

М.Ф. ГОЛОВКО, В.І. ШМОТОЛОХА

Інститут фізики конденсованих систем НАН України

(Вул. Свенціцького, 1, Львів 79011; e-mail: holovko@ictp.lviv.ua, shmotolokha@ictp.lviv.ua)

## УЗАГАЛЬНЕННЯ РІВНЯННЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА НА АНІЗОТРОПНІ РІДИНИ В ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ

УДК 538.9

*Представлене узагальнене рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні рідини в пористих середовищах складається з двох доданків. Перший з них базується на рівнянні стану твердих сфероциліндрів у випадковому пористому середовищі, отриманий в рамках методу узагальнення масштабної частинки. Другий доданок виражається через середнє значення потенціалу притягальної міжмолекулярної взаємодії. На основі отриманого рівняння проведено дослідження фазової поведінки газ-рідина-нематик молекулярних систем у залежності від анізотропії форми молекул, анізотропії притягальної взаємодії та пористості пористого середовища. Показано, що анізотропна фаза формується як за рахунок анізотропної притягальної взаємодії, так і за рахунок анізотропії форми молекул. Анізотропія форми молекул приводить до зсуву фазової діаграми в область менших густин та вищих температур, а анізотропія притягальної взаємодії значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз і також зсуває її в область нижчих густин і вищих температур. Показано, що при достатньо великій асиметрії форми молекул фазовий перехід рідина-газ знаходиться повністю в області нематичної фази. У всіх випадках, що розглядаються, пониження пористості пористого середовища зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур.*

*Ключові слова:* рідини в пористих середовищах, фазові переходи газ-рідина-нематик, рівняння Ван-дер-Ваальса, метод масштабної частинки, тверді сфероциліндри.

### 1. Вступ

Для нас велика приємність представити цю статтю для публікації в спеціальному випуску журналу, присвяченого 70-річчю академіка Л.А. Булавина – відомого українського вченого в галузі фізики рідкого стану. Його внесок в розвиток фізики рідкого стану є безперечно важливим. Отримані ним результати частково підсумовані в монографіях [1–5]. Одночасно успіхи його учнів як в Україні, так і поза її межами свідчать про важливість створеної Л.А. Булавиним наукової школи.

Перше розуміння природи рідкого стану пов'язане з рівнянням Ван-дер-Ваальса, сформульованим Ван-дер-Ваальсом близько 150 років тому [6]. Це рівняння дало змогу описати фазовий перехід з газової фази в рідку з наявністю критичної точки, вище якої газова фаза не може бути конденсована в рідку фазу, описати співіснування рідкої та газової фаз, а також наявність метастабільних станів – “перегрітої рідини” та “переохоло-

дженого газу”. В основі рівняння Ван-дер-Ваальса лежить ідея різного трактування короткосяжних відштовхувальних і далекосяжних притягальних взаємодій. При цьому відштовхувальні взаємодії фіксують розміри і форму молекул, вносять суттєвий внесок в структуру та ентропійні властивості рідин, тоді як внесок притягальних взаємодій є в основному енергетичним і може бути описаний в рамках наближення середнього поля. Вперше строге статистико-механічне трактування рівняння Ван-дер-Ваальса було дано близько 50 років тому в рамках моделі твердих сфер з притягальною взаємодією у формі потенціалу Каца [7, 8]:

$$U^{\text{att}}(r) = \gamma^3 U(\gamma r), \quad (1)$$

де  $r$  – міжчастинкова відстань

При цьому в границі  $\gamma \rightarrow 0$  рівняння стану може бути представлено у формі [7–9]:

$$\frac{\beta P}{\rho} = \left( \frac{\beta P}{\rho} \right)_{\text{HS}} - 12a\eta\beta, \quad (2)$$

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 8

де  $\beta = 1/(kT)$ ,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $P$  – тиск,  $\rho$  – густина системи,  $\left(\frac{\beta P}{\rho}\right)_{\text{HS}}$  – внесок у рівняння стану від твердих сфер (hard sphere (HS)),  $\eta = \frac{1}{6}\pi\rho D^3$  – параметр упаковки,  $D$  – діаметр твердих сфер. Другий доданок в рівнянні (2) описує внесок від притягальних взаємодій через константу  $a$ :

$$a = -\frac{1}{D^3} \int_D^\infty \gamma^3 U(\gamma r) r^2 dr. \quad (3)$$

Рівняння стану у формі (2) є по суті узагальненням рівняння Ван-дер-Ваальса і точно збігається з ним при використанні рівняння Тонкса [10] для опису внеску від твердих сфер в одновимірному випадку. Однак, можуть бути використані більш точні способи опису внеску твердих сфер, наприклад, рівняння Карнахана–Старлінга [11]. Рівняння стану у формі (2) може бути використано також для опису молекул несферичної форми та узагальнено на ізотропні та анізотропні рідини у пористих середовищах, що і є метою даної роботи.

З цією метою скористаємось моделлю Мадена–Глента [12], згідно з якою пористе середовище розглядається як заморожена випадкова конфігурація твердих сфер, що утворюють так звану матрицю, у вільному просторі якої знаходяться молекули рідини. Специфіка опису рідини в такому пористому середовищі пов'язана з подвійним усередненням: спершу звичайним гібсовським усередненням по молекулах рідини і додатковим усередненням по всіх можливих реалізаціях матриці.

Отримані недавно в рамках методу масштабної частинки (scaled particle theory (SPT)) [13, 14] аналітичні результати для моделі твердих сфер в твердосферній матриці [15, 16] стали надійною основою для узагальнення рівняння Ван-дер-Ваальса на прості рідини в пористих середовищах [16]. Проведене узагальнення отриманих в [15, 16] результатів на молекули несферичної форми в пористих середовищах [17, 18] дозволило узагальнити рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні рідини в пористих середовищах. Виконані в [17] в рамках узагальненого рівняння Ван-дер-Ваальса дослідження фазової рівноваги газ–рідина–нематик в молекулярних рідинах в пористому середовищі показали широку різноманітність фазової поведінки в залежності від форми молекул, величини при-

тягальної міжмолекулярної взаємодії та пористості пористого середовища. В даній роботі ці дослідження будуть продовжені. При цьому основну увагу буде зосереджено на анізотропії притягальної взаємодії.

Робота має таку структуру. В розділі 2 представлені результати для сфероциліндрів у пористому середовищі. В розділі 3 ці результати використані для узагальнення рівняння Ван-дер-Ваальса. В розділі 4 на основі узагальненого рівняння Ван-дер-Ваальса проведено дослідження впливу анізотропної міжмолекулярної взаємодії на фазову поведінку молекулярних систем у пористих середовищах.

## 2. Застосування методу масштабної частинки для опису термодинамічних властивостей системи сфероциліндрів у випадковому пористому середовищі

Система твердих сфероциліндрів з довжиною  $L$  і діаметром  $D$  широко використовується для опису впливу форми молекул на їх орієнтаційне впорядкування в анізотропних рідинах [19, 20]. В цьому розділі ми скористаємось методом масштабної частинки для опису термодинамічних властивостей твердих сфероциліндрів у випадковому пористому середовищі, створеному твердими сферами. Ключовою позицією методу масштабної частинки є введення в систему додаткової частинки змінних розмірів і розрахунок надлишкового хімічного потенціалу цієї частинки, еквівалентного роботі, яку треба затратити, щоб створити в системі порожнину, вільну від всіх інших частинок. Теорія базується на комбінації точного розгляду безмежно малої масштабної частинки з термодинамічним розглядом масштабної частинки достатньо великих розмірів. Точні результати для точкової масштабної частинки в системі твердих сфер у пористому середовищі були отримані в [21]. Однак, цей підхід, відомий як SPT1, включав деякі суперечності, коли частинки матриці є достатньо великими порівняно з розмірами плинину. Для усунення цієї суперечності був розвинений метод, відомий як SPT2 [15]. В даному розділі узагальнимо цей метод на випадок системи сфероциліндрів у випадковому пористому середовищі.

Слідуючи [17, 22, 23], введемо в систему сфероциліндрів у пористому середовищі додатковий сфе-

роциліндр з масштабним діаметром  $D_s$  і масштабною довжиною  $L_s$ :

$$D_s = \lambda_s D_1, \quad L_s = \alpha_s L_1, \quad (4)$$

де  $D_1$  і  $L_1$  – відповідно діаметр і довжина сфероциліндра плинину. Надлишковий хімічний потенціал для масштабної частинки може бути представлений у формі [17]:

$$\begin{aligned} \beta\mu_s^{\text{ex}} = & -\ln p_0(\alpha_s, \lambda_s) - \ln \left[ 1 - \frac{\eta_1}{V_1 p_0(\alpha_s, \lambda_s)} \times \right. \\ & \times \left( \frac{\pi}{6} D_1^3 (1 + \lambda_s)^3 + \frac{\pi}{4} D_1^2 L_1 (1 + \lambda_s)^2 (1 + \alpha_s) + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\pi}{4} D_1 L_1^2 (1 + \lambda_s) \alpha_s \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \right) \right], \quad (5) \end{aligned}$$

де  $\eta_1 = \rho_1 V_1$  – параметр упаковки системи сфероциліндрів,  $\rho_1$  – густина сфероциліндрів,  $V_1$  – об’єм сфероциліндра,

$$p_0(\alpha_s, \lambda_s) = \exp[-\beta\mu_s^0(\alpha_s, \lambda_s)] \quad (6)$$

– ймовірність знайти порожнину в порожній матриці, що визначається надлишковим хімічним потенціалом  $\mu_s^0(\alpha_s, \lambda_s)$  масштабної частинки при безмежному розведенні,  $\Omega = (\vartheta, \varphi)$  – орієнтація частинки, що визначається кутами  $\vartheta$  і  $\varphi$ ;  $d\Omega = \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  – нормований елемент тілесного кута,  $\vartheta_{12}$  – кут між орієнтаційними векторами двох молекул,  $f(\Omega)$  – унарна функція розподілу нормована так, що

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1. \quad (7)$$

Відзначимо, що тут і в подальшому ми користуємось загальноприйнятими в теорії рідин в пористих середовищах позначеннями [15–18], згідно з якими індекс “1” відповідає частинкам плинину, індекс “0” відповідає частинкам матриці і індекс “s” відповідає масштабним частинкам.

Для достатньо великої масштабної частинки надлишковий хімічний потенціал задається термодинамічним виразом для роботи, необхідної, щоб створити макроскопічну порожнину, і може бути представлений у формі

$$\beta\mu_s^{\text{ex}} = w(\alpha_s, \lambda_s) + \beta P V_s / p_0(\lambda_s, \alpha_s), \quad (8)$$

де  $P$  – тиск плинину,  $V_s$  – об’єм масштабної частинки. Множник  $1/p_0(\alpha_s, \lambda_s)$  виключає об’єм, зайнятий матрицею.

Відзначимо, що ймовірність  $p_0(\alpha_s, \lambda_s)$  безпосередньо зв’язана з двома введеними нами раніше типами пористості [15–18]. Перша з них відповідає геометричній пористості

$$\phi_0 = p_0(\alpha_s = \lambda_s = 0), \quad (9)$$

і описує об’єм, вільний для молекул плинину. Для твердосферної матриці

$$\phi_0 = 1 - \eta_0, \quad (10)$$

де  $\eta_0 = \frac{1}{6} \pi D_0^3 \rho_0$  – параметр упаковки матричних частинок,  $\rho_0$  – густина матричних частинок,  $D_0$  – діаметр матричних частинок.

Другий тип пористості відповідає випадку  $\lambda_s = \alpha_s = 1$  і приводить до термодинамічної пористості

$$\phi = p_0(\alpha_s = \lambda_s = 1) = \exp(-\beta\mu_1^0), \quad (11)$$

що визначається надлишковою частиною хімічного потенціалу молекул плинину  $\mu_1^0$  при безмежному розведенні і характеризує адсорбцію молекул плинину в порожній матриці. У випадку, що розглядається [17]:

$$\begin{aligned} \phi = & (1 - \eta_0) \exp \left[ -\frac{\eta_0}{1 - \eta_0} \tau \left( \frac{3}{2} (\gamma_1 + 1) + 3\gamma_1 \tau \right) - \right. \\ & - \frac{\eta_0^2}{(1 - \eta_0)^2} \frac{9}{2} \gamma_1 \tau^2 - \\ & \left. - \frac{\eta_0}{(1 - \eta_0)^3} (3\gamma_1 - 1) \frac{1}{2} \tau^3 (1 + \eta_0 + \eta_0^2) \right], \quad (12) \end{aligned}$$

де  $\tau = \frac{D_1}{D_0}$ ,  $\gamma_1 = 1 + L_1/D_1$ .

Згідно з анзацем в SPT теорії [13–18]  $w(\lambda_s, \alpha_s)$  може бути представлено у формі розкладу

$$\begin{aligned} w(\lambda_s, \alpha_s) = & w_{00} + w_{10} \lambda_s + \\ & + w_{01} \alpha_s + w_{11} \alpha_s \lambda_s + \frac{w_{20} \lambda_s^2}{2}. \quad (13) \end{aligned}$$

Коефіцієнти цього розкладу знаходяться з умови неперервності надлишку хімічного потенціалу у формах (5) і (8), (13) та відповідних похідних  $\partial\mu_s^{\text{ex}}/\partial\lambda_s$ ,  $\partial\mu_s^{\text{ex}}/\partial\alpha_s$ ,  $\partial^2\mu_s^{\text{ex}}/(\partial\alpha_s)(\partial\lambda_s)$  та  $\partial^2\mu_s^{\text{ex}}/\partial\lambda_s^2$  при  $\lambda_s = \alpha_s = 0$ . Після цього покладаючи  $\lambda_s = \alpha_s = 1$ , знаходимо співвідношення між

тиском  $P$  і надлишком хімічного потенціалу плинину  $\mu_1^{\text{ex}}$ :

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi_0) + A(\tau(f)) \times \times \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{\beta P \eta_1}{\rho_1 \phi}, \quad (14)$$

де

$$A(\tau(f)) = 6 + \frac{6(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \left( 4 + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f)}{3\gamma_1 - 1} \right) - \frac{p'_{0\alpha}}{\phi_0} \left( 1 + \frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} \right) - \frac{p''_{0\alpha\lambda}}{\phi_0} - \frac{1}{2} \frac{p''_{0\lambda\lambda}}{\phi_0} + 2 \frac{p'_{0\alpha} p'_{0\lambda}}{\phi_0^2} + \left( \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right)^2, \quad (15)$$

$$B(\tau(f)) = \left( \frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right) \left( \frac{3(2\gamma_1 - 1)}{3\gamma_1 - 1} + \frac{3(\gamma_1 - 1)^2 \tau(f) p'_{0\alpha}}{3\gamma_1 - 1} - \frac{1}{2} \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0} \right), \quad (16)$$

$$\tau(f) = \frac{4}{\pi} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (17)$$

$$p'_{0\lambda} = \frac{\partial p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \lambda_s}, p'_{0\alpha} = \frac{\partial p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \alpha_s}, p''_{0\alpha\lambda} = \frac{\partial^2 p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \alpha_s \partial \lambda_s} p''_{0\lambda\lambda} = \frac{\partial^2 p_0(\alpha_s, \lambda_s)}{\partial \lambda_s^2} - \text{відповідні похідні при } \alpha_s = \lambda_s = 0.$$

Користуючись співвідношенням Гібса–Дюгема, що зв'язує тиск  $P$  з повним хімічним потенціалом  $\mu_1 = \ln(\Lambda_1^3 \Lambda_{1R}) + \mu_1^{\text{ex}}$ ,

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T = \rho_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_T, \quad (18)$$

отримуємо вираз для стисливості у формі

$$\beta \left( \frac{\partial P}{\partial \rho_1} \right)_T = \frac{1}{(1 - \eta_1/\phi)} + (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)} + (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + 2B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi)(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \quad (19)$$

де  $\Lambda_1$  – теплова хвиля де Бройля,  $\Lambda_{1R}^{-1}$  – обертова частинка функції розподілу молекули [24].

Після інтегрування співвідношення (19) по  $\rho_1$  отримаємо відповідні вирази для хімічного потенціалу та тиску в наближенні SPT2 [15–17]:

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) = -\ln(1 - \eta_1/\phi) + (A(\tau(f)) + 1) \times \times \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left( \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right) + 2B(\tau(f)) \times \times \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[ \frac{1}{2} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \quad (20)$$

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = -\frac{\phi}{\eta_1} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (1 + A(\tau(f))) \times \times \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} + (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[ \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} - \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right] + 2B(\tau(f)) \frac{\phi}{\phi - \phi_0} \left[ \frac{1}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} - \frac{2\phi - \phi_0}{\phi - \phi_0} \times \times \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{\phi}{\eta_1} \frac{\phi^2}{(\phi - \phi_0)^2} \ln \frac{1 - \eta_1/\phi}{1 - \eta_1/\phi_0} \right], \quad (21)$$

де

$$\sigma(f) = \int f(\Omega) \ln f(\Omega) d\Omega. \quad (22)$$

Як відзначалось в попередніх роботах [15–18], вирази (20), (21) мають розбіжності при  $\eta_1 = \phi$  і  $\eta_1 = \phi_0$ . Оскільки  $\phi < \phi_0$ , то перша з цих розбіжностей виникає при менших густинах і повинна бути усунута. Ряд методів було запропоновано з цією метою [15–18, 25]. В даній роботі ми зупинимось на наближенні SPT2b, яке полягає в заміні у виразі для стисливості (19)  $\phi$  на  $\phi_0$  скрізь, крім першого доданка.

У результаті було отримано такі вирази для хімічного потенціалу і тиску плинину:

$$\beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0)^{\text{SPT2b}} = \sigma(f) - \ln(1 - \eta_1/\phi) + (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} +$$

$$+ \frac{1}{2}(A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2}{3}B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \quad (23)$$

$$\left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)^{\text{SPT2b}} = -\frac{\phi}{\eta_1} \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi}\right) + \frac{\phi_0}{\eta_1} \ln\left(1 - \frac{\eta_1}{\phi_0}\right) + \frac{1}{1 - \eta_1/\phi_0} + \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \frac{2B(\tau(f))}{3} \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3}, \quad (24)$$

які добре відтворюють дані комп'ютерного моделювання [15–18, 25].

За допомогою термодинамічного співвідношення

$$\frac{\beta F}{V} = \beta \mu_1 \rho_1 - \beta P \quad (25)$$

можна отримати вираз для вільної енергії. Зокрема, в наближенні SPT2b:

$$\beta V^{-1} F^{\text{SPT2b}} = \rho_1 \sigma(f) + \rho_1 (\ln(\Lambda_1^3 \rho_1) - 1) + \beta \mu_1^0 \rho_1 - \rho_1 \ln(1 - \eta_1/\phi) + \frac{\rho_1 \phi}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi) - \frac{\rho_1 \phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \rho_1 \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \rho_1 \frac{B(\tau(f))}{3} \left(\frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0}\right)^2. \quad (26)$$

Шляхом мінімізації вільної енергії приходимо до такого інтегрального рівняння для унарної функції:

$$\ln f(\Omega_1) + 1 + C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 = 0, \quad (27)$$

$$\text{де } C = \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \left[ \frac{3(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \left(1 - \frac{p'_{0\lambda}}{2\phi_0}\right) + \frac{\eta_1/\phi_0}{(1 - \eta_1/\phi_0)} \frac{(\gamma_1 - 1)^2}{3\gamma_1 - 1} \left(\frac{6\gamma_1}{3\gamma_1 - 1} - \frac{p'_{0\lambda}}{\phi_0}\right) \right]. \quad (28)$$

Це рівняння може бути розв'язано чисельно користуючись ітераційною процедурою, запропонованою в [26]. Відзначимо, що в онзагерівській границі [19], коли  $L_1 \rightarrow \infty$ ,  $D_1 \rightarrow 0$ :

$$C \rightarrow c = \frac{1}{4} \pi L_1^2 D_1 \rho_1, \quad (29)$$

де  $c \in \text{скінченним}$ .

При цьому, як впливає з біфуркаційного аналізу, рівняння (27) має дві характерні точки  $c$  [27]:

$$c_i = 3,290, \quad c_n = 4,191, \quad (30)$$

де  $c_i$  відповідає границі стійкості ізотропної фази, а  $c_n$  відповідає мінімальній густині, при якій є стійкою орієнтаційно впорядкована нематична фаза.

В присутності пористого середовища в онзагерівській границі:

$$c_i/\phi_0 = 3,290, \quad c_n/\phi_0 = 4,191. \quad (31)$$

Для скінчених  $L_1$  і  $D_1$

$$C_i = 3,290, \quad C_n = 4,191, \quad (32)$$

де  $C_i$  і  $C_n$  означені згідно з (28). Ці значення  $C_i$  і  $C_n$  визначають ізотропно-нематичну фазову діаграму для системи твердих сфероциліндрів у залежності від відношення  $L_1/D_1$  та параметрів матриці. Як показано в [17], отримані теоретично результати задовільно узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання [28].

### 3. Узагальнення рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні рідини у випадкових пористих середовищах

Представлені в попередньому розділі результати для моделі твердих сфероциліндрів в цьому розділі будуть використані як базисна модель при узагальненні рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні рідини в пористих середовищах.

Таке узагальнення, що враховує як несферичність форми молекул, так і анізотропний характер міжмолекулярної взаємодії, а також наявність пористого середовища веде до більш загальної форми рівняння (2) [17]:

$$\frac{\beta P}{\rho_1} = \left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)_{\text{HSC}} - 12\eta_1 a \beta, \quad (33)$$

де  $\left(\frac{\beta P}{\rho_1}\right)_{\text{HSC}}$  – внесок у рівняння стану від твердих сфероциліндрів (hard spherocylinders (HSC)) у пористому середовищі, що описується виразом (24), представленим у попередньому розділі. Внесок від притягальних взаємодій описується константою  $a$ , яка в загальному вигляді може бути представлена у формі

$$a = -\frac{1}{\phi_0 V_1} \int f(\Omega_1) f(\Omega_2) U^{\text{att}}(r_{12} \Omega_1 \Omega_2) d\bar{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (34)$$

де фактор  $\frac{1}{\phi_0}$  виключає об'єм, зайнятий матричними частинками,  $V_1$  – об'єм молекули сфероциліндра,  $\eta_1 = \rho_1 V_1$ ,  $U^{\text{attr}}(r_{12}\Omega_1\Omega_2)$  – орієнтаційно залежний потенціал притягальної взаємодії.

Як і в [17], потенціал  $U^{\text{attr}}(r_{12}\Omega_1\Omega_2)$  представимо у формі модифікованого потенціалу Ленарда-Джонса:

$$U^{\text{att}}(r_{12}\Omega_1\Omega_2) = U_{\text{LJ}} \left( \frac{\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)}{r_{12}} \right) \times [1 + \chi P_2(\cos \vartheta_{12})], \quad (35)$$

$$U_{\text{LJ}} \left( \frac{\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)}{r_{12}} \right) = 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)}{r_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)}{r_{12}} \right)^6 \right], \quad r_{12} \geq \sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r), \quad (36)$$

$$U_{\text{LJ}} \left( \frac{\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)}{r_{12}} \right) = 0, \quad r_{12} < \sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r),$$

де  $P_2(\cos \vartheta_{12}) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta_{12} - 1)$  – поліном Лежандра другого порядку,  $\vartheta_{12}$  – кут між головними осями взаємодіючих молекул,  $\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)$  – контактна відстань між двома взаємодіючими молекулами, яка залежить від їх орієнтації  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  та орієнтації вектора  $\bar{r}_{12}$ , що з'єднує центри мас молекул. У випадку сферичних молекул цей потенціал зводиться до потенціалу Майера–Заупе [29]. Відзначимо, що потенціал у формі (36) є по суті сумою двох потенціалів, один з яких описує ізотропне притягання, а другий – анізотропне притягання з глибиною ями  $\epsilon_2$ . Відношення  $\chi = \epsilon_2/\epsilon_0$  відповідає за ступінь анізотропного притягання.

Слідуючи традиційній схемі [30] і беручи до уваги, що  $d\bar{r} = r^2 dr d\Omega_r$ , а також користуючись безрозмірною відстанню  $r^* = r/\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)$ , отримуємо

$$a = -\frac{1}{\phi_0 V_1} \int d\Omega_1 d\Omega_2 f(\Omega_1) f(\Omega_2) [1 + \chi P_2(\cos \vartheta_{12})] \times V_1^{\text{exc}}(\Omega_1\Omega_2) \int_0^\infty r^{*2} dr^* \beta U_{\text{LJ}}(r^*), \quad (37)$$

де

$$V_{\text{exc}}(\Omega_1\Omega_2) = \frac{1}{3} \int d\Omega_r [\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)]^3 \quad (38)$$

виключений об'єм, утворений двома сфероциліндрами з орієнтаціями  $\Omega_1$  і  $\Omega_2$ .

Рівнянню (33) відповідає вираз для хімічного потенціалу

$$\begin{aligned} \beta(\mu_1^{\text{ex}} - \mu_1^0) &= \sigma(f) - \ln(1 - \eta_1/\phi) + \\ &+ (1 + A(\tau(f))) \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \\ &+ \frac{1}{2} (A(\tau(f)) + 2B(\tau(f))) \frac{(\eta_1/\phi_0)^2}{(1 - \eta_1/\phi_0)^2} + \\ &+ \frac{2}{3} B(\tau(f)) \frac{(\eta_1/\phi_0)^3}{(1 - \eta_1/\phi_0)^3} - 24\beta\eta_1 a \end{aligned} \quad (39)$$

і відповідно вираз для вільної енергії

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{V} &= \rho_1 \sigma(f) + \rho_1 (\ln(\Lambda_1^3 \rho_1) - 1) + \beta \mu_1^0 \rho_1 - \\ &- \rho_1 \ln(1 - \eta_1/\phi) + \frac{\rho_1 \phi}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi) - \\ &- \frac{\rho_1 \phi_0}{\eta_1} \ln(1 - \eta_1/\phi_0) + \rho_1 \frac{A(\tau(f))}{2} \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} + \\ &+ \rho_1 \frac{B(\tau(f))}{3} \left( \frac{\eta_1/\phi_0}{1 - \eta_1/\phi_0} \right)^2 - 12\rho_1 a \eta_1 \beta, \end{aligned} \quad (40)$$

з якого ми приходимо до узагальнення нелінійного інтегрального рівняння (27) для унарної функції:

$$\begin{aligned} \ln f(\Omega_1) + 1 + C \int f(\Omega_2) \sin \vartheta_{12} d\Omega_2 + \\ + \int f(\Omega_2) P_2(\cos \vartheta_{12}) d\Omega_2 \times \\ \times \frac{\beta \rho_1 \chi}{\phi_0} \int U_{\text{LJ}} \left( \frac{\sigma(\Omega_1\Omega_2\Omega_r)}{r} \right) d\bar{r} = 0, \end{aligned} \quad (41)$$

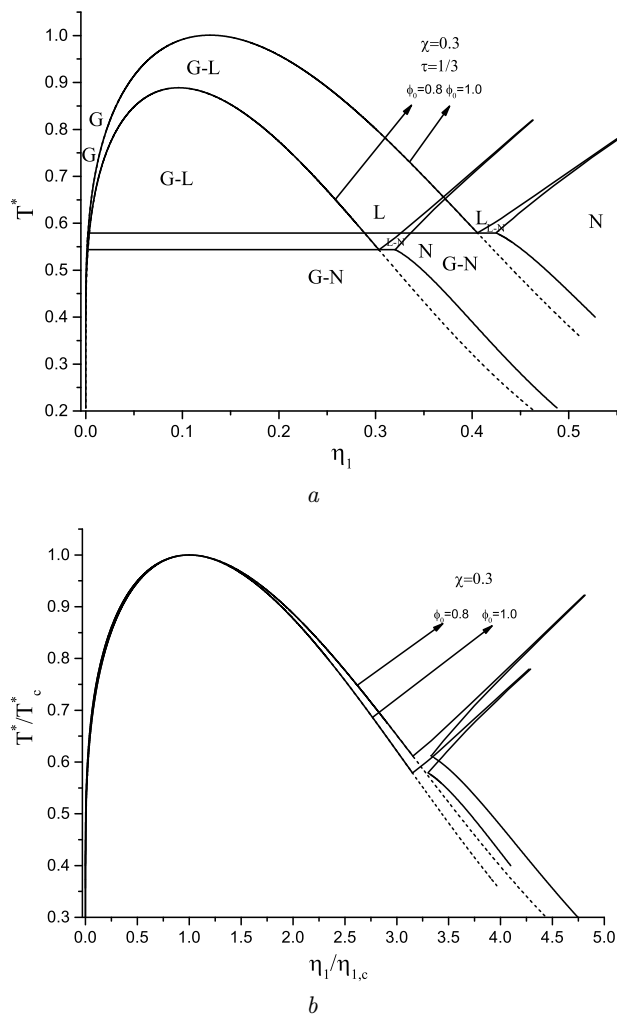
де  $C$  визначається згідно з (28).

Отримана таким чином унарна функція  $f(\Omega)$  використовується в (34) при розрахунку параметра  $a$ .

#### 4. Вплив анізотропної притягальної взаємодії на фазову поведінку анізотропних рідин у пористих середовищах

Тепер застосуємо представлену теорію для опису газ–рідина–нематик фазової поведінки молекулярної рідини, що розглядається, в пористому середовищі, утвореному випадковою конфігурацією твердих сфер. Маючи хімічний потенціал і тиск, як функції густини  $\rho_1$  при різних температурах, криві співіснування знаходяться з умов термодинамічної рівноваги

$$\begin{aligned} \mu_1(\rho_1^1, T) &= \mu_1(\rho_1^2, T), \\ P(\rho_1^1, T) &= P(\rho_1^2, T), \end{aligned} \quad (42)$$



**Рис. 1.** Фазова діаграма твердих сфер з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ( $\chi = 0,3$ ) в пористому середовищі з пористістю  $\phi_0 = 0,8$  та  $\tau = 1/3$ . Для порівняння наведена також фазова діаграма за відсутності пористого середовища  $\phi_0 = 1,0$ . Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ( $\chi = 0$ ). Зверху (випадок *a*) фазова діаграма представлена в координатах  $T^* = kT/\epsilon_0$  та  $\eta_1 = \rho_1 V_1$ . Знизу (випадок *b*) фазова діаграма наведена в приведених координатах  $T^*/T_c^*$  та  $\eta_1/\eta_{1,c}$

де  $\rho_1^1$  і  $\rho_1^2$  – густини плинину двох різних фаз 1 і 2 відповідно. Чисельний розв’язок цих рівнянь здійснюється за допомогою алгоритма Н’ютона–Рафсона.

На відміну від [17], де дослідження анізотропних ефектів були в основному зосереджені на вивченні впливу форми молекул на фазову поведінку мо-

лекулярних систем, покладаючи  $\chi = 0$ , тут ми більше уваги приділимо вивченню впливу анізотропії притягальної взаємодії. Відповідні результати досліджень впливу параметра анізотропії притягальної взаємодії  $\chi$  при різних пористостях  $\phi_0$  пористого середовища та різних значеннях параметра  $L_1/D_1$ , відповідального за анізотропію форми молекул, наведені на рис. 1–4. Результати представлені у вигляді фазових діаграм у координатах безрозмірна густина  $\eta_1$  – безрозмірна температура  $T^* = kT/\epsilon_0$ . Для порівняння впливу параметра  $\chi$  пунктирними лініями на рисунках представлені також результати для випадку  $\chi = 0$ . Відзначимо, що згідно з (37) внесок притягальної анізотропної взаємодії пропорційний множнику

$$\int f(\Omega_1)f(\Omega_2)P_2(\cos \vartheta_{12})d\Omega_1d\Omega_2 = S_2^2, \quad (43)$$

$$\text{де } S_2 = \int P_2(\cos \vartheta)f(\Omega)d\Omega \quad (44)$$

– параметр порядку.

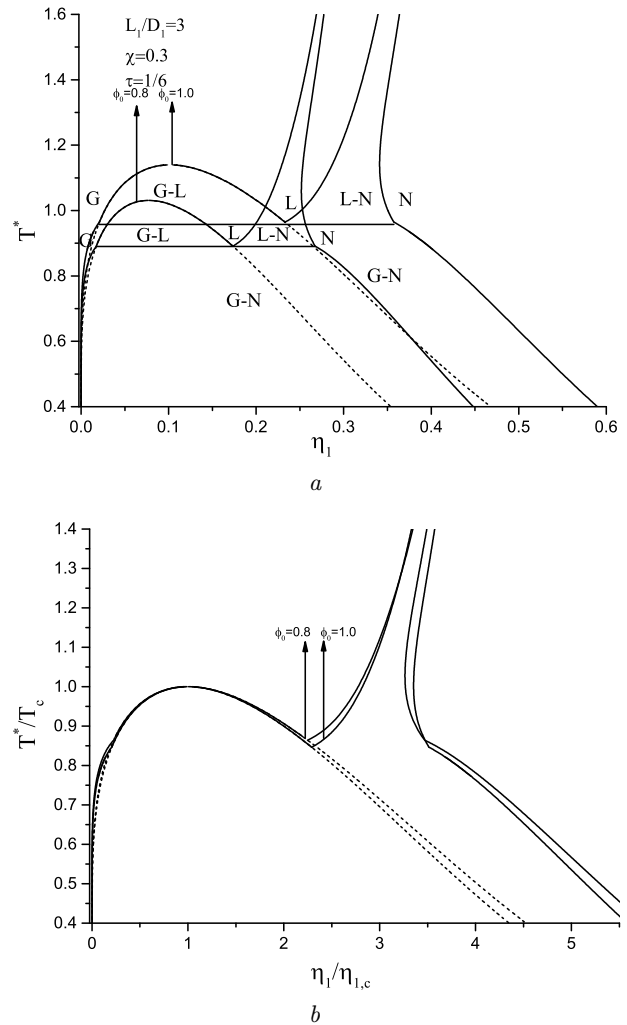
Оскільки в ізотропній фазі  $S_2 = 0$ , то вплив анізотропної притягальної взаємодії в наближенні Ван-дер-Ваальса в ізотропній фазі є неважливим. Для перевірки закону відповідних станів на кожному з графіків представлені також фазові діаграми в безрозмірних змінних  $\eta_1/\eta_{1,c} - T^*/T_c^*$ , де  $\eta_{1,c}$ ,  $T_c^*$  відповідні значення критичної густини і критичної температури плинину для фазового переходу газ–рідина в системі, що розглядається.

Розпочнемо наші дослідження з моделі твердих сфер з потенціалом притягальної взаємодії у формі (36). При цьому  $L = 0$ , а  $D = \sigma$  є діаметром твердих сфер. Відповідна фазова діаграма в координатах густина–температура наведена на рис. 1. Починаючи з малих густин газова фаза  $G$  при збільшенні густини поступово змінюється рідкою фазою  $L$  і при дальшому збільшенні густини переходить в анізотропну нематичну фазу  $N$ . Нематична фаза виникає завдяки анізотропії притягальної взаємодії і згідно з (41) область її виникнення пропорційна добутку  $\frac{\rho_1 \beta \chi}{\phi_0}$ . Це означає, що при підвищенні температури фазовий перехід відбувається при більших густинах і навпаки при пониженні температури фазовий перехід відбувається при нижчих густинах. При достатньо низьких температурах область переходу газ–рідина переходить в потрійну точку газ–рідина–нематик ( $G-L-N$ ), нижче якої має місце перехід газ–нематик ( $GN$ ). Як ми

вже відзначали, вище трикритичної температури в даних наближеннях анізотропна притягальна взаємодія не змінює кривої співіснування газ–рідина, тоді як нижче трикритичної температури анізотропна взаємодія злегка розширює криву співіснування в область менших густин і приводить до суттєвого розширення області співіснування при великих густинах. Наявність пористого середовища при зменшенні пористості  $\phi_0$  зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур. На відміну від звичайного фазового переходу рідина–газ в пористих середовищах [31], в даному випадку закон відповідних станів більш-менш виконується в області малих густин, але при густинах, більших критичної  $\eta_{1,c}$ , із зменшенням пористості крива співіснування суттєво розширюється.

Вплив параметра  $L_1/D_1$ , відповідального за анізотропію форми молекул, наведений на подальших рисунках. Порівнюючи рис. 2 з рис. 1 бачимо, що несферичність форми молекул приводить в цілому до зсуву фазової діаграми в бік менших густин і вищих температур. Зокрема, збільшення параметра несферичності  $L_1/D_1$  приводить до підвищення критичної температури і пониження критичної густини переходу газ–рідина, трикритична температура також значно підвищується, внаслідок чого область співіснування газ–рідина значно звужується. Як і при  $L_1/D_1 = 0$  (рис. 1), анізотропна фаза виникає завдяки анізотропії притягальної взаємодії, хоча анізотропія форми значно модифікує область співіснування ізотропної і нематичної фаз.

Область співіснування значно розширюється і стає менш чутливою до зміни температури. Як і для випадку  $L_1/D_1 = 0$ , вище трикритичної температури анізотропна взаємодія не змінює кривої співіснування газ–рідина, а при нижчих температурах незначно розширює область співіснування в область менших густин і суттєво розширює область співіснування при великих густинах. Відзначимо, що за відсутності анізотропної притягальної взаємодії ( $\chi = 0$ ) нематична фаза не виникає, що узгоджується з даними комп'ютерного моделювання [32], згідно з якими нематичний фазовий перехід у системі твердих сфероциліндрів спостерігається тільки при  $L_1/D_1 > 3,7$ . Як і при  $L_1/D_1 = 0$  (рис. 1), для випадку  $L_1/D_1 = 3$  зменшення пористості  $\phi_0$  зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур. На відміну



**Рис. 2.** Фазова діаграма твердих сфероциліндрів з анізотропією форми  $L_1/D_1 = 3$  з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями ( $\chi = 0,3$ ) в пористому середовищі з пористістю  $\phi_0 = 0,8$  та  $\tau = 1/6$ . Для порівняння приведена також фазова діаграма за відсутності пористого середовища  $\phi_0 = 1,0$ . Пунктирні лінії відповідають випадку відсутності анізотропної притягальної взаємодії ( $\chi = 0$ ). Зверху (випадок *a*) фазова діаграма представлена в координатах  $T^* = kT/\epsilon_0$  та  $\eta_1 = \rho_1 V_1$ . Знизу (випадок *b*) фазова діаграма представлена в приведених координатах  $T^*/T_c^*$  та  $\eta_1/\eta_{1,c}$

від випадку сферичних частинок ( $L_1/D_1 = 0$ ), закон відповідних станів значно краще виконується для анізотропних частинок, як при малих, так і при великих густинах, включаючи область фазового переходу в нематичну фазу.





як і в подальшому на рис. 4, ми дещо послабимо роль притягальної анізотропної взаємодії, поклавши  $\chi = 0,1$ . Як видно з рисунка, при цьому, як і в попередніх випадках, крива співіснування газ–рідина вище трикритичної точки не залежить від анізотропної притягальної взаємодії. Притягальна анізотропна взаємодія веде до підвищення величини трикритичної температури і пониження величини трикритичної густини. Підвищення трикритичної температури веде до звуження кривої співіснування газ–рідина. Область співіснування ізотропної та нематичної фаз внаслідок притягальної анізотропної взаємодії значно розширюється і зсувається в область менших густин. Як і раніше, наявність пористого середовища при зменшенні пористості зсуває фазову діаграму в область менших густин і температур. Закон відповідних станів непогано виконується як при малих, так і великих густинах. В області фазового переходу в анізотропну фазу закон відповідних станів виконується окремо для випадку  $\chi = 0,1$  і  $\chi = 0$ .

На рис. 4 наведена фазова діаграма для випадку  $L_1/D_1 = 80$ . Для цього випадку, як відзначалось нами раніше [17], за відсутності анізотропної притягальної взаємодії ( $\chi = 0$ ) перехід в нематичну фазу зсувається в область достатньо малих густин, так що фазовий перехід рідина–газ спостерігається виключно в нематичній області. Згідно з класифікацією [33], газова фаза в нематичній області позначена як  $N_I$ , а рідинна фаза в нематичній області як  $N_{II}$ . Як видно з рисунка, у даному випадку на відміну від попередніх, наведених на рис. 1–3, вплив анізотропної притягальної взаємодії стає важливим для всієї фазової діаграми. Мало змінюючи значення критичної густини, анізотропна взаємодія значно підвищує величину критичної температури переходу газ–рідина. На відміну від попереднього випадку  $L_1/D_1 = 5$  (рис. 3), хоча анізотропна притягальна взаємодія значно збільшує величину трикритичної температури, у випадку  $L_1/D_1 = 80$  анізотропна притягальна взаємодія суттєво розширює область фазового співіснування газ–рідина. При цьому, як і в попередніх випадках область співіснування ізотропної та нематичної фаз за рахунок притягальної анізотропної взаємодії розширюється і зсувається в область менших густин. Як і в попередніх випадках, наявність пористого середовища при зменшенні пористості  $\phi_0$  зсуває фазову діаграму в область мен-

ших густин і нижчих температур. Як видно з рисунка, закон відповідних станів і для цього випадку добре виконується для ізотропної фази незалежно від величини  $\chi$ . Однак пористість і величина  $\chi$  значно впливають на фазову діаграму в анізотропній області. В області критичної точки знову виконується закон відповідних станів, але поведінка фазової діаграми на великих густинах суттєво залежить від пористості.

## 5. Висновки

У даній роботі представлено узагальнення рівняння Ван-дер-Ваальса на анізотропні молекулярні рідини в пористих середовищах. Дане узагальнення базується на аналітичних виразах, отриманих в рамках теорії масштабної частинки для рівняння стану і хімічного потенціалу системи твердих сфероциліндрів у випадкових пористих середовищах. Другий доданок узагальненого рівняння Ван-дер-Ваальса – усереднений потенціал притягальної міжмолекулярної взаємодії. Шляхом мінімізації вільної енергії системи отримано нелінійне інтегральне рівняння, що описує орієнтаційне впорядкування в системі, зумовлене як несферичністю форми молекул, так і анізотропною міжмолекулярною притягальною взаємодією.

Приведені на основі узагальненого рівняння Ван-дер-Ваальса дослідження демонструють широку різноманітність фазової поведінки газ–рідина–нематик у молекулярних системах в залежності від анізотропії форми молекул і притягальної міжмолекулярної взаємодії та пористості пористого середовища. Основну увагу в даній роботі звернуто на вивчення впливу анізотропної притягальної взаємодії. Анізотропія притягальної взаємодії є основною причиною орієнтаційного впорядкування квазісферичних за формою молекул. Показано, що анізотропія форми молекул приводить до зсуву критичної точки переходу газ–рідина в область вищих температур і менших густин, підвищення трикритичної точки. Анізотропія форми молекул також значно розширює область співіснування ізотропної та нематичної фаз. За подальшого збільшення величини анізотропії форми молекул нематична фаза може виникати за рахунок несферичності форми молекул. При цьому анізотропія притягальної міжмолекулярної взаємодії значно розширює область співіснування ізотропної та

нематичної фаз і зсуває її в область нижчих густин і вищих температур. При достатньо сильній анізотропії форми молекул, перехід в нематичну фазу відбувається в газовій ізотропній фазі, внаслідок чого фазовий перехід газ–рідина відбувається в нематичній фазі.

У всіх розглянутих випадках пониження пористості пористого середовища зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур.

*Автори висловлюють щире подяку Т.М. Пацегану та І.Я. Кравціву за допомогу у виконанні роботи та корисне обговорення її результатів.*

1. Л.А. Булавін, *Критичні властивості рідини* (АСМІ, Київ, 2002).
2. Л.А. Булавін, Г.Н. Вербицька, І.М. Вишневський, *Квазіпружне розсіяння нейтронів у рідинах* (АСМІ, Київ, 2004).
3. Л.А. Булавін, Т.В. Кармазіна, В.В. Клепко, В.І. Слісенко, *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Академперіодика, Київ, 2005).
4. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
5. Л.А. Булавін, *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (Чорнобиль, 2012).
6. J.D. van der Waals, in *Studies in Statistical Mechanics*, **14**, ed. by J.S. Rowlinson, (North-Holland, Amsterdam, 1988).
7. М. Кас, Г.Е. Uhlenbeck, and P.C. Hammer, *J. Math. Phys.* **4**, 216 (1963).
8. J.L. Lebowitz and O. Penrose, *J. Math. Phys.* **7**, 98 (1966).
9. И.Р. Юхновський, М.Ф. Головка, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Київ, Наукова думка, 1980).
10. L. Tonks, *Phys. Rev.* **50**, 955 (1936).
11. N.F. Carnahan and K.E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
12. W.G. Madden and E.D. Glandt, *J. Stat. Phys.* **51**, 537 (1988).
13. H. Reiss, H.L. Frisch, and J.L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **31**, 369 (1959).
14. H. Reiss, H.L. Frisch, E. Helfand, and J.L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **32**, 119 (1960).
15. T. Patsahan, M. Holovko, and W. Dong, *J. Chem. Phys.* **134**, 074503 (2011).
16. M. Holovko, T. Patsahan, and W. Dong, *Pure and Appl. Chem.* **85**, 115 (2013).
17. M. Holovko, V. Shmotolokha, and T. Patsahan, in *Springer Proceedings in Physics*, eds. L. Bulavin, N. Lebovka (Springer, Berlin, 2015), vol. 171.
18. M. Holovko, V. Shmotolokha, and T. Patsahan. *J. Mol. Liq.* **189**, 30 (2014).
19. L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
20. G.J. Vroege, and H.N.W. Lekkerkerker, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 1241 (1992).
21. M. Holovko and W. Dong, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6360 (2009).
22. M.A. Cotter and D.E. Martire, *J. Chem. Phys.* **52**, 1909 (1970).
23. M.A. Cotter, *Phys. Rev. A* **10**, 625 (1974).
24. C.G. Gray and K.E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids* (Clarendon Press, Oxford, 1984).
25. M. Holovko, T. Patsahan, and W. Dong, *Condens. Matter Phys.* **15**, 23607 (2012).
26. J. Herzfeld, A.E. Berger, and J.W. Wingate, *Macromolecules* **17**, 1718 (1984).
27. R.F. Kayser, jr., and H.J. Raveche, *Phys. Rev. A* **17**, 2067 (1978).
28. M. Schmidt and M. Dijkstra, *J. Chem. Phys.* **121**, 12067 (2004).
29. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **14a**, 882 (1959).
30. M. Franco-Melgar, A.J. Haslam, and G. Jackson, *Mol. Phys.* **107**, 2329 (2009).
31. M. Holovko, T. Patsahan, and V. Shmotolokha, *Cond. Matter Phys.* **18**, No. 1, 13607 (2015).
32. P. Bolhuis and D. Frenkel. *J. Chem. Phys.* **106**, 666 (1997).
33. S. Varga, D.C. Williamson, and I.Szalai, *Mol. Phys.* **96**, 1695 (1999).

Одержано 12.05.15

М.Ф. Головка, В.І. Шмотолоха

ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ  
ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА НА АНИЗОТРОПНЫЕ  
ЖИДКОСТИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Резюме

Представленное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса на анизотропные жидкости в пористых средах состоит из двух слагаемых. Первое из них базируется на уравнении состояния твердых сфероцилиндров в случайной пористой среде, полученное в рамках метода масштабной частицы. Второе слагаемое выражается через среднее значение межмолекулярного потенциала притяжения. На основе полученного уравнения проведены исследования фазового поведения газ–жидкость–нематик молекулярных систем в зависимости от анизотропии формы молекул, анизотропии потенциала притяжения и пористости пористой среды. Показано, что анизотропная фаза формируется как за счет анизотропии формы молекул, так и за счет анизотропии потенциала притяжения. Анизотропия формы молекул приводит к смещению фазовой диаграммы в область меньших плотностей и высших температур, а анизотропия потенциала притяжения значительно расширяет область сосуществования изотропной и нематической фаз, а также смещает её в область меньших плотностей и высших температур. Показано, что при достаточно большой асимметрии формы молекул фазовый переход газ–жидкость находится полностью

в области нематической фазы. Для всех рассматриваемых случаев понижение пористости пористой среды смещает фазовую диаграмму в область меньших плотностей и температур.

*M.F. Holovko, V.I. Shmotolokha*

GENERALIZATION  
OF THE VAN DER WAALS EQUATION  
FOR ANISOTROPIC FLUIDS IN POROUS MEDIA

S u m m a r y

The generalized van der Waals equation of state for anisotropic liquids in porous media consists of two terms. One of them is based on the equation of state for hard spherocylinders in random porous media obtained from the scaled particle theory. The second term is expressed in terms of the mean value of

attractive intermolecular interactions. The obtained equation is used for the investigation of the gas-liquid-nematic phase behavior of a molecular system depending on the anisotropy of molecule shapes, anisotropy of attractive intermolecular interactions, and porosity of a porous medium. It is shown that the anisotropic phase is formed by the anisotropy of attractive intermolecular interactions and by the anisotropy of molecular shapes. The anisotropy of molecular shapes shifts the phase diagram to lower densities and higher temperatures. The anisotropy of attractive interactions widens significantly the coexistence region between the isotropic and anisotropic phases and shifts it to the region of lower densities and higher temperatures. It is shown that, for sufficiently long spherocylinders, the liquid-gas transition is localized completely within the nematic region. For all the considered cases, the decrease of the porosity shifts the phase diagram to the region of lower densities and lower temperatures.