows one to describe the association effects in the solutions of weak or highly charged electrolytes, electrolyte solutions in the media with low dielectric constant. In particular the theory provides the results for the liquid-gas phase diagram of the fluid of charged hard spheres, which are in reasonably good agreement with existing computer simulation predictions. The multidensity theory was generalized and applied for the description of highly asymmetric electrolyte solutions, which are often used to model solutions of spherical polyelectrolytes, micellar solutions, microemulsions, colloidal dispersions, solution of globular proteins.

Due to strong asymmetry in size and charge the counterions are treated as being bonded to a limited number of polyions, while each polyion may bond any number of counterions. A generalized version of the Ornstein-Zernike equation, which involves $n+1$ counterion densities and one polyion density, together with hypernetted-chain-like closure conditions are derived. The simplest two-density version of the theory yields very good agreement with computer simulations for both thermodynamical and structural properties of such systems. This good agreement extends into the region of parameter space where more traditional theories does not have a convergent solution. An analytical version of the theory is developed in the frames of the corresponding extension of the mean spherical approximation. Multidensity integral equation theory for associating fluids with off center attractive sites is extended and applied to investigate

the effects of dimerization, polymerization and formation of the network of hydrogen bonds on the equilibrium properties of the number of the associating fluid models. In particular two and three dimensional models of water has been studied. The theory is able to reproduce some of the anomalies of liquid water properties (such as anomaly in temperature dependence of the isothermal compressibility and close to reality low value of the critical compressibility factor). It is demonstrated, that integral equation theory of Chandler-Silbey-Ladanyi for site-site molecular fluids is the limiting case of the two-density version of the present theory in the complete association limit. Extension of the Chandler-Silbey-Ladanyi equation for semiflexible molecular site-site fluids is proposed. The general method of generating diagrammatically consistent site-site integral equations for macromolecular fluids is developed. This is based on the complete association limit of the corresponding multidensity integral equation formalism formulated for the appropriate model of associating fluid, which forms macromolecules with a certain previously defined intramolecular structure upon association. Obtained Ornstein-Zernike-like equations are used to systematically investigate an equilibrium properties (distribution functions, equation of state, phase behaviour) of the number of the models of macromolecular (homo- and heteronuclear chain, star, ring oligomer molecules) fluids, solutions of charged oligomers. In particular it was demonstrated, that the equilibrium properties of the system of ring molecules of sufficiently large size are independent of that size and can be used to model the properties of the fluid of long chain molecules. General method of evaluating the thermodynamical properties of associating and macromolecular fluids in the frames of the multidensity version of the MSA is developed. Analytical description of the molecular Lennard-Jones fluid thermodynamical properties (equation of state, liquid-gas phase envelope) in terms of the analytical solution of the associating MSA for the hard-core Yukawa fluid is proposed. For the set of the models, which are used to describe such complex and associating fluids as water, polymer fluids and solutions, colloid suspensions, electrolyte and polyelectrolyte solutions, micellar solutions, microemulsions, etc., an analytical and numerical methods of solution of the obtained Ornstein-Zernike equations are proposed, systematic investigation of their thermodynamical (equation of state, phase equilibrium) and structural (distribution functions, structure factors) properties is carried out. In most of the cases good agreement between theoretical results and results of the computer simulation was obtained. Several examples of the application of the proposed approach for the description and interpretation of the experimental data are considered.

Key words: associating liquids, complex liquids, multidensity approach, Ornstein-Zernike equation, polyelectrolytes, colloids, highly asymmetric electrolytes.

Підписано до друку 27.09.00. Формат 60x84/16.
Друкарських листів 2,0. Тираж 100. Зам. No 31.
Друк ВМС, 79007 м. Львів, просп. Свободи, 12.