

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені І. І. МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**КАТЦ АНДРІЙ МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 536, 538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Глобальний ізоморфізм Юкавівських флюїдів та моделі Ізінга**

104 – фізика та астрономія

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня  
доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

---

А.М. Катц

Науковий керівник:

Кулінський Володимир Леонідович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

## АНОТАЦІЯ

*Кату А.М.* Глобальний ізоморфізм Юкавівських флюїдів та моделі Ізінга. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії 104 – фізика та астрономія. Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України, Одеса, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню рівноваги рідина-пара флюїдів із міжчастинковою взаємодією притягнення юкавівського типу + жорстке ядро, т.з. НСАУФ (та його узагальнень) у розмірностях 2 та 3 на основі підходу т.з. Глобального Ізоморфізму. Останній ґрунтується на припущенні про взаємооднозначну відповідність між станами ґраткового газу (дискретна модель, що точно ізоморфна до моделі Ізінга) та молекулярного флюїду. Така відповідність, при умові виконання закону прямолінійного діаметра, може бути формалізована у вигляді однопараметричного проєктивного перетворення у площині густина-температура. Ми поширюємо на НСАУФ цей підхід, який раніше було застосовано до флюїдних систем з леннард-джонсівським типом взаємодії. Зокрема, у попередніх роботах було показано, що параметр проєктивного перетворення може бути знайдений, спираючись на однорідність притягувальної частини потенціалу, та знайдено, що у випадку  $3D$   $z = 1/2$  і  $z = 1/3$  у  $2D$ . Фактично, значення цього параметру дало змогу розширити принцип відповідних станів та встановити ширший клас термодинамічної подібності, ніж той, що встановлює рівняння ван-дер-Ваальса. Також це дало змогу передбачити безрозмірні значення критичної температури, густини та тиску для систем із вказаним типом взаємодії. Окрім цього, були описані температурні залежності коефіцієнту поверхневого натягу, спираючись на можливість встановити відповідність між флюїдом та дискретною моделлю.

Ідея узагальнення принципу відповідних станів, але без обговорення зв'язку з моделлю ґраткового газу, раніше висувалась Філіпповим та була

розвинута у роботах Апфельбаума та Воробйова на основі концепції трикутника рідинно-газових станів. При відповідному нормуванні бінодальні дані для широкого набору реальних та модельних систем можна вписати у єдиний трикутник. Принципова відмінність у підходах полягає у виборі базового елементу і відповідних одиниць нормування. Концепція рідинно-газового трикутника у якості нормувальних множників для температури та густини обирає температуру й густину точки Бойля та базується на гіпотезі, що Зено лінія може розглядатись як дотична до продовження рідкої гілки бінодалі за потрійну точку при  $T \rightarrow 0$ . Щоправда, у недавніх роботах по моделюванню  $2D$  систем автори концепції вказували, що ця лінія не є дотичною до бінодалі.

На початку дисертації розглянуто загальні ідеї Глобального ізоморфізму та показано основні співвідношення між термодинамічними функціями флюїду та ґраткового газу. Далі запропоновано наближення для прямої кореляційної функції та отримано рівняння, що дає можливість визначити параметр проективного перетворення в рамках цього наближення. Показано, що хоча дане рівняння не може бути розв'язане аналітично його, можна спростити використавши наближення ван-дер-Ваальса для другого віріального коефіцієнту.

У цьому ж розділі розглянуто квантові поправки до величин, що визначають бінодаль флюїду в рамках підходу глобального ізоморфізму. Визначено, що додавання слабкого притяжіння між частинками, зумовлене квантовою статистикою Бозе-Айнштайна, призводить до збільшення симетрії бінодалі, як і слідує з фізичних міркувань. Дійсно, при розгляді суто квантових систем заміна "частинка-дірка" не має впливати на властивості системи, зокрема цей факт найкраще ілюструє бінодаль ґраткового газу, що є симетричною відносно прямої  $x = 1/2$ .

Наступна частина дисертації присвячена застосуванню підходу до юкавівського флюїду. Потенціал Юкави у порівнянні з потенціалом Леннард-

Джонса має деякі особливості. Зокрема, неодноріднорідність притягувальної частини змушує застосовувати принципово новий підхід для визначення параметру проективного перетворення. Інша важлива особливість - це наявність границі стабільності переходу рідина- пара, оскільки цей потенціал є надто короткодіючим при досить малих значеннях довжини екранування  $1/\lambda$ . У цьому випадку, як показано у різних роботах, зокрема у Хагена та Френкеля (Hagen, Frenkel), рідка гілка бінодалі зникає. Зрозуміло, що така ситуація не дає можливості застосувати підхід глобального ізоморфізму. У зв'язку з цим постало питання про межі застосування підходу та, на основі цього, отримання співвідношень, що можуть розглядатись як маркери порушення стабільності рідини. Такі співвідношення були отримані для параметрів Зено-елементу  $T_*, \rho_*$ , що є дотичною до рідкої гілки бінодалі, а саме порушення умови  $T_* < T_c$  та асимптотична поведінка  $\rho_* \rightarrow \infty$ . Тут варто відмітити, що класичний підхід, при якому рідинно-газовий трикутник будується на температурі та густині Бойля, не дає можливості робити передбачення щодо зникнення рідкої гілки бінодалі, тому класична Зено лінія не може розглядатись як дотична до кривої співіснування. Такий результат слідує також з поведінки лінії критичних точок при різних способах нормування температури та густини. Виявляється, що при нормуванні на параметри Бойля лінія критичних точок залишається прямою далеко за межею стабільності  $\lambda \gtrsim 6$ , у свою чергу, при виборі  $T_*, \rho_*$  у якості нормувальних множників лінія критичних точок пряма лише за умови  $\lambda < 6$

Розвинений підхід для отримання параметру проективного перетворення з використанням функції Майера як наближення для прямої кореляційної функції дає можливість теоретично визначити залежності критичної густини та температури юкавівського флюїду. Отримані теоретичні залежності  $T_c(\lambda), \rho_c(\lambda)$  добре описують наявні дані комп'ютерних симуляцій при не надто великих значення  $\lambda$ . Відмітимо також, що наявні дані

комп'ютерних симуляцій юкавівського флюїду при  $\lambda \lesssim 1$  можуть бути узагальнені з використанням наближення середнього поля при відповідній симетризації, тобто симетризовані дані можна накласти на бінодаль Кюри-Вейса. При більших значеннях купол бінодалі стає більш плоским, тому апроксимація середнього поля не підходить.

Аналіз поведінки параметрів Зено-елементу виявляє зникнення стабільної рідкої фази та показує, що цей ефект є наслідком двох особливостей потенціалу, а саме наявності жорсткого ядра та швидке зменшення радіусу взаємодії. Дійсно, якщо радіус взаємодії між частинками надто малий, то вони не утворюватимуть конгломерації, або ці об'єднання будуть нестійкими, що призведе до неможливості існування стабільної рідкої фази. Розрахунок параметрів  $T_*$ ,  $\rho_*$  для потенціалу Сазерленда, що екранований Юкавою, демонструє наявність асимптотичної поведінки  $\rho_* \rightarrow \infty$ . Така поведінка свідчить про зникнення рідкої фази при такому типі взаємодії також.

Останній розділ дисертації присвячено апробації підходу глобального ізоморфізму на двовимірні плівки з юкавівським та леннард-джонсівським типами взаємодії. Показано, що дані комп'ютерних симуляцій юкавівських флюїдів можуть бути описані з використання бінодалі Онзагера, до якої застосоване перетворення глобального ізоморфізму. При значеннях  $\lambda = 1$  та  $\lambda = 1.8$  існує стабільний перехід рідина-пара. Роботи по симуляції фазової діаграми НСАУФ демонструють порушення стабільності рідинної фази при збільшенні значення  $\lambda$  (Hagen M. H. J., Frenkel D. Determination of Phase diagrams for the hard-core attractive Yukawa system; Dijkstra M. Phase behavior of hard spheres with a short-range Yukawa attraction; Interfacial and coexistence properties of soft spheres with a short-range attractive Yukawa fluid: Molecular dynamics Simulations / Minerva Gonzalez-Melchor, Gregorio Hernandez-Cocoletzi, Jorge Lopez-Lemus et al.), проте не наводять критеріїв, за якими можна оцінити це значення. Існуючі теоретичні підходи, засновані

на різних схемах замикання рівняння Орнштейна-Церніке, потребують громіздкого чисельного розв'язку нелінійних рівнянь яке, звісно, залежить від типу замикання (Hoye J.S., G. Stell G. Ornstein-Zernike equation for a two-Yukawa  $c(r)$  with core condition; Thermodynamically self-consistent theories of fluids interacting through short-range forces / C. Caccamo, G. Pellicane, D. Costa et al. Gazzillo Domenico, Pini Davide. Self-Consistent Ornstein-Zernike Approx- imation (SCOZA) and exact second virial coefficients and their relationship with critical temperature for colloidal or protein suspensions with short-ranged attractive interactions) Розрахунки, приведені у третій главі дисертації, свідчать, що у  $2D$ -випадку юкавівська рідина втрачає стабільність при значенні  $\lambda \approx 8$ , що є оцінкою зверху. Уточнення цього значення можливе при розгляді обох ( $\rho_* \rightarrow \infty, T_* \rightarrow T_c$ ) критеріїв порушення стабільності.

У деяких роботах з моделювання НСАУР використовують степеневу залежність для відштовхування, так зване пом'ягшення потенціалу (SCAУР), що призводить до збільшення ефективної відстані взаємодії між частинками, розширює межі існування стабільної рідини. Поведінка параметрів Зено-елементу НСАУР та SCAУР демонструє збільшення критичного значення  $\lambda$ , при якому густина  $\rho_* \rightarrow \infty$ , що підтверджує попередній аналіз.

Далі продемонстровано зв'язок між критичними параметрами об'ємного та поверхневого флюїдів. Підхід глобального ізоморфізму дає можливість пов'язати ці величини при наявності параметру проективного перетворення  $z$ , який можна оцінити з використанням наближень для прямої кореляційної функції. В кінці останнього розділу показано, що відношення, які є наслідком перетворень глобального ізоморфізму для потенціалу Леннарда-Джонса виконуються, для ряду реальних речовин, таких як благородні гази та метан.

**Ключові слова:** Фазові перетворення, рівняння стану, критична точка, потенціал Юкави, точка Бойля, Глобальний ізоморфізм, модель Ізінга, рідинно-газовий трикутник, двовимірні плівки.

## ABSTRACT

***Katts A.M.* Global isomorphism between Yukawa fluids and the Ising model. – Manuscript.**

Thesis for the Doctor of Philosophy degree 104 – physics and astronomy – Odessa I. I. Mechnikov National University, Odessa, 2023.

The dissertation is devoted to the investigation of the equilibrium of a fluid-vapor system with interparticle interaction of Yukawa-type plus Hard core, i.e., HCAYF (and its generalizations) in dimensions 2 and 3, based on the approach of the Global Isomorphism. The latter is grounded on the assumption of a one-to-one correspondence between the states of the lattice gas (a discrete model precisely isomorphic to the Ising model) and a molecular fluid. Such correspondence, under the condition of the law of linear diameter, can be formalized as a one-parameter projective transformation in the density-temperature plane. We extend this approach to HCAYF, which was previously applied to fluid systems with Lennard-Jones-type interactions. In particular, previous works have demonstrated that the parameter of the projective transformation can be found based on the homogeneity of the attractive part of the potential, and it was found that in the case of  $3D$ ,  $z = 1/2$ , and  $z = 1/3$  in  $2D$ . In fact, a constant value of this parameter allowed us to broaden the principle of corresponding states and establish a wider class of thermodynamic similarity than that described by the van der Waals equation. This also enabled the prediction of dimensionless values of critical temperature, density, and pressure for systems with the specified interaction type. Furthermore, temperature dependencies of the surface tension coefficient were described based on the possibility to establish a correspondence between the fluid and the discrete model.

The idea of generalizing the principle of corresponding states, without discussing its connection to the lattice gas model, was previously proposed by Philippov and further developed in the works of Apfelbaum and Vorobyov,

based on the concept of the liquid-gas state triangle. When appropriately normalized, the binodal data for a wide range of real and model systems can be fitted into a single triangle. The fundamental difference between these approaches lies in the choice of the reference element and the corresponding normalization units.

The concept of the liquid-gas state triangle suggests that the values of temperature and density for the Boyle point as characteristic scales. It is based on the hypothesis that the Zeno line can be considered as a tangent to the extension of the liquid branch of the binodal beyond the triple point as  $T$  approaches 0. However, recent studies in the modeling of 2D systems have indicated that this line is not tangent to the binodal.

First, the dissertation examines the general ideas of Global Isomorphism and shows the main relations between the thermodynamic functions of the fluid and the lattice gas. Next, an approximation of the mean-field type for the direct correlation function and an equation for the parameter of the projective transformation is proposed. It is shown that although this equation cannot be solved analytically, it can be simplified using the van der Waals approximation for the second virial coefficient.

In the same section, quantum corrections to the quantities defining the binodal fluid within the framework of the global isomorphism approach are considered. It was determined that the addition of a weak attraction between particles caused by Bose-Einstein quantum statistics leads to an increase in binodal symmetries, as follows from physical considerations. Indeed, when considering purely quantum systems, the "particle-hole" replacement should not affect the properties of the system, in particular, this fact is best illustrated by the lattice gas binodal, which is symmetric with respect to the line  $x = 1/2$ .

The next part of the dissertation is devoted to the application of the approach to the Yukavian fluid. Yukawa's potential compared to Lennard-



Jones' potential has some features. In particular, the non-homogeneous part of the attractive part forces us to apply a fundamentally new approach to determining the parameter of the projective transformation. Another important feature is the presence of a stability limit of the vapor-liquid transition, since this potential is too short-range at sufficiently small values of the shielding length  $1/\lambda$ . In this case, as shown in various works, in particular by Hagen and Frenkel (Hagen, Frenkel), the liquid branch of the binodal disappears. It is clear that such a situation does not make it possible to apply the approach of global isomorphism. In connection with this, the question arose about the limits of the approach and, based on this, obtaining ratios that can be considered as markers of fluid stability violations. Such ratios were obtained for the parameters of the Zeno element  $T_*, \rho_*$ , which is tangent to the liquid branch of the binodal, namely the violation of the condition  $T_* < T_c$  and the asymptotic behavior of  $\rho_* \rightarrow \infty$ . Here it is worth noting that the classical approach, in which the liquid-gas triangle is built on Boyle's temperature and density, does not make it possible to make predictions about the disappearance of the liquid branch of the binodal, so the classical Zeno line cannot be considered as tangent to the coexistence curve. This result also follows from the behavior of the line of critical points with different methods of temperature and density normalization. It turns out that when normalizing by Boyle parameters, the line of critical points remains straight far beyond the stability limit  $\lambda \gtrsim 6$ , in turn, when choosing  $T_*, \rho_*$  as normalizing factors, the line of critical points points of a straight line only under the condition  $\lambda < 6$

The developed approach for obtaining the projective transformation parameter using the Mayer function as an approximation for the direct correlation function makes it possible to theoretically obtain the dependences of the critical density and temperature of the Yukavian fluid. The obtained theoretical dependencies  $T_c(\lambda), \rho_c(\lambda)$  describe well the available data of computer

simulations for not too large values of  $\lambda$ . We also note that the available data of computer simulations of the Yukavian fluid at  $\lambda \lesssim 1$  can be generalized using the mean-field approximation with appropriate symmetrization, that is, the symmetrized data can be superimposed on the Curie-Weiss binodal. At larger values, the binodal dome becomes flatter, so the mean field approximation is not suitable.

The analysis of the behavior of the parameters of the Zeno element shows the disappearance of the stable liquid phase shows that this effect is a consequence of two features of the potential, namely the presence of a hard core and a rapid decrease in the interaction radius. Thus, if the radius of interaction between the particles is too small, then the particles will not form conglomerates, or these associations will be unstable, which will lead to the impossibility of the existence of a stable liquid phase. The calculation of  $T_*$ ,  $\rho_*$  parameters for the Yukawa-screened Sutherland potential demonstrates the presence of  $\rho_* \rightarrow \infty$  asymptotic behavior. This behavior indicates the disappearance of the liquid phase with this type of interaction as well.

The last chapter of the dissertation is devoted to the approbation of the global isomorphism approach to two-dimensional films with the Yukavian and Lennard-Jones types of interaction. It is shown that the available data of computer simulations of Yukavian fluids can be described using the Onsager binodal for which the global isomorphism transformation is applied. At values of  $\lambda = 1$  and  $\lambda = 1.8$ , there is a stable liquid-vapor transition. Works on the modeling of the HCAYF phase diagram demonstrate a violation of the stability of the liquid phase when the value of  $\lambda$  increases (Hagen M. H. J., Frenkel D. Determination of Phase diagrams for the hard-core attractive Yukawa system; Dijkstra M. Phase behavior of hard spheres with a short-range Yukawa attraction; Interfacial and coexistence properties of soft spheres with a short-range attractive Yukawa fluid: Molecular dynamics Simulations / Minerva Gonzalez-Melchor, Gregorio Hernandez-Cocoletzi, Jorge

Lopez-Lemuset al.), but do not indicate the criteria by which this value can be evaluated. Current theoretical approaches based on various Ornstein-Zernike level closure schemes require a cumbersome numerical solution of nonlinear levels, which depend on the type of closure (Hoye J.S., G. Stell G. Ornstein-Zernike equation for a two- Yukawa  $c(r)$  with core condition; Thermodynamically self-consistent theories of fluids interacting through short-range forces / C. Caccamo, G. Pellicane, D. Costa et al. Gazzillo Domenico, Pini Davide. Self-Consistent Ornstein-Zernike Approx- imation (SCOZA) and exact second virial coefficients and their relati- onship with critical temperature for colloidal or protein suspensions with short- ranged attractive interactions) The calculations presented in the third chapter of the thesis indicate that in the  $2D$ -case the Yukavian liquid loses stability at the value of  $\lambda \approx 8$ , which is a upper bound. Clarification of this value is possible when considering both ( $\rho_* \rightarrow \infty, T_* \rightarrow T_c$ ) stability violation criteria.

In some works on computer modeling phase diagrams of Yukawa fluids, repulsion was modeled by a power function rather than an exponential, this is the so-called softening of the potential (SCAYP), which leads to an increase in the effective interaction between the parts and postpones the violation of fluid stability. The behavior of the parameters of the Zeno element HCAYF and SCAYF shows an increase in the critical value  $\lambda$  at which the density  $\rho_* \rightarrow \infty$ , which confirms the previous analysis.

Next, the relationship between the critical parameters of bulk and surface fluids is demonstrated. The global isomorphism approach makes it possible to connect these quantities via certain transformation governed by the parameter  $z$ . The latter can be estimated using the approximation for the direct correlation function. The bulk-surface critical parameter relation is demonstrated for a number of real substances like noble gases and methane.

**Key words:** Phase transformations, equation of state, critical point,

Yukawa potential, Boyle point, Global isomorphism, Ising model, liquid-gas triangle, two-dimensional films.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### *Публікації в наукових журналах:*

1. A. M. Katts, V. L. Kulinskii, [Hard-core attractive Yukawa fluid global isomorphism with the lattice gas model](#), J. Chem. Phys. **156** (2022) 244104. doi:10.1063/5.0092703.
2. A. M. Katts, V. L. Kulinskii, [Global isomorphism approach: attractive Yukawa fluid, 2D case](#), J. Mol. Liq. **388** (2023) p. 122736. doi:10.1016/j.molliq.2023.122736.
3. A. M. Katts, V. L. Kulinskii, [The parameters of the Liquid-Gas state triangle for hard core attractive Yukawa fluids](#), J. Phys. Chem. B **127**, 39 (2023) 8468-8475. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.3c04310>.

### *Тези доповідей на наукових конференціях:*

4. Katts A. M. Global isomorphism between Buckingham and Yukawa fluids and Lattice gas / A. M. Katts // 5-rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications“ July 3 – 6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. — Lviv, 2019.
5. Katts A. M. Estimate locus of critical point for hard-core potential like Yukawa and Bukingham with using global isomorphism approach / A. M. Katts // Advanced School in Soft Condensed Matter “Solutions in the Summer“ July 5 – 9, 2021, IOP Institute of Physics Abstract booklet. — Online event 2021
6. Катц А.М. Глобальний ізоморфізм Юкавівського флюїду і ґраткового газу / А. М. Катц // 22-га Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини Листопад 24 – 25, 2022, Львів, Україна. Збірка тез — Львів, 2022.

## ЗМІСТ

Вступ . . . . .	17
Перелік таблиць . . . . .	24
<b>Розділ 1. Огляд літератури . . . . .</b>	<b>25</b>
1.1. Загальні закономірності поведінки флюїдних систем . . . . .	25
1.2. Концепція рідинно-газового трикутника . . . . .	29
1.3. Основні співвідношення Глобального Ізоморфізму . . . . .	31
1.3.1. Параметри Зено-елементу . . . . .	34
1.3.2. Співвідношення між термодинамічними потенціалами флюїду та ґраткового газу . . . . .	38
1.3.3. Самоузгоджене рівняння для параметру $z$ . . . . .	39
1.3.4. Квантові поправки до параметрів $ZE$ . . . . .	43
1.4. Висновки до розділу. . . . .	50
<b>Розділ 2. Параметри зено-лінії та зено-елементу для НСАУ</b>	<b>51</b>
2.1. Юкавівські флюїди (НСАУФ) та особливості фазової рівно- ваги рідина-газ . . . . .	51
2.2. Симетризація кривої співіснування для НСАУФ . . . . .	55
2.3. Втрата стійкості рідинної фази НСАУФ . . . . .	60
2.3.1. $\lambda$ -залежність параметрів Зено-елемента та Зено лінії НСАУФ: $3D$ -випадок . . . . .	60
2.3.2. Узагальнення для екранованих потенціалів . . . . .	67
2.3.3. Лінія критичних точок НСАУФ . . . . .	70
2.4. Передбачення критичних точок для потенціалу НСАУ . . . . .	73
2.5. Висновки до розділу. . . . .	79

<b>Розділ 3. Застосування глобального ізоморфізму до 2D юка- вівських флюїдів . . . . .</b>	<b>80</b>
3.1. Бінодаль НСАУФ: 2D випадок . . . . .	80
3.2. Параметри ZE та CP для НСАУФ: 2D випадок та узагальне- ння . . . . .	85
3.3. Зв'язок між критичними параметрами 2D та 3D флюїда . . . . .	91
3.4. Висновки до розділу. . . . .	98
<b>Висновки . . . . .</b>	<b>99</b>
<b>Подяки . . . . .</b>	<b>100</b>
<b>Додаток А. Список публікацій здобувача . . . . .</b>	<b>101</b>
<b>Додаток Б. Апробація результатів дисертації . . . . .</b>	<b>103</b>
<b>Список використаних джерел . . . . .</b>	<b>104</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

LJ – Lennard-Jones

НСАУФ (hard core attractive Yukawa fluids) або “юкавівські флюїди“ – флюїди із потенціалом притягнення типу Юкави із жорстким кором (1.25).

ZL (Zeno-line) – Зено-лінія.

ZE (Zeno-element) – Зено-елемент.

GI (Global Isomorphism) – Глобальний Ізоморфізм

$\beta = 1/k_B T$  (у подальшому  $k_B = 1$ )

CP (Critical Point) – Критична точка



## ВСТУП

**Актуальність теми.** Незважаючи на вікову історію розвитку теорії рідкого стану залишаються емпіричні факти і закономірності, які на даний час все ще не мають загально прийнятого пояснення. До них відносяться закон прямолінійного діаметру при переході рідина-пара і прямолінійність т.з. Зено-лінії, що складається зі станів які мають одиничний фактор стисливості [1–3]. Навіть застосування інтегральних рівнянь і обрив ланцюга рівнянь Боголюбова-Борна-Гріна-Кирквуда-Івона не дає можливості пояснення цих емпіричних фактів [4]. Такі закономірності справедливі для речовин, які не підпорядковані принципу відповідних станів, що вказує на існування ширших класів термодинамічної подібності, ніж вже відомі. Зауважимо, що, незважаючи на існування точних рівнянь, які дозволяють повністю описати термодинамічні властивості систем, що знаходяться в рівновазі, повний опис провести неможливо. Оскільки потрібно знати її міжчастинковий потенціал взаємодії, що можливо лише розв'язавши рівняння квантової механіки, а також необхідний точний розрахунок статистичної суми з отриманим потенціалом, що, звичайно, в загальному випадку неможливо реалізувати. У зв'язку з такою непростю ситуацією, на перший план виходять наближені методи зокрема пошук і пояснення універсальних закономірностей для різних класів речовин. Один з таких шляхів - узагальнення принципу відповідних станів із застосуванням ідей Глобального ізоморфізму, який встановлює відповідність між кривою співіснування рідина-пара і рішенням моделі Ізінга. Якщо в описі простих рідин і газів вдалося досягти деяких успіхів, то опис властивостей і фазових перетворень таких систем, як асоціативні рідини, плазма, білкові розчини молекул типу крові і іонні рідини, залишається проблематичним. Теоретичне дослі-

дження цих систем пов'язане з рядом труднощів, зокрема вони не підпорядковані класичним принципом відповідних станів і не можуть бути описані простими степеневими потенціалами типу Леннарда-Джонса. Для цих систем потенціал взаємодії вже не є двопараметричним і сам може бути функцією стану. Один з існуючих способів опису таких систем – це використання потенціалу Юкави з жорстким ядром. Опис властивостей таких систем стає можливим завдяки розвитку машинного експерименту [5–7], в зв'язку з цим існує необхідність обґрунтування спостережуваних експериментальних закономірностей. Ми сподіваємося, що це можливо із застосуванням підходу Глобального ізоморфізму. Успіхи підходу Глобального ізоморфізму для простих рідин, які описуються потенціалом Леннарда-Джонса, є наслідком однорідності притягувальної частини потенціалу взаємодії, що не виконується для потенціалу Юкави. Так само застосування зазначеного підходу для згаданого вище потенціалу обмежене значеннями  $\lambda$ - величини ефективного радіусу взаємодії, де ще існує стійка двофазова область.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Робота виконана на кафедрі фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, а також є складовою частиною досліджень за держбюджетними темами: “Моделювання неупорядкованих гетерогенних та флуктуаційно неоднорідних систем та діагностика їх електричних та оптичних характеристик” № держ. реєстрації 0120U104105;

**Мета і задачі дослідження.** В рамках підходу Глобального Ізоморфізму дослідити рівновагу та бінодаль рідина-пара для НСАУФ та вказати границі його застосування. Передбачити критичні параметри відповідних флюїдів у випадках 2D та 3D та границі стійкості рідкої фази.

**Об'єкт дослідження.** Рідини типу НСАУФ та їх модифікації, фазова рівновага рідина-пара, критичні параметри та стійкість рідкої фази в залежності від параметрів потенціала.

**Предмет дослідження.** Залежність параметрів трикутника рідинно-газових станів, критичної точки та фазової рівноваги від довжини екранування  $1/\lambda$ .

**Методи дослідження.** Методи статистичної теорії рідкого стану, метод глобального ізоморфізму.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В дисертаційній роботі отримані наступні результати:

- Вперше підхід глобального ізоморфізму застосовано для дво- та три-вимірних флюїдних систем міжчастинкова взаємодія в яких може бути описана притягальним потенціалом Юкави із жорстким та м'яким кором;
- Вперше знайдено  $\lambda$ -залежності параметрів Зено-елементу  $T_*(\lambda)$  та  $\rho_*(\lambda)$ ;
- Показано, що параметри Зено-елемента  $\rho_*, T_*$  є більш адекватними концепції рідинно-газового трикутника на відміну від загально вживаних параметрів віріальної ZL;
- Доведено, що ZE-параметри  $\rho_*, T_*$  можуть слугувати маркером нестабільності рідкої фази, що характерна для кородкодуючих потенціалів  
(умовами нестабільності  $\epsilon: B_z(T_*) \rightarrow 0$  та  $T_* \rightarrow T_c$ );
- Знайдено квантові поправки до параметрів Зено-елементу та на їх основі показано, що квантова взаємодія призводить до симетризації бінодалі
- Вперше запропоновано самоузгоджене рівняння для параметру  $z$  проективного перетворення глобального ізоморфізму.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати, отримані в роботі мають практичне застосування, оскільки дозволяють передбачати критичні властивості флюїдних систем із взаємодією Юкави й границі стійкості рідинної фази на основі інформації про фазову діаграму гра-

ткового газу та залежність параметрів Зено-елементу від довжини екранування НСАУФ. Встановлений простий зв'язок між критичними параметрами 2- та 3-вимірною флюїду дає можливість отримання критичних точок для мономолекулярних шарів на підложках, опираючись на дані про "bulk" флюїдні критичні точки.

**Особистий внесок здобувача.** Загальна постановка задач та напрямку дослідження належить проф. В. Л. Кулінському. При роботі над цими задачами здобувач виконував із науковим керівником паралельні взаємоконтролюючі теоретичні та чисельні розрахунки, брав участь в обговоренні та інтерпретації результатів, їх підготовці до публікації тощо. Здобувач дослідив сингулярну поведінку параметра  $\rho_*$  яка пов'язана з тим фактом, що  $B_3(T_*) \rightarrow 0$  для НСАУФ, та отримав аналітичний вираз для параметру проективного перетворення  $z$ . На основі цього ним були розраховані залежності критичних параметрів юкавівської рідини від параметру екранування  $\lambda$  юкавівського потенціалу. Більшу частину аналізу та обробки даних симуляційних робіт по фазовій рівновазі НСАУФ з точки зору глобального ізоморфізма самостійно було зроблено здобувачем. В рамках теорії збурень ним були розраховані внески від квантових ефектів бозестатистики до параметрів Зено-елементу.

#### **Апробація результатів дисертації.**

- 5-rd Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications", Lviv (Ukraine) 2019;
- Virtual Event: Advanced School in Soft Condensed Matter "Solution in the Summer" 5-7 July 2021
- 22-га Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів 24-25 листопада 2022;

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано три статті в наукових журналах та в трьох тезах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, розділу з оглядом літератури та трьох розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також загальних висновків, розділу з подяками, переліку використаних літературних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 113 сторінок, обсяг основного тексту 85 сторінок. Робота містить 47 рисунків та 11 таблиць. Список використаних джерел складається з 79 найменувань на 10 сторінках.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів та наведено стисло характеристику дисертації.

**Перший розділ** присвячено огляду основних робіт, що стосуються принципу відповідних станів та основних ідей глобального ізоморфізму. Зокрема зацентровано увагу на концепції рідинно-газового трикутника, побудованого на параметрах Бойля, який може розглядатися для узагальнення наявних даних для кривих співіснування реальних та модельних систем. Далі розглядаються основні співвідношення між кривими співіснування дискретної моделі ґраткового газу та континуального флюїду, побудовані на основі проективного перетворення. Показано, що проективне перетворення будується на основі параметрів Зено-елементу, що за визначенням є дотичною лінією до рідинної гілки бінодалі. Далі розглядається можливе наближення для прямої кореляційної функції, що з врахуванням співвідношень глобального ізоморфізму, дає можливість отримати рівняння на параметр проективного перетворення  $z$ . Визначено квантові поправки до параметрів Зено-елементу та показано характер зміни кривої співіснування при врахуванні квантової взаємодії, а саме отримано результат, що квантова взаємодія призводить до збільшення симетрії бінодалі.

**Другий розділ** присвячено застосуванню підходу Глобального ізоморфізму до юкавівських флюїдів. Зокрема розглянуто особливості HCAF

при послабленні притяжіння між частинками, що відповідає збільшенню параметру потенціалу  $\lambda$ . Показано, що у випадку надто слабкої взаємодії неможливе існування стабільної рідкої фази, на що вказує зникнення рідинної гілки на кривій співіснування. Проведена симетризація даних бінодалі для НСАУФ вказує на можливість описання симетризованих даних за допомогою бінодалі ґраткового газу, також показано, що для далекодіючого потенціалу бінодаль може бути краще описана у наближенні середнього поля (крива співіснування Кюри-Вейса). Проведено порівняння розрахованих різними методами віріальних коефіцієнтів для потенціалу НСАУ з наявними даними. Доведено, що поведінка рідинно-газового трикутника, побудованого з використанням Зено-елемента, може слугувати для передбачення зникнення стабільної рідкої фази. Доведено, в рамках розглянутого підходу, що екранований потенціал Сазерленда також демонструє зникнення стабільного переходу рідина-пара при послабленні притяжіння, зокрема визначено, що збільшення показника  $n$  призводить до зменшення  $\lambda_*$ , при якому спостерігається сингулярна поведінка  $\rho_*$ , що є маркером виродження рідинно-газового трикутника. Лінія критичних точок при нормуванні на параметри  $T_*$ ,  $\rho_*$  та на параметри віріальної Зено лінії побудована. Розраховано критичні точки для потенціалу НСАУФ в залежності від оберненої довжини екранування потенціалу  $\lambda$  та порівняно з наявними симуляціями НСАУФ.

**Третій розділ** присвячено розширенню отриманих вище результатів на двовимірні системи (мономолекулярні плівки). Показано можливість описати наявні дані комп'ютерних симуляцій юкавівських флюїдів за допомогою бінодалі ґраткового газу (рішення Онзагера), до якої застосовано проективне перетворення. Проведено порівняння поведінки параметрів Зено-елементу та віріальної Зено лінії для юкавівських флюїдів. На основі поведінки параметрів Зено-елементу описано зникнення стабільності рідкої фази у двовимірних системах при надто слабкому притяжінні,

у цьому випадку параметри Бойля знову виявляються нечуттєвими та не виявляють жодних особливостей. Побудовані лінії (Зено-елемент та Зено-лінія) демонструють, що саме Зено-елемент знаходиться ближче до дотичної, проведеної до бінодалі, і побудованої числовими методами, ніж лінія, побудована на основі класичних параметрів Бойля. Розраховано вплив м'якого ядра на вказане зникнення стабільності рідкої фази, визначено, що пом'якшення відштовхування призводить до збільшення області стабільності рідини. Окрім цього, знайдено залежності критичної температури та критичної густини від оберненої довжини екранування потенціалу  $\lambda$  та порівняно з невеликою кількістю наявних даних комп'ютерних симуляцій двовимірних плівок з Юкавівським типом взаємодії. В останньому розділі продемонстровано можливість пов'язати критичні точки об'ємної та поверхневої рідин в рамках підходу, що розглядається.

Дисертаційна робота завершується **Висновками**, **Списком використаних джерел** та **Додатками**.

## ПЕРЕЛІК ТАБЛИЦЬ

1.1. Поправка (1.36) до густини $\rho_*$ у випадку потенціалів (1.37) та (1.25) . . . . .	48
1.2. Нахил діаметру для різних речовин. Розраховано згідно даних NIST database . . . . .	49
2.1. Значення $B_3, \lambda = 1.8$ . . . . .	63
2.2. Значення $B_3, \lambda = 3$ . . . . .	64
2.3. Значення параметрів температури $T_*, T_B$ та густини $\rho_*(\lambda), \rho_B(\lambda)$	68
2.4. Значення $z$ згідно (2.10) та (2.9). . . . .	75
3.1. Порівняння критичних параметрів, отриманих в рамках GL підходу з машинними експериментами . . . . .	83
3.2. Параметри потенціалу Леннард-Джонса (1.37) . . . . .	93
3.3. Критичні параметри 2D та 3D LJ-fluid за даними MC simulations. . . . .	94
3.4. Відношення критичних параметрів для об'ємної та поверхневої системи. . . . .	94
3.5. Критичні параметри (теоретична оцінка) двохвимірних плівок для різних речовин. . . . .	96



## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Загальні закономірності поведінки флюїдних систем

Ідея виявлення осмисленої множини універсальних принципів для пояснення розмаїтості природних явищ є важливим стимулом у фізиці. Велика кількість наукових проблем фізики зводиться до зв'язку між складною мікроскопічною поведінкою атомів або молекул та поведінкою макросистем, що є результатом експерименту. Зазвичай складна мікроскопічна поведінка може бути усереднена, наприклад, у випадку усереднення флуктуаційного руху рідини, що призводить до того, що середні величини підпорядковуються стандартним рівнянням гідродинаміки. На жаль, існує багато природних явищ, де флуктуації виникають на всіх масштабах від атомарних до макроскопічних. Один із найвідоміших прикладів такого явища - циркуляція повітря в атмосфері, де флуктуації проявляються від мікроскопічних масштабів до кілометрових. До цього роду явищ відноситься проблема Кондо та критична точка рідина-пара. Опис таких явищ ускладнюється великою кількістю ступенів свободи, що призводить до неможливості використання аналітичних методів для розрахунків. Сучасні комп'ютери дещо полегшують ситуацію, дозволяючи проводити обчислення з використанням великої кількості змінних, які перевищує сотні тисяч. Зокрема, використання методів Монте-Карло та молекулярної динаміки дозволяє моделювати поведінку великої кількості частинок, але все ще не макроскопічної. Перший, кому вдалось описати критичну точку рідина-пара, був ван-дер-Ваальс [8], який зрозумів, що між рідиною та газом є

лише кількісна різниця, тому вони мають бути описані єдиним рівнянням:

$$p = \frac{\rho T}{1 - b\rho} - a\rho^2 \quad (1.1)$$

тут  $a, b$  - константи, що визначаються міжчастинковою взаємодією. Рівняння (1.1) випливає з припущення про наявність власного розміру частинок та слабого притягання між ними, або може бути трактоване як рівняння середнього поля.

Класичним результатом є представлення рівняння Ван-дер-Ваальса у координатах, приведених до критичних значень. Таким чином воно набуває універсальної форми, незалежної від конкретних параметрів речовини [9]. Можливість описати різні речовини за допомогою одного РС отримала назву принципу (або закону) відповідних станів [10]. Однак, подальші експерименти показали, що цей принцип у найкращому випадку може бути застосований тільки до окремих груп речовин, наприклад, благородних газів. Крім того, нові закони подібності можуть знаходитися поза рамками РВ, наприклад, закон прямолінійного діаметра (1.2) бінодалі [11].

$$\rho_d = \frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + a(1 - T/T_c) . \quad (1.2)$$

Цей закон виконується для багатьох реальних та модельних систем [12, 13] поза областю, де флуктуації відіграють значну роль [14]. Він виконується навіть у випадку 2D флюїдних систем (див. Розділ 3).

Іншим “геометричним” законом подібності є прямолінійність так званої Зено-лінії, яка для широкого набору речовин є прямою.

$$Z = \frac{P}{\rho T} = 1 \quad (1.3)$$

Відмітимо, що ця лінія фактично визначає набір станів речовини, де вона поводить себе як ідеальний газ, тобто у випадку цих станів притягання та відштовхування між частинками скомпенсовані.

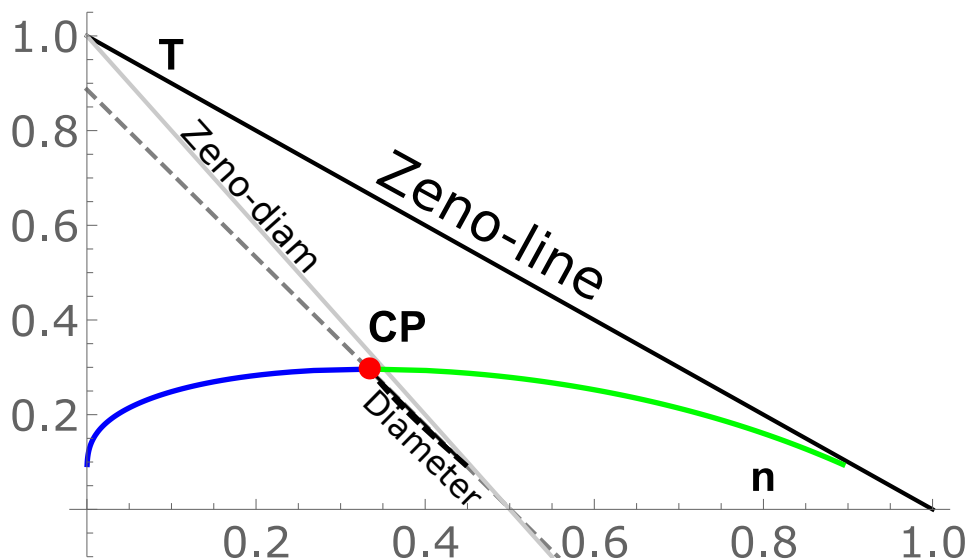


Рис. 1.1. Трикутник рідинно-газових станів для рівняння ван дер Ваальса (1.1).

Прямолінійність Зено-лінії (1.3) у випадку рівняння ван-дер-Ваальса (1.1) є тривіальним наслідком:

$$Z = \frac{P}{\rho T} = \frac{1}{1 - \rho b} - \frac{a \rho}{T}$$

Відповідно (1.3) можемо записати:

$$Z = \frac{p}{\rho T} = \frac{1}{1 - \rho b} - \frac{a \rho}{T} = 1 + \frac{b \rho}{1 - b \rho} - \frac{a \rho}{T} = 1 + \frac{\rho}{T} \left( \frac{bT + ab \rho - a}{1 - b \rho} \right)$$

Помічаємо, що вираз в дужках зануляється за умови, що температура і густина задовольняють умові:

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_B^{(vdW)}} + \frac{\rho}{\rho_B^{(vdW)}} &= 1 \\ T_B^{(vdW)} &= a/b, \quad \rho_B^{(vdW)} = 1/b \end{aligned} \quad (1.4)$$

Величини  $T_B^{(vdW)}$  and  $\rho_B^{(vdW)}$  визначають так звану точку Бойля для рівняння ван-дер-Ваальса. Рівняння (1.4) є рівнянням прямої лінії, на якій газ ван-дер-Ваальса поводить себе як ідеальний. Цей результат належить Бачинському [15]. Окрім теоретичного аналізу, Бачинський також провів ряд експериментів з ізопентаном та виявив, що Зено-лінія дійсно є прямою. Але

з якоїсь причини протягом наступних десятиліть на цей факт не звертали уваги, і така поведінка лінії (1.3) вважалась особливістю спрощеної структури рівняння Ван-дер-Ваальса. Однак, коли експерименти показали, що лінія  $Z = 1$  залишається прямою для речовин, рівняння стану яких суттєво відрізняється від рівняння Ван-дер-Ваальса, виникла потреба у більш детальному аналізі. Інтерес теоретиків до зазначеного закону відновився після роботи Бен-Амоца і Хершбаха [16]. У цій же роботі лінія  $Z = 1$  отримала назву Зено лінії (*Z equal number one*). Найпростіший теоретичний метод, який працює практично для будь-якої статистичної системи, - це розклад у ряд за степенями густини (віріальний розклад). Можна показати, що для віріального ряду лінія  $Z = 1$  також може бути прямою, як у рівнянні стану (1.1) (тут, звичайно, слід пам'ятати про обмежений радіус збіжності віріального ряду). Однак її параметри вже визначаються через віріальні коефіцієнти та їх похідні. Використовуючи віріальне рівняння стану [9] і вирази для фактора стисливості (1.3) отримаємо:

$$Z = 1 + B_2(T) \rho + B_3(T) \rho^2 + \dots \quad , \quad (1.5)$$

а далі, використавши очевидне термодинамічне співвідношення,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_z = - \left( \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T / \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho$$

отримаємо:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_z = - \frac{(B_2(T) + 2 \rho B_3(T) + \dots)}{(B_2'(T) \rho + B_3'(T) \rho^2)}$$

Якщо визначити з рівняння (1.5)  $B_2(T)$  та підставити у останнє, отримаємо співвідношення:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_z = - \frac{((Z - 1)/\rho^2 + B_3(T) + \rho B_4(T) + \dots)}{B_2'(T)}$$

Тепер знайдемо цю похідну при  $\rho \rightarrow 0$ . Бачимо, що при всіх  $Z \neq 1$ , вона поводить себе сингулярно. При  $Z = 1$  ця похідна, очевидно, існує,

і з огляду на стрілоподібний характер Зено-лінії отримаємо вирази для густини Бойля для віріального рівняння стану:

$$\rho_B = \frac{T_B}{B_3(T_B)} \left. \frac{dB_2}{dT} \right|_{T=T_B}. \quad (1.6)$$

У свою чергу температура Бойля у випадку віріального рівняння стану визначається рівнянням:

$$B_2(T_B) = 0. \quad (1.7)$$

Таким чином, Зено-лінія у випадку віріального рівняння стану визначається наступним рівнянням:

$$\frac{\rho}{\rho_B} + \frac{T}{T_B} = 1, \quad (1.8)$$

де параметри  $\rho_B$  та  $T_B$  визначені у (1.6) та (1.7). Рівняння  $Z = 1$  виділяє відповідно безліч термодинамічних станів. Наприклад, для системи з парним потенціалом взаємодії фактор стисливості дається виразом:

$$Z = \frac{P}{\rho T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3T} \int_0^{+\infty} r^3 \frac{\partial\Phi(r)}{\partial r} g_2(r; \rho; T) dr$$

де  $g_2(r; \rho; T)$  - парна кореляційна функція. Тоді рівняння Зено-лінії має такий вигляд:

$$Z = 1 \Rightarrow \int_0^{+\infty} r^3 \frac{\partial\Phi(r)}{\partial r} g_2(r; n; T) dr = 0,$$

що є свого роду умова “ортогональності” на парну кореляційну функцію як функцію параметрів стану  $(\rho, T)$ .

## 1.2. Концепція рідинно-газового трикутника

Спираючись на універсальні закономірності поведінки різних реальних систем, дослідники ([17]) запропонували концепцію рідинно-газового трикутника (див. Рис 1.2). Автори використовували знайдені емпіричні зале-

жності між параметрами Зено-лінії і прямолінійного діаметра для передбачення положення критичних точок тугоплавких металів [1, 2, 18].

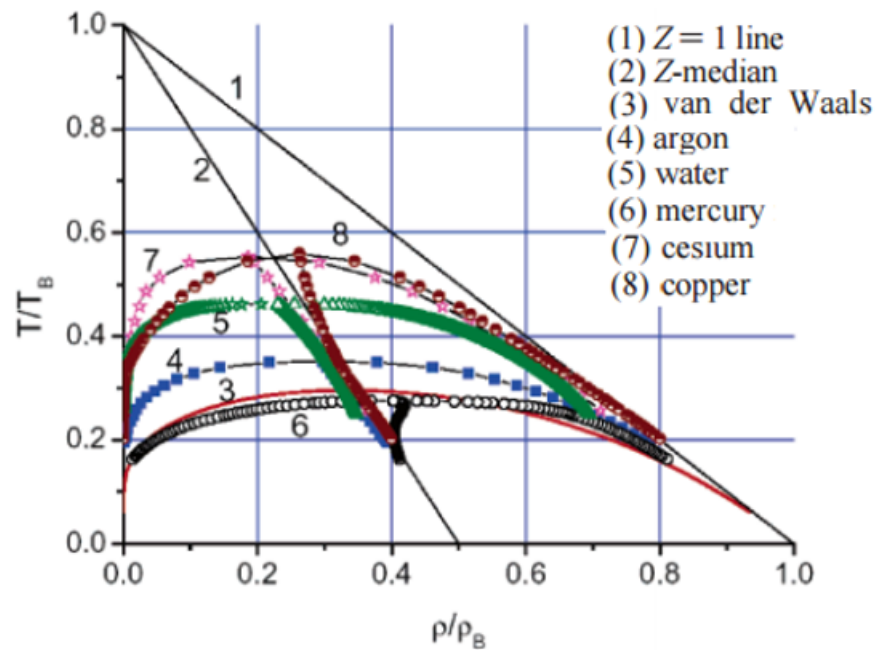


Рис. 1.2. Рідинно-газовий трикутник [17]

Два граничних Зено-стани  $\rho \rightarrow 0, T \rightarrow T_B$  і  $T \rightarrow 0, \rho \rightarrow n_b$ , разом із координатними  $n$ - $T$ -осями формують трикутник станів рідина-пара.

Два головних емпіричних факти, знайдені в цих роботах, є важливими для нашого подальшого розгляду. Перший стосується можливості розгляду Зено-лінії як дотичної до продовження бінодалі рідина-газ в область  $T \rightarrow 0$ . Другий - це те, що медіана трикутника стану рідина-газ далеко від критичної точки практично збігається з прямолінійним діаметром бінодалі. Спроби пошуку пояснення прямолінійного характеру Зено-лінії з точки зору інтегральних рівнянь теорії рідкого стану [4, 19] не привели до розуміння їх фізичної сутності. Саркісов у своєму огляді [20] зазначив: «Навіть урахування багаточасткових сил і квантових ефектів не виправляє ситуації. Відносно поведінки інших ідеальних ліній взагалі немає ніяких теоретичних міркувань».

На сьогодні не існує послідовного пояснення зазначеним прямолінійним закономірностям в рамках статистичної теорії конденсованого стану. То-

му дослідження питань природи та взаємозв'язку (1.2), (1.3) у флюїдних системах є актуальною задачею теорії м'якої речовини (Soft Matter).

Певним просуванням в розумінні зазначених емпіричних фактів є підхід, який отримав назву Глобального Ізоморфізму [21,22] (див. також огляд [23]). Він постулює відповідність між термодинамічними станами флюїду та ґраткової моделі. Такий зв'язок встановлює відповідність між ідеальними лініями флюїду та прямими на фазовій діаграмі ґраткового газу.

### 1.3. Основні співвідношення Глобального Ізоморфізму

У статті [21] було запропоновано відображення між рідинним і ґратковим газом (LG) на основі концепції трикутника станів рідини-газу [17] та топологічної подібності між відповідними ділянками діаграм цих систем. Гамільтоніан ґраткового газу із взаємодією між вузлами типу Ізінга має вигляд:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i \quad (1.9)$$

Тут  $J$  - енергія взаємодії між найближчими сусідами,  $n_i$  - числа заповнення комірок, де  $n_i = 0, 1$  відповідно, якщо комірка порожня або зайнята, а  $\mu$  - хімічний потенціал [24]. Таке відображення, зрозуміло, є наслідком топологічного ізоморфізму між фазовими діаграмами флюїду та магнетизму Ізінга (модель, що точно ізоморфна ґратковому газу [14]). Характерні фазові діаграми показані на Рис. 1.3

Звичайно ж, трансляційні ступені свободи в ґратковому газі виморожені і залишаються тільки конфігураційні ступеня свободи, за якими відбувається перехід порядок-хаос. Тому перехід з порушенням трансляційної симетрії в кристалічну фазу тут відсутній. Природно вважати, що існує взаємооднозначна відповідність між станами цих систем.

За умови виконання закону прямолінійного діаметру (1.2), таке відобра-

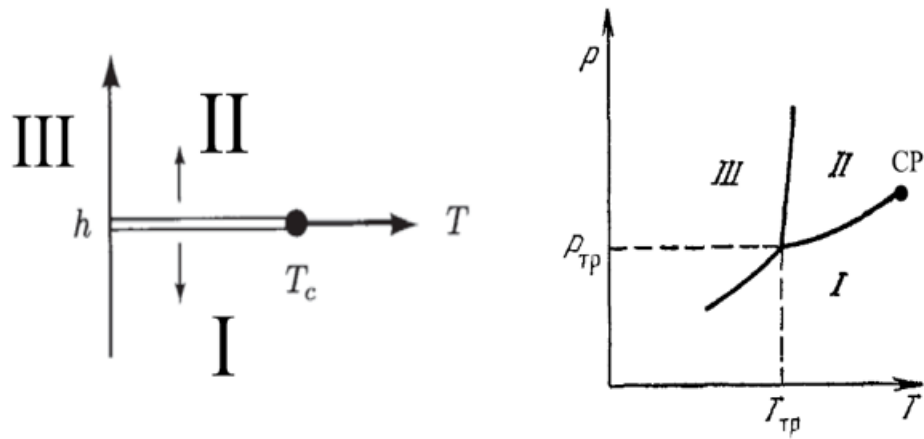


Рис. 1.3. Характерні фазові діаграми магнетику (зліва) та флюїду (справа)

ження має форму проєктивного перетворення:

$$\rho = \rho_* \frac{x}{1 + z\tilde{t}}, \quad T = T_* \frac{z\tilde{t}}{1 + z\tilde{t}}, \quad z = \frac{T_c}{T_* - T_c} \quad (1.10)$$

Тут  $x = \langle n_i \rangle$  - середнє чисел заповнення,  $\tilde{t} = t/t_c$  - температура ґраткового газу, нормована на значення критичної температури  $t_c$ . Відповідність між лінійними елементами фазових діаграм, що встановлюється проєктивним перетворенням, показана на Рис 1.4.

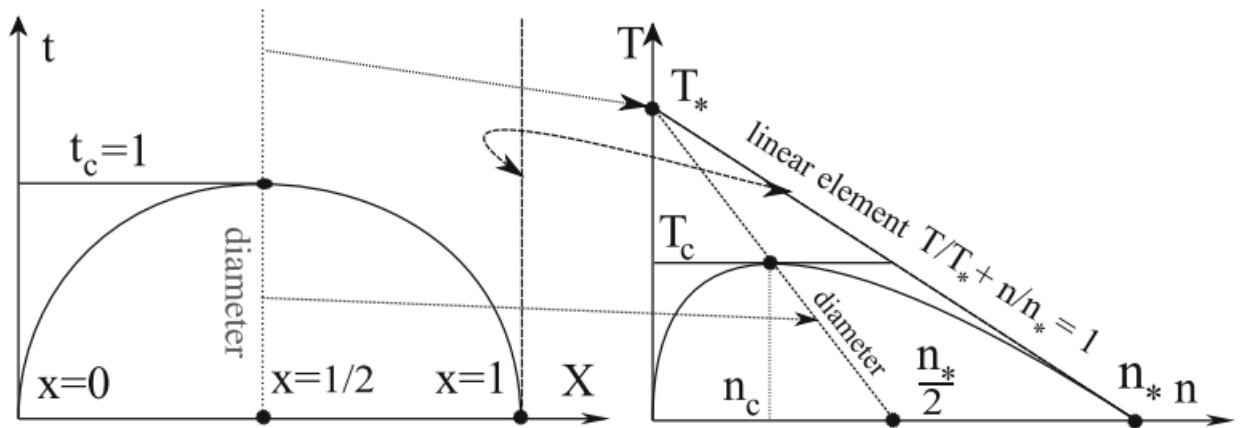


Рис. 1.4. Відповідність між прямолінійними геометричними елементами фазових діаграм ґраткового газу і флюїду [21].

Відповідний діаметр бінодалі має вигляд:

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + z(T/T_c - 1)$$



Температурний параметр  $T_*$  визначається точкою Бойля в наближенні Ван-дер-Ваальса:

$$B_2^{vdW}(T_*) = 0, \quad T_* = T_B^{(vdW)} = \frac{a}{b}, \quad (1.11)$$

де

$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{+\infty} \Phi_{attr}(r) r^2 dr. \quad (1.12)$$

Тут  $\Phi_{attr}(r)$  - притягувальна частина потенціалу взаємодії  $\Phi(r)$ ,  $\sigma$  - діаметр частинки, так що  $b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3$ . Далі в роботі буде використовуватись загальне безрозмірне визначення для температури  $T \rightarrow T/\varepsilon$  та густини  $\rho \rightarrow \rho\sigma^3$ . Параметр густини  $\rho_*$  визначається (за аналогією до рівняння (1.6)) наступним чином:

$$\rho_* = \frac{T_*}{B_3(T_*)} \left. \frac{dB_2}{dT} \right|_{T=T_*}. \quad (1.13)$$

і відповідає стану LG зі значенням  $x = 1$ , де всі комірки зайняті. Параметри  $\rho_*$ ,  $T_*$  визначають лінійний ZE:

$$\frac{T}{T_*} + \frac{\rho}{\rho_*} = 1 \quad (1.14)$$

Проективне перетворення (1.10) дає можливість пов'язати положення критичної точки зі значеннями граничних станів  $T_*$  та  $\rho_*$  з урахуванням положення критичної точки ґраткового газу:

$$t_c = 1, \quad x_c = \frac{1}{2}$$

легко отримати координати критичної точки:

$$T_c = T_* \frac{z}{1+z}, \quad \rho_c = \frac{\rho_*}{2(1+z)} \quad (1.15)$$

Визначення лінійного ZE як дотичної до бінодалі дозволяє продовжити рідинну вітку кривої співіснування в область  $T \rightarrow 0$ , використовуючи

(1.10) та симетричну природу бінодалі ґраткового газу. Це дозволяє знайти коефіцієнт об'ємного розширення (1.16) [25].

$$\alpha_P = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (1.16)$$

Зазвичай для розрахунку коефіцієнта розширення  $\alpha_P$  потрібно знати ізобаричне рівняння для конкретних речовин та різних значень тиску. Однак існує емпіричний факт, що набір ізобаричних кривих дуже близький до лінії рідинної бінодалі [25] при температурах, які перевищують температуру потрійної точки ( $T_{tr}$ ). Це означає, що для широкого спектру речовин ізобари різних рідин мають ділянки, що практично збігаються з рідинною віткою бінодалі, цю поведінку ізобари можна пояснити низькою стисливістю.

Таким чином, можна скористатися лінійним Зено-елементом, використовуючи рівняння (1.14), для продовження рідинної бінодалі в область низьких температур  $T \rightarrow 0$ . Знання ізобаричного рівняння для конкретної речовини та тиску стає необов'язковим, оскільки набір ізобаричних кривих практично збігається з лінією рідинної бінодалі. Таким чином, можна використовувати існуючі дані про лінію бінодалі для розрахунку коефіцієнта розширення об'єму.

### 1.3.1. Параметри Зено-елементу

Фізичне обґрунтування рівнянь (1.11) та (1.13) полягає в наступному. Для потенціалів, які представлені як сума притягувальної та відштовхувальної частин, гамільтоніан ізоморфної ґраткової моделі має тільки частину притягування. Тому параметр  $T_*$  в рівняннях (1.11) та (1.12) визначається цією частиною потенціалу рідини. Кількість місць  $\mathcal{N}$  у моделі ізоморфної рідини визначається наближенням ван-дер-Ваальса для рівняння стану рідини як  $\mathcal{N} = \rho_* V$  [26]. ZE є образом прямої  $x = 1$  для моделі ґраткового газу. Тому ZE стає дотичною до рідинної гілки бінодалі при

$T \rightarrow 0$ . Таке визначення граничного стану  $\rho_*$  дозволяє уникнути проблеми неоднозначності продовження бінодалі за межі потрійної точки. Оскільки кількість комірок для двох станів  $x \rightarrow 0$  та  $x \rightarrow 1$  однакова (модель ґраткового газу є симетричною відносно заміни “частинки” на “дірку”), зрозуміло, як властивості при  $\rho \rightarrow 0$  визначають рідинну гілку бінодалі. Незважаючи на схожість між “термодинамічною” віріальною Зено-лінією (1.8) та “геометричним” Зено-елементом (1.14), вони загалом відрізняються. Ми це ілюструємо на прикладі моделі ґраткового газу. Апроксимація середнього поля для рівняння стану моделі ґраткового газу має наступний вигляд (див., наприклад, [27]):

$$P_{LG}(x, t) = -t \text{Ln}(1 - x) - x^2/2 \quad (1.17)$$

де  $P_{LG}$  - тиск, ми використовуємо  $\epsilon$  як природну одиницю енергії для змінної температури  $t$ . Рівняння (1.17) дуже схоже на рівняння ван-дер-Ваальса (1.1), хоча об’ємний член без урахування ентропії є формою простого наближення ідеального газу, тобто частинки не мають твердого ядра та взаємодіють лише через потенціал притягання. Незалежно від апроксимації для рівняння стану моделі ґраткового газу має симетричну бінодаль, яка відображає базову дуальність частинка-діра. Віріальний розклад для рівняння стану (1.17) визначає Віріальну Зено-лінію (VZL) на основі точки Бойля:

$$\frac{t}{t_B} + \frac{x}{x_B} = 1 \quad (1.18)$$

з  $t_B = 1$  та  $x_B = 3/2$  як параметрами віріальної Зено лінії, згідно з рівняннями (1.6) та (1.7). Очевидно, значення  $x_B$  знаходиться за межами фізичного діапазону  $0 \leq x \leq 1$ . Точний набір Зено-станів ( $Z = 1$ ) для (1.17) можна легко знайти:

$$Z = \frac{P_{LG}}{x t} = 1 \rightarrow t_Z(x) = -\frac{x^2}{2(x + \text{Ln}(1 - x))} \quad (1.19)$$

і він, очевидно, не є лінійним (див. Рис. 1.5). Насправді, він дотичний до бінодалі при  $t \rightarrow 0$  через асимптотичну поведінку моделі ґраткового газу в межах низьких температур в цьому обмеженні [23, 28]. Таким чином, Зено-

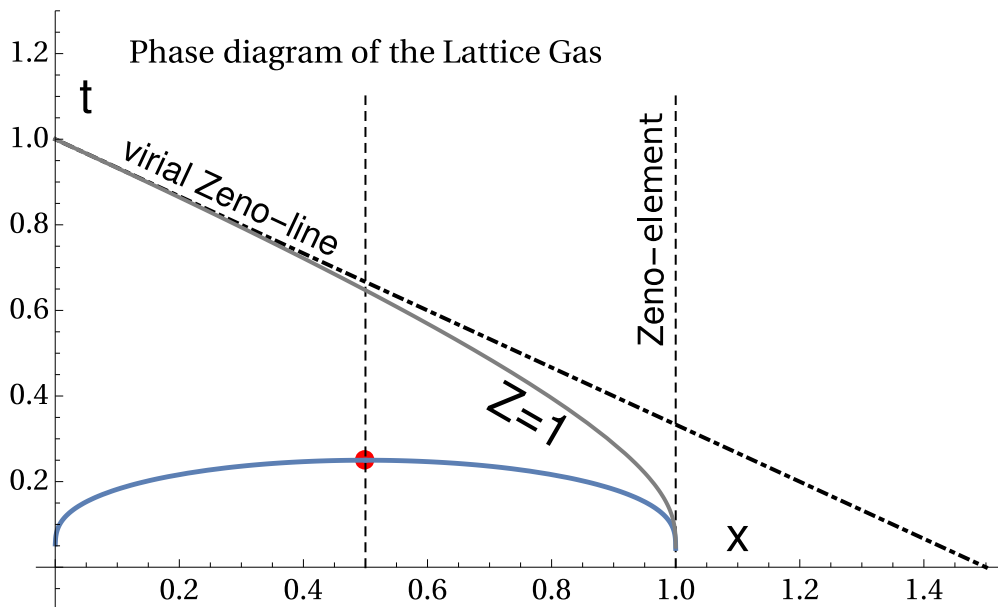


Рис. 1.5. Зено-стани для ґраткового рівняння стану (1.17). Суцільна сіра - Зено-лінія (1.19), штрих-пунктир - віріальна Зено-лінія (1.18)

лінія  $Z = 1$ , віріальна Зено-лінія (1.8) і дотична до низькотемпературної рідинної гілки бінодалі загалом відрізняються. Цей приклад демонструє, що не віріальний розклад рівняння стану адекватно представляє внутрішню симетрію, а замість нього слід використовувати ЗЕ. Зрозуміло, що ЗЕ, яким у даному випадку є лінія  $x = 1$ , відображає внутрішню симетрію системи, тоді як термодинамічні Зено-стани (1.19) та віріальна Зено-лінія (1.18) визначаються конкретним вибором змінних стану  $x, t$ . Крім того, відсутність розміру жорсткого ядра робить точку Бойля з  $t_B = 1$  у цьому випадку досить формальною, оскільки в моделі ґраткового газу немає балансу між притяганням і відштовхуванням. Відстань ґратки є параметром вільного масштабу, а діаметр  $\sigma$  “частинки” дорівнює нулю, і той факт, що  $t_* \rightarrow \infty$  з відповідним Зено-елементом як дотична до бінодалі в  $T \rightarrow 0$ , більш адекватно представляє таку ситуацію.

Той факт, що параметри ЗЕ  $T_*, \rho_*$  повинні використовуватися для побу-

дови відображення, було продемонстровано для випадку рідини, взаємодія між частинками якої описується потенціалом Леннарда-Джонса, у 2 і 3 вимірах у [22, 29, 30]. Незважаючи на те, що ці результати отримано в рамках наближення середнього поля, можна очікувати, що вони залишаться по суті незмінними через критичні флуктуації. Дійсно, Зено-стани лежать далеко за межами критичної області, де далекосяжні флуктуації порушують опис середнього поля. Ось чому ми використовуємо ZE (1.14), визначений на основі vdW EoS, як універсальне наближення, що відповідає віріальному розкладу EoS [9]. Він служить основою для відображення між трикутником стану рідина-газ і фазовою діаграмою моделі Ізінга, які еквівалентні топологічно. Нижче у наступних розділах ми продемонструємо різницю між віріальними параметрами Зено лінії  $T_B, \rho_B$  і  $T_*, \rho_*$  для НСАУФ.

З огляду на наближення середнього поля варто звернути увагу на аналогію між рівнянням (1.15) і результатом теорії Флорі-Хаггінса для критичної температури та  $\theta$ -точки розчинів полімерів [31]:

$$T_c = \frac{\theta}{1 + \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (1.20)$$

де  $N$  – ступінь полімеризації. Дійсно, порівняння (1.15) і (1.20) призводить до відповідності  $T_* \leftrightarrow \theta$  і  $z \leftrightarrow N^{1/2}$ . Ми розглядаємо це як додаткову аргументацію вибору  $T_*$  як характерної температури вершини трикутника Рідина-Газ щодо природи  $\theta$ -температури, оскільки вона визначається подібно до  $T_*$  (див., наприклад, [32]). Додаючи до аналогії між  $T_*$  і  $\theta$ -температурою Флорі, ми зауважимо, що симетризацію бінодалей для розчинів полімерів, яка була використана емпірично в [33, 34], можна розглядати в межах підходу глобального ізоморфізму між ґратковим газом та флюїдом

### 1.3.2. Співвідношення між термодинамічними потенціалами флюїду та ґраткового газу

В даному розділі ми покажемо, що за умови виконання проективного перетворення (1.10) можна отримати відповідність між термодинамічним потенціалом ґраткового газу  $\mathfrak{G}(t, h, \mathcal{N})$  та термодинамічним потенціалом ізоморфного флюїду  $G(T, \mu, V)$ :

$$\mathfrak{G}(t, h, \mathcal{N}) = \mathcal{N} \mathfrak{g}(t, h), \quad G(T, \mu, V) = P(T, \mu) V,$$

тут  $\mathcal{N}$  – це кількість вузлів у моделі ґраткового газу,  $P, \mu$  – тиск та хімічний потенціал відповідно континуального флюїду. Природно встановити таке співвідношення  $\mathcal{N} = \rho_* V$  між екстенсивними змінними цих ансамблів із  $\rho_*$  як характеристикою стану рідини з максимальною густиною, що відповідає стану ґраткового газу з повністю зайнятими вузлами. Використовуючи стандартне термодинамічне відношення, можемо записати:

$$\rho = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial G}{\partial \mu} \right|_T, \quad x = \frac{1}{\mathcal{N}} \left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_t \quad (1.21)$$

Проективне перетворення (1.10) може бути отримане зі співвідношення між термодинамічними потенціалами:

$$G(\mu, T, V) = \mathfrak{G}(h(\mu, T), t(T), \mathcal{N}) \Rightarrow P(\mu, T) = \rho_* \mathfrak{g}(h(\mu, T), t(T)). \quad (1.22)$$

за умови, що

$$\rho(\mu, T)/\rho_* = x(h(\mu, T), t(T)) (1 - T/T_*) . \quad (1.23)$$

і беручи за до уваги

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mu} \right|_T = \left. \frac{\partial h}{\partial \mu} \right|_T \left. \frac{\partial}{\partial h} \right|_t,$$

з (1.21), (1.22) та (1.23), ми отримаємо наступне співвідношення між хімічними потенціалами флюїду та ґраткового газу:

$$h(\mu, T) = (1 - T/T_*) (\mu - \mu_0(T))$$

або у оберненій формі:

$$\mu - \mu_0(T) = h (1 + z t) .$$

Відмітимо, що  $h = 0$  нижче критичної точки є лінією співіснування для граткового газу і відображається на криву насичення континуальної рідини. Тому  $\mu_0(T)$  збігається з хімічним потенціалом флюїду  $\mu_s(T)$  уздовж кривої насичення нижче критичної точки  $T < T_c$ . У надкритичній області  $\mu_0(T)$  є продовженням діаметра і фактично є лінією Відома-Стіллінжера спряжених станів [35].

Подібний підхід був успішно застосований та протестований для простих рідин, взаємодія між частинками яких може бути описана потенціалом Леннарда-Джонса та інших [36, 37].

### 1.3.3. Самоузгоджене рівняння для параметру $z$

Спираючись на підхід, який ми розвинули у попередніх параграфах, зрозуміло, що одним з головних параметрів у проєктивній формі глобального ізмоморфізму є параметр  $z$ , що дозволяє спроектувати (1.10) стани граткового газу на стани реальної або модельної рідини. Параметр  $z$  фактично визначає клас термодинамічної подібності.

Для потенціалів, притягувальна частина в яких визначається степеневою (однорідною) функцією

$$\Phi_{att}(r) \sim \frac{1}{r^{m+d}}, \quad (1.24)$$

де  $d$  - розмірність простору,  $m$  - деяке число (для потенціалу Леннарда-Джонса  $m = 3$ ), розвинутий [22] масштабно-інваріантний підхід середнього поля дозволяє визначити положення критичної точки. Цей підхід явно використовує симетрію (однорідність) притягувальної частини потенціалу взаємодії, але не враховує вплив відштовхування. Зрозуміло, що для далекосяжних потенціалів, у яких притяжіння задано невеликою степенню, степінь потенціалу відштовхування великої ролі не відіграє.

Однак при моделюванні систем з короткодійчими потенціалами, вплив відштовхування може відігравати значну роль. Зміна показника відштовхування безпосередньо впливає на характерну відстань взаємодії між частинками. Наприклад, зменшення сили відштовхування в потенціалі взаємодії призводить до збільшення характерної відстані, на якій частинки взаємодіють одна з одною. Цей ефект може бути особливо важливим при дослідженні м'яких матеріалів, колоїдних систем або біологічних рідин, де відштовхування відіграє важливу роль у визначенні структури та властивостей системи. Тому, при моделюванні таких систем, важливо враховувати вплив відштовхування в потенціалі взаємодії для отримання точніших результатів.

Можна показати [36], що параметр  $z$  для потенціалів типу (1.24) визначається наступним чином:

$$z = \frac{d}{d + m}$$

Для потенціалу Леннарда-Джонса  $z = 1/2$  у випадку  $d = 3$  та  $z = 1/3$ , якщо  $d = 2$  [29]. Відмітимо, що потенціали типу Мі якраз характерні тим, що їх основні параметри  $\varepsilon$  - глибина потенціальної ями та  $\sigma$  - відстань, при якій взаємодія змінює знак, - розмірні параметри. Тобто вивчаючи особливості потенціалу, ми можемо обезрозмірити їх, вимірюючи енергію в одиницях  $\varepsilon$  та відстань в одиницях  $\sigma$ , тобто такі потенціали є безпараметричними (звісно, якщо мова не йде про степінь відштовхування чи притягіння). Іншим важливим типом потенціалів є такі, в яких не можна позбутися параметрів жодним вибором системи одиниць. Таким потенціалом зокрема є потенціал Юкави з жорстким кором:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & \text{якщо } r < \sigma \\ -\varepsilon \frac{\sigma}{r} \exp(-\lambda(r/\sigma - 1)), & \text{якщо } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (1.25)$$

Для такого потенціалу параметр  $\lambda$  є оберненою відстанню, на якій енергія взаємодії зменшується в  $e$  разів. Величину  $1/\lambda$  часто називають довжи-



ною екранування (screening length). Жодним вибором системи одиниць не можна позбавитись параметрів  $\lambda$  та  $\sigma$  одночасно. Надалі ми природно вважатимемо, що  $\varepsilon = 1$  та  $\sigma = 1$ .

Зрозуміло, що для таких потенціалів параметр проективного перетворення  $z(\lambda)$  стає функцією, що залежить від  $\lambda$ . Цю залежність можна отримати за допомогою точного рівняння для критичної точки.

$$\rho_c C_2(\mathbf{k} = 0; T_c, \rho_c) = 1, \quad (1.26)$$

Тут  $C_2(\mathbf{k})$  - перетворення Фурье прямої кореляційної функції

$$C_2(\mathbf{k}) = \int_V C_2(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Остання (поза критичною точкою) може бути апроксимована таким чином [38]:

$$C_2(r) \sim \exp(-\beta\Phi(r)) - 1 \quad (1.27)$$

Тепер перейдемо від залежності  $C_2(r)$  до  $C_2(\mathbf{k})$ , що зведеться до інтегрування функції (1.27). Далі природно врахувати, що у випадку наближення для кореляційної функції (1.27), остання залежить лише від модуля відстані між частинками. Така ситуація, очевидно, є проявом ізотропії простору, що у свою чергу дозволяє перейти до сферичної системи координат та перейти від трьохкратного до однократного інтегрування:

$$C_2(\mathbf{k} = \mathbf{0}) \simeq 4\pi \int_0^{\infty} (\exp(-\beta\Phi(r)) - 1) r^2 dr$$

Як бачимо, ця формула є схожою на формулу, що визначає другий віріальний коефіцієнт [9]:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \exp(-\beta\Phi(r))) r^2 dr$$

Тоді, враховуючи попереднє можемо записати наступне співвідношення:

$$C_2(\mathbf{k} = \mathbf{0}; T_c; \rho_c) \simeq -2B(T_c). \quad (1.28)$$

У цьому випадку рівняння (1.26) запишеться таким чином:

$$-2B(T_c)\rho_c = 1. \quad (1.29)$$

Використання цієї формули з урахуванням зв'язку між параметрами ЗЕ  $T_*$ ,  $\rho_*$  та критичними значеннями температури й густини  $T_c$ ,  $\rho_c$ , що встановлюється проєктивною формою глобального ізоморфізма (1.10), дає можливість знайти залежність  $z(\lambda)$ . Розв'язок цього рівняння хоч і можливий числовими методами, та зручніше буде скористатись апроксимацією ван-дер-Ваальса для другого віріального коефіцієнту. Дійсно, функція Майера є лише наближенням до прямої кореляційної функції, яка особливо складну поведінку демонструє на невеликих відстанях, тобто при врахуванні ближніх кореляцій. В такому випадку формула (1.28) є лише наближенням, тому точний розрахунок другого віріального коефіцієнта буде перевищенням точності формул, записаних вище. З урахуванням вище сказаного, для отримання аналітичної залежності  $z(\lambda)$ , скористаємось наближенням ван-дер-Ваальса для другого віріального коефіцієнту (див. наприклад [9]):

$$B(T) = b - \frac{a}{T},$$

де сталі  $a$  та  $b$  визначені раніше у розділі 1.3 (див. Формулу (1.11)). Далі врахуємо вираз (1.11), що визначає  $T_*$ , тоді рівняння (1.26) перепишеться наступним способом:

$$-2b\left(1 - \frac{T_*}{T_c}\right)\rho_c = 1$$

Враховуючи вище зазначені формули отримаємо, самоузгоджене рівняння для визначення  $z$ :

$$b \frac{\rho_*}{z(1+z)} = 1 \Rightarrow z = \frac{1}{2} \left( \sqrt{1 + 4b\rho_*} - 1 \right) \quad (1.30)$$

Спрощення, що були зроблені вище, є характерним для теорій середнього поля, оскільки у цьому випадку взаємодія між частинками визначається дальніми кореляціями (велика кількість сусідів) і, отже флуктуаціями їх кількості можна у цьому наближенні знехтувати [9]. Така оцінка для  $z$  найкраще підходить для далекосяжних потенціалів, оскільки в цьому випадку основний вплив на конфігурацію системи частинок мають дальні кореляції. Ми використаємо цей результат у Розділі 2.4.

### 1.3.4. Квантові поправки до параметрів ZE

В даному розділі ми оцінимо вплив квантових ефектів на параметри ZE в рамках теорії збурення по параметру де Бюра. Класичному опису флюїдних систем відповідає ситуація, за якої довжина хвилі де-Бройля прямує до нуля, що є характерним для важких частинок. Однак зі зменшенням маси частинок або з послабленням взаємодії між ними квантові ефекти починають відігравати суттєву роль. Такі міркування є безпосереднім наслідком виразу для зведеної довжини хвилі де-Бройля [39]:

$$\tilde{\Lambda} = \frac{h}{\sigma \sqrt{m \epsilon^*}},$$

тут  $h$ —стала Планка,  $\sigma$ —діаметр частинки,  $m$ — маса частинки,  $\epsilon^*$ —характерна енергія взаємодії частинок (глибина потенціальної ями потенціалу взаємодії).

Врахування тотожності частинок повинно вплинути на криву співіснування рідина-пара. Дійсно, бінодаль флюїду, для якого квантовими ефектами не можна знехтувати, повинна ставати більш симетричною у порівнянні з бінодаллю флюїду лише з класичною взаємодією. Така ситуація є наслідком симетрії частинка-дірка у квантовому газі, подібно до моделі ґраткового газу.

Експериментальні дані для реальних речовин (див. Рис. 1.7 та Рис. 1.6) показують, що у випадку меншої маси частинок бінодаль стає більш си-

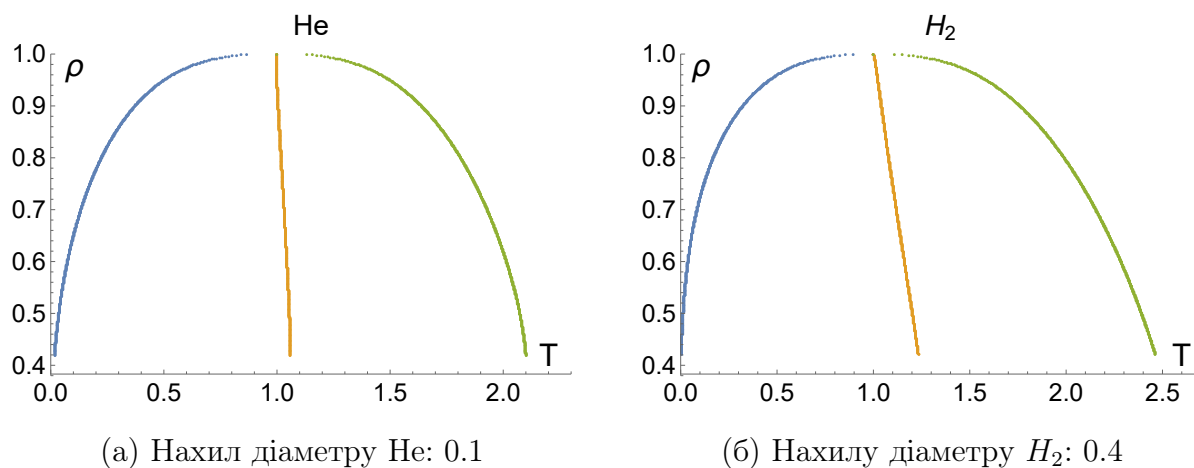


Рис. 1.6. Бінодаль та діаметр гелію та водню. Згідно з даними [NIST database](#)

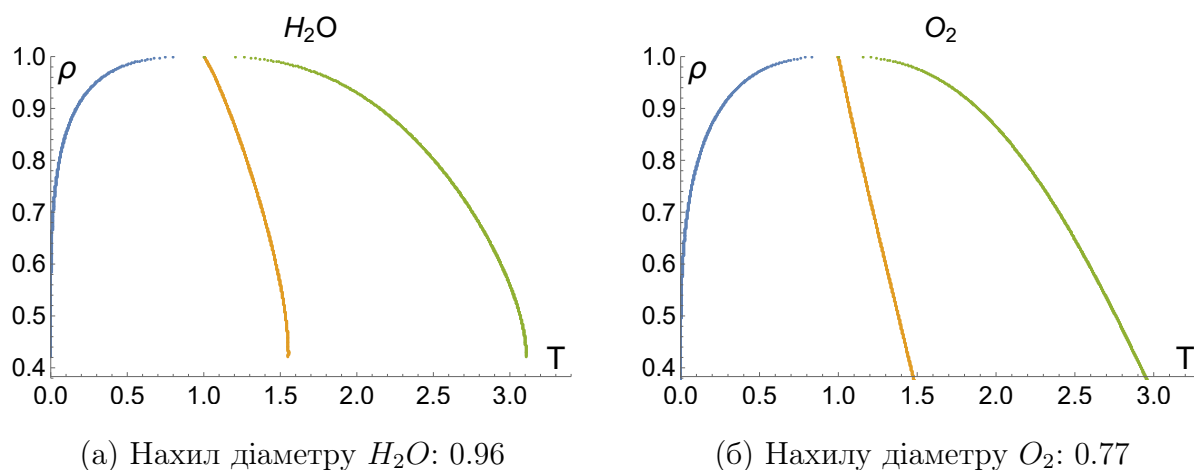


Рис. 1.7. Бінодаль та діаметр  $H_2O$  та  $O_2$ . Згідно з даними [NIST database](#)

метричною, тобто нахил діаметру є меншим. Така ситуація, зрозуміло, пов'язана з довжиною хвилі де-Бройля, для частинок меншої маси теплова довжин хвилі є більшою, що говорить про сильніший вплив квантових ефектів між частинками. У випадку лише квантової взаємодії між частинками газів симетрія “частинка-дірка” є точною, це твердження найкраще ілюструє бінодаль  $He$  (Рис. 1.6a) Зрозуміло, що вплив квантової взаємодії між частинками впливає не тільки на нахил діаметру, але й на нахил дотичної до рідинної гілки кривої співіснування. Тобто, виходячи з ідеї, що ZE можна розглядати у ролі дотичної до продовження бінодалі у низькотемпературну область  $T \rightarrow 0$ , можна стверджувати, що врахування квантових

ефектів призведе до збільшення відношення  $T_*/\rho_*$ . Розуміння цих явищ може мати вплив на широкий спектр фізичних процесів та технологічних застосувань, включаючи розробку нових матеріалів та розуміння фазових переходів.

Для верифікації цієї ідеї згідно з (1.11),(1.13) необхідно знання другого  $B_2(T)$  та третього  $B_3(T)$  віріальних коефіцієнтів.

Реальна взаємодія між двома мікрочастинками (атомами чи молекулами) є винятково квантовою, але при температурах, які не є надто низькими, гази можна розглядати майже як класичні системи. Тому віріальні коефіцієнти можна представити у вигляді суми класичної складової  $B_i^c$ , що визначається потенціалом взаємодії, та квантової складової  $B_i^q$ , що зумовлена статистикою. Отже при таких температурах гази ведуть себе подібно до класичних систем, але враховуються як класичні, так і квантові аспекти взаємодії між частинками.

$$B_i(T) = B_i^{(c)} + B_i^{(q)}, \quad (1.31)$$

де  $i = 2, 3$  для другого та третього коефіцієнтів відповідно. Таким чином  $B_2^{(q)}$  та  $B_3^{(q)}$  є другим або третім віріальним коефіцієнтом для слабконеідеального бозе-газу [40].

Зрозуміло, що практично для всіх молекулярних флюїдів квантова частина віріального коефіцієнту є набагато меншою, ніж класична оскільки класичний об'єм молекули значно менший квантового об'єму, який відповідає тепловій довжині хвилі де Бройля:

$$\varepsilon = v_q/v_{cl} = \Lambda(T_*)^3/b \ll 1, \quad \Lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m T}}$$

Типові значення параметру де Буря  $\Lambda < (\ll) 0.5$  (наприклад, для гелію  $\Lambda \simeq 0.43, T \sim T_c$ ) [3]. Тоді, з урахуванням малості величини  $\varepsilon$  можемо записати віріальні коефіцієнти у наступному вигляді:

$$B_2^{(q)} = b_2 b \varepsilon + o(\varepsilon), \quad B_3^{(q)} = b_3 b^2 \varepsilon^2 + o(\varepsilon^2) \quad (1.32)$$

Для якісного розуміння впливу квантових ефектів на параметри ZE та симетрію біодалі достатньо обмежитись першим порядком для величини  $T_*/\rho_*$ . Для цього будемо шукати вказані параметри у наступному вигляді:

$$T_*/T_*^{(0)} = 1 + t_q \varepsilon + \dots, \quad \rho_*/\rho_*^{(0)} = 1 + \rho_q \varepsilon + \dots \quad (1.33)$$

Тут  $T_*^{(0)}$  - класична Зено-температура  $\rho_*^{(0)}$  - класична Зено-густина, що визначені рівняннями (1.11) і (1.13) відповідно.

З фізичних міркувань зрозуміло, що завдяки квантовим поправкам  $T_*$  повинна збільшуватися. На першому етапі потрібно знайти  $t_q$ , яка у свою чергу впливає на значення  $\rho_q$  завдяки зсуву температури. Для цього запишемо другий віріальний коефіцієнт, який містить класичну та квантову частини у наближенні ван-дер-Ваальса:

$$B_2^{vdW}(T) = b - \frac{a}{T} + B_2^{(q)}(T_*^{(0)})$$

Тоді у першому порядку теорії збурень для визначення температури  $T_*^{(1)}$ , скориставшись (1.32) ми можемо записати:

$$T_*^{(1)} = T_*^{(0)}(1 - b_2 \varepsilon) \quad (1.34)$$

$$t_q = -b_2$$

Відмітимо, що у випадку частинок, що підкорені статистиці Бозе-Ейнштейна, величина  $b_2$  є від'ємною, оскільки їх взаємодія зводиться до ефективного притягування. Таким чином ми бачимо (1.34), що у першому порядку вплив статистики частинок призводить до збільшення граничної температури  $T_*$ .

Тепер спробуємо знайти, яким чином зміниться гранична густина  $\rho_*$ . Для зміни  $T_*$  мемо:

$$T_*^{(1)} = T_*^{(0)} + \Delta T, \quad \Delta T = -b_2 T_*^{(0)} \varepsilon$$

Зміна граничної густини  $\rho_*$  у першому наближенні за  $\varepsilon$  має вигляд:

$$\frac{\rho_*^{(1)} - \rho_*^{(0)}}{\rho_*^{(0)}} = \frac{\Delta T_*}{T_*^{(0)}} \left( 1 + T_*^{(0)} \frac{B_2^{(c)''}}{B_2^{(c)'}} - T_*^{(0)} \frac{B_3^{(c)'}}{B_3^{(c)}} \right) + \frac{B_2^{(q)'}}{B_2^{(c)'}} + o(\varepsilon), \quad (1.35)$$

де всі похідні беруться при  $T = T_*^{(0)}$ . З (1.35) бачимо, що перший доданок обумовлений зсувом температури через зміну другого віріального коефіцієнта. Він визначається температурною залежністю класичних віріальних коефіцієнтів. Другий доданок зсуву обумовлений квантовою поправкою до  $B_2$ .

З урахуванням виразів для квантової частини віріальних коефіцієнтів (1.31) та формул, що визначають  $T_*^{(0)}$  та  $\rho_*^{(0)}$ , вираз (1.35) можна переписати:

$$\rho_*^{(1)} = \rho_*^{(0)} \left( 1 + \frac{b_2 \varepsilon}{B_3^{(c)}} \left[ T_*^{(0)} B_3^{(c)'} - \frac{3}{2} \frac{b}{\rho_*^{(0)}} - B_2^{(c)''} \frac{(T_*^{(0)})^2}{\rho_*^{(0)}} - B_3^{(c)} \right] \right) \quad (1.36)$$

Виходячи з виразів (1.34) та (1.36), можемо остаточно записати формулу, яка визначає  $\rho_q$ :

$$\rho_q = \frac{b_2}{B_3^{(c)}} \left[ T_*^{(0)} B_3^{(c)'} - \frac{3}{2} \frac{b}{\rho_*^{(0)}} - B_2^{(c)''} \frac{(T_*^{(0)})^2}{\rho_*^{(0)}} - B_3^{(c)} \right]$$

Відмітимо, що  $b_2$  є від'ємною величиною, та для визначення впливу поправки густини на поведінку бінодалі, потрібно оцінити знак і абсолютне значення виразу у квадратних дужках (1.36). Оскільки конкретний вигляд потенціалу не вказаний, неможливо зробити безпосередню оцінку цього виразу. Таким чином, для подальшого аналізу напрямку повороту дотичної до бінодалі необхідно знати конкретний вигляд потенціалу і провести розрахунки з використанням відповідних методів та формул. Від цього буде залежати як знак, так і абсолютне значення виразу у квадратних дужках (1.36), які визначатимуть напрямок повороту дотичної. Протестуємо

отриманий результат на стандартному потенціалі Леннарда-Джонса

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (1.37)$$

для якого підхід глобального ізоморфізму показав добрі результати [29]. Для цього скористаємось методами, розвинутими в розділі 2.3.1. Нестандартим є лише розрахунок величин  $B_3^{(c)'}(T_*^{(0)})$  та  $B_2^{(c)''}(T_*^{(0)})$ . Похідну третього віріального коефіцієнту будемо визначати чисельними методами отримавши, залежність  $B_3^{(c)}(T)$ , а другу похідну другого віріального коефіцієнту за допомогою безпосереднього диферціювання формули (2.2). Тоді отримаємо:

$$B_2^{(c)''}(T) = 4\pi \int_0^\infty \left( \frac{\Phi_{LJ}(r)}{T^3} - \frac{(\Phi_{LJ}(r))^2}{2T^4} \right) e^{-\Phi_{LJ}(r)/T} r^2 dr$$

Таблиця 1.1

**Поправка (1.36) до густини  $\rho_*$  у випадку потенціалів (1.37) та (1.25)**

Potential	$T_*$	$\rho_*$	$B_3^{(c)}(T_*^{(0)})$	$B_3^{(c)'}(T_*^{(0)})$	$B_2^{(c)''}(T_*^{(0)})$	$\rho_q$
6-12 (1.37)	4	0.96	1.43	-0.069	-0.72	$4.85 b_2$
НСАУ $\lambda = 1.8$	2.6	1.26	1.9	0.01	-0.76	$-0.17 b_2$
НСАУ $\lambda = 2.5$	1.68	1.53	1.71	-0.13	-2.09	$-0.08 b_2$
НСАУ $\lambda = 3$	1.33	1.75	1.63	-0.34	-3.73	$-0.051 b_2$

Вплив квантового ефекту на параметр  $\rho_*$ , як видно з таблиці 1.1 залежить від потенціалу взаємодії. З урахуванням статистики бозонів ( $b_2 < 0$ ) можна констатувати, що для потенціалу Леннарда-Джонса (1.37)  $\rho_*$  зменшується, а  $T_*$  (див. (1.34)) збільшується. Така поведінка параметрів ЗЕ однозначно вказує на симетризацію бінодалі (крива співіснування стає більш “схожою“ на криву ґраткового газу). Зменшення граничної густини  $\rho_*$  у випадку потенціалу без жорсткого ядра можна інтерпретувати так:



вплив статистики на частинки зводиться до додаткового притяжіння між частинками, що як відомо, знижує тиск у системі. Таке зниження тиску еквівалентне зниженню густини газу. Поправка  $\rho_q$ , у випадку потенціалу Юкави (1.25), є додатною, що можна пояснити “пом’якшенням” жорсткого кору через наявність тунельного ефекту у випадку квантових частинок.

У випадку потенціалу Юкави  $\rho_q > 0$  необхідно визначити, яким чином зміниться нахил ZE  $T_*/\rho_*$ . Тоді з урахуванням (1.33) у першому порядку по  $\varepsilon$  можемо записати:

$$\frac{T_*}{\rho_*} = \frac{T_*^{(0)}}{\rho_*^{(0)}}(1 + \varepsilon(t_q - \rho_q)) \quad (1.38)$$

З формули (1.38) та з урахуванням квантової поправки для температури (1.34) видно, що поки виконується нерівність  $t_q < \rho_q$ , то нахил дотичної зростає, що є правильним для всіх випадків, розглянутих у таблиці 1.1. Отже, квантова делокалізація збільшує симетрію частинка-дірка. Це підтверджується експериментальними даними бінодалі (див. Таблицю 1.2).

Таблиця 1.2

**Нахил діаметру для різних речовин. Розраховано згідно даних**

**NIST database**

Речовина	<i>He</i>	<i>paraH<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>D<sub>2</sub></i>	<i>CH<sub>3</sub>OH</i>	<i>Ne</i>	<i>F<sub>2</sub></i>	<i>Ar</i>
Нахил	0.10	0.39	0.40	0.50	0.57	0.67	0.70	0.74
Речовина:	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>CO</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
Нахил:	0.74	0.76	0.77	0.78	0.79	0.82	0.95	0.96

## 1.4. Висновки до розділу.

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

- В рамках глобального ізоморфізму показано, що дотична до рідинної гілки бінодалі визначається Зено-елементом (1.14), і це дозволяє модифікувати концепцію рідинно-газового трикутника
- Використання функції Майера, як наближення для прямої кореляційної функції, дозволяє, з використанням співвідношень ізоморфізму, встановити самоузгоджене рівняння на параметр проективного перетворення  $z$
- На основі попереднього факту знайдено залежність положення критичної точки від параметрів потенціалу в рамках підходу ГІ
- Використання наближення ван-дер-Ваальса для другого віріального коефіцієнту дає можливість знайти аналітичну залежність для  $z$ , зокрема показано що  $z \propto \rho_*$ ,  $\rho_* \ll 1$
- Виділення квантової та класичної взаємодії для другого та третього віріальних коефіцієнтів, з урахуванням малості квантових поправок, дозволило визначити вплив останніх на криву співіснування рідина-газ в рамках підходу ГІ
- Розраховані квантові поправки до параметрів Зено-елементу  $T_*$ ,  $\rho_*$  при взаємодії типу Леннарда-Джонса та НСАУР демонструють, що врахування квантових ефектів призводить до збільшення симетрії бінодалі

У цьому розділі викладено результати, отримані у публікації автора [41].

## РОЗДІЛ 2

### ПАРАМЕТРИ ЗЕНО-ЛІНІЇ ТА ЗЕНО-ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ НСАУ

#### 2.1. Юкавівські флюїди (НСАУФ) та особливості фазової рівноваги рідина-газ

Рідини, взаємодія між частинками яких описується потенціалом Юкави з жорстким кором (1.25), є важливим класом речовин, для яких виконуються співвідношення (1.2) та (1.3). Параметр  $\lambda$  визначає дальність притягувальної частини потенціалу взаємодії, а  $\sigma$  - радіус жорсткого ядра частинки. Потенціал (1.25) широко використовується для опису систем з екранованими кулонівськими взаємодіями, таких як пилові плазми [42], асоційовані рідини, розчини глобулярних білків [43], фулерени тощо [44,45]. Потенціал Юкави широко застосовується у роботах з моделювання вище згаданих систем із використанням методів молекулярної динаміки та статистичного методу Монте-Карло. Представлені у роботах дані з визначення у такий спосіб положення критичної точки погано узгоджені між собою. І якщо з визначенням критичної температури  $T_c$  деякою мірою вдається досягти узгодження, то розбіжність критичної густини  $\rho_c$  досягає суттєвих значень 5-10% в залежності від методу [46] (див Рис. 2.1). Проте в більшості робіт [5–7] представлені дані дозволяють зробити висновок про справедливність закону прямолінійного діаметру (Рис 2.2). Окрім неоднозначності положення критичної точки флюїду, взаємодія між частинками якого описується потенціалом Юкави з жорстким кором, інтерес викликає також наступний факт, як стверджують деякі дослідники (див. роботи [7,47]): при зменшенні довжини екранування  $1/\lambda$  перехід рідкої фази у газову, зміщується у метастабільну область (див Рис 2.4 та Рис 2.3). Зокрема, рідка гілка бінодалі зникає.

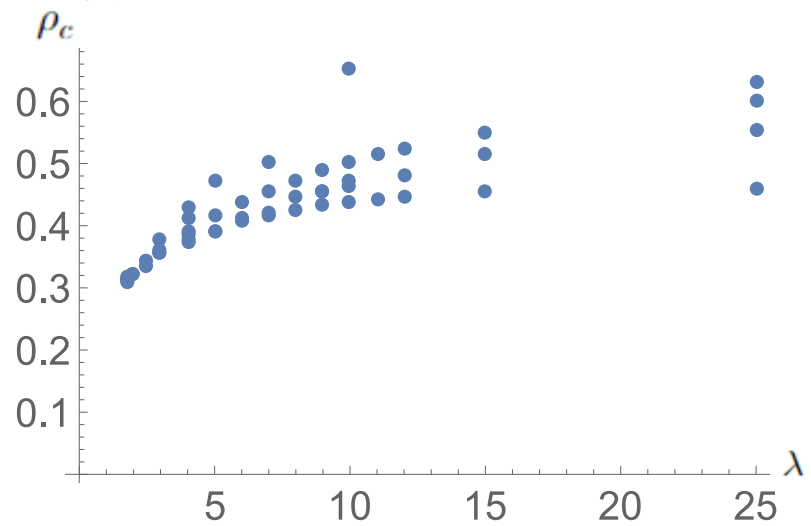


Рис. 2.1. Залежність критичної густини  $\rho_c$  для потенціалу Юкави від параметру  $\lambda$  за даними робіт [6, 46]

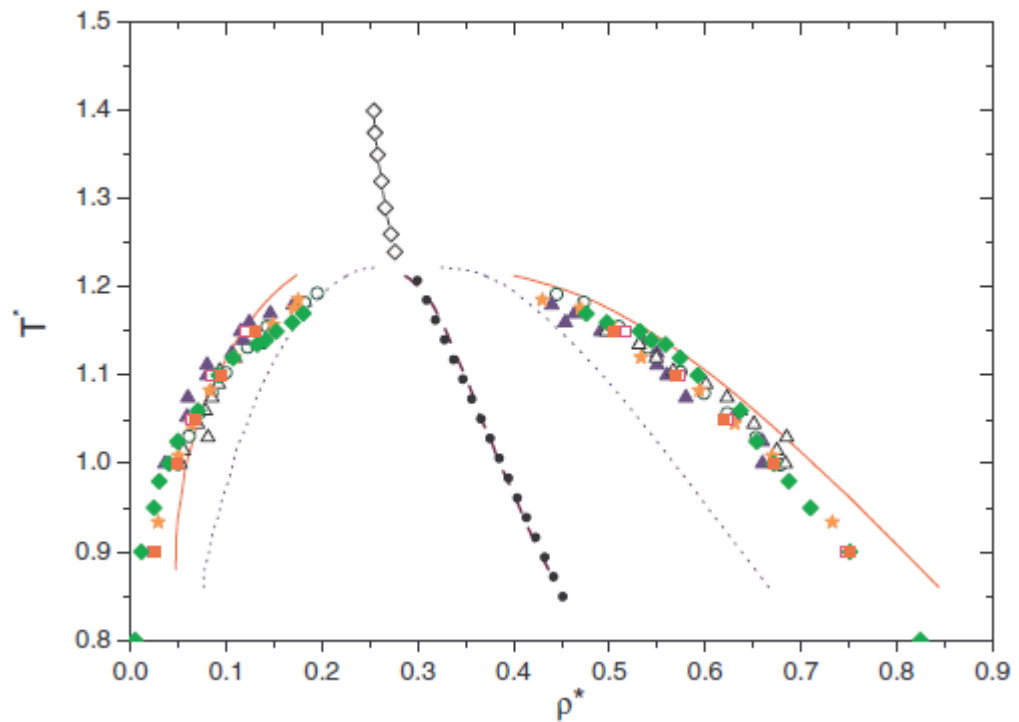


Рис. 2.2. Фазова діаграма юкавівського флюїду, прямолінійний діаметр [6].

Цей тип поведінки є характерним для потенціалів з жорстким ядром, зокрема для потенціалу Юкави. Така особливість потенціалу Юкави дозволяє проводити дослідження та тестування різних методів, які використовуються для побудови дотичної до рідкої гілки бінодалі. Зокрема, у випадку,

коли крива співіснування має описуватися горизонтальною дотичною до рідкої гілки. Така поведінка потенціалу Юкави надає можливість перевіряти і аналізувати різні методи для побудови такої дотичної.

У цьому контексті потенціал Сазерленда також може бути об'єктом досліджень, і в подальшому буде показано, що цей потенціал також демонструє таку поведінку.

Відмітимо, що для більшості рідин відношення між характерними відстанями притягіння та відштовхування є такими, що перехід рідина-газ існує. Проте деякі речовини, як то молекули  $C_{60}$ , демонструють аномально вузьку область притягіння, що призводить до відсутності вище згаданого переходу. Загалом, особливості та унікальні риси потенціалу Юкави дозволяють використовувати його для більш глибокого розуміння поведінки рідин та газів у системах з метастабільними областями, а також для тестування різних методів аналізу бінодальних кривих та їх дотичних.

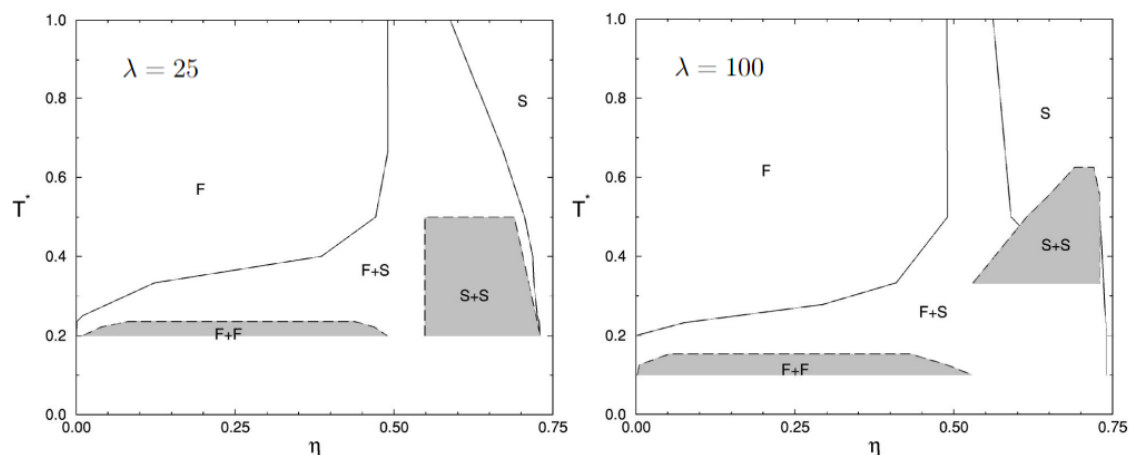


Рис. 2.3. Фазова діаграма юкавівського флюїду з жорстким кором (лівий графік для  $\lambda = 25$ , правий для  $\lambda = 100$ ).  $T^* = k_B T/\epsilon$ ,  $\eta = \pi \sigma^3 N/6V$ . Дані з [47]

Згідно з результатами [48], закон прямолінійного діаметру та закон відповідних станів спостерігаються для  $\lambda \lesssim 7$ , де рідкий стан вважається стійким. Таким чином, можна очікувати, що Зено-лінія також є прямою, принаймні для  $\lambda < 4$ , коли область стабільності достатньо велика [49].

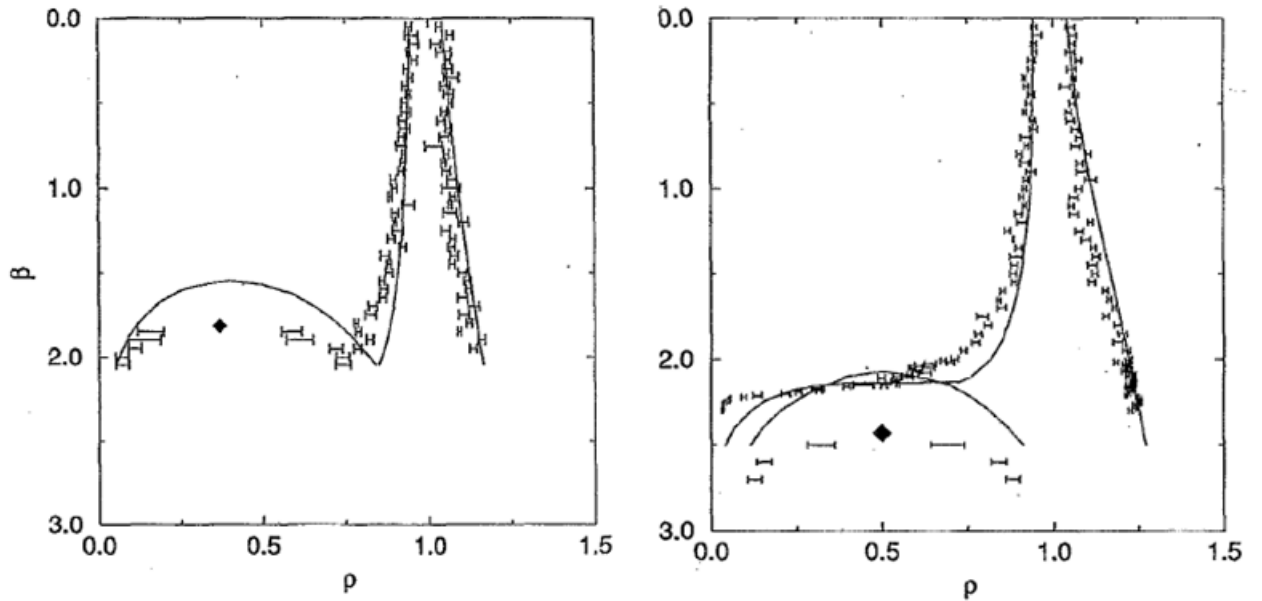


Рис. 2.4. Перший графік представлено для  $\lambda = 3.9$ , другий для  $\lambda = 7$ . Як видно, крива сублімації перетинає критичну точку у другому випадку, тобто перехід рідина-газ зміщується у область метастабільних станів [7]

У рамках концепції трикутника рідкісно-газових станів [17, 50], зникнення стійкості рідкого фазового стану можна розглядати як виродження такого трикутника через особливу поведінку параметра Зено-лінії  $\rho_V$ . Зазначимо, що побудова трикутника рідкісно-газових станів базується на припущенні, що віріальна Зено-лінія (1.5) є дотичною до продовження бінодалі у низькотемпературну область. Однак очевидно, що така процедура є досить неоднозначною. Таку неоднозначність ми усуваємо за допомогою глобального ізоморфізму між флюїдом та ґратковим газом. [21, 29]. Основна ідея полягає в топологічній подібності між фазовою діаграмою рідини та моделлю Ізінга (ґратковий газ). Було побудовано відображення між кривою рівноваги рідина-газ та бінодаллю ґраткового газу (див. також [51]). За допомогою цього відображення термодинамічні характеристики рідини можна обчислити на основі відповідних характеристик моделі решітки. Аналітичний вигляд такого відображення глобального ізоморфізму визначається прямолінійним діаметром (1.2). У такому випадку воно має просту форму проективного перетворення площини  $(\rho - T)$ . Лінійність Зено-лінії

(1.3) відіграє незначну роль, оскільки припускається, що бінодала вписана у трикутник, де діаметр є медіаною. Параметри такого трикутника взагалі не співпадають з (1.7) та (1.6). Скоріше, їхні значення базуються на Зено-елементі [26], який ідентифікується з крайнім станом  $x = 1$  ізоморфної моделі ґратки, де всі місця зайняті.

## 2.2. Симетризація кривої співіснування для НСАУФ

Проективне перетворення (1.10) відновлює симетрію частинка-дірка, яка властива для моделі ґраткового газу. Це дозволяє продовжити бінодаль за межі потрібної точки, використовуючи бінодаль моделі ґраткового газу. Відновлення інформації про низькотемпературну частину рідкої гілки базується на ідеї подібності між станами  $x \rightarrow 0$  і  $x \rightarrow 1$  у моделі (1.9), оскільки ця модельна система абсолютно симетрична до заміни “частинка-дірка”. Виходячи з ідеї ізоморфізму, ми отримуємо інформацію про високощільний стан (рідка гілка,  $T \rightarrow 0$ ) системи з даних про високо-температурний і низькощільний стан  $T \rightarrow T_*$ .

Метод симетризації бінодалі разом з відображенням на її відповідний образ кривої співіснування ґраткового газу був використаний в [29] для рідини Леннарда-Джонса у 2D та 3D випадках (див. також [51–53]). Тут ми використовуємо цей метод для НСАУФ у 3D. У зв'язку з тим, що границя  $\lambda \rightarrow 0$  відповідає переходу до моделі середнього поля [14] доречно відокремити дані, які відповідають великим  $\lambda \gtrsim 1$  (короткосяжна) та малим (далекосяжна)  $\lambda \lesssim 1$  значенням  $\lambda$ , оскільки у комп'ютерних експериментах розмір системи може конкурувати з радіусом взаємодії і таким чином звужувати флуктуаційну область. Це явно демонструють дані, представлені на Рис. 2.5, 2.7, 2.6.

Представлені дані комп'ютерного моделювання [48] щодо рівноваги рідина-пара НСАУФ з  $1 \lesssim \lambda \lesssim 7$  наочно демонструють принцип відповідних станів в безрозмірних координатах  $(\rho/\rho_c(\lambda), T/T_c(\lambda))$ . Очевидно,

що параметр перетворення  $z$  залежить від  $\lambda$ , але ми не обговорюємо цю залежність в даному розділі і отримуємо просту оцінку  $z \approx 1$ , що відповідає даним.

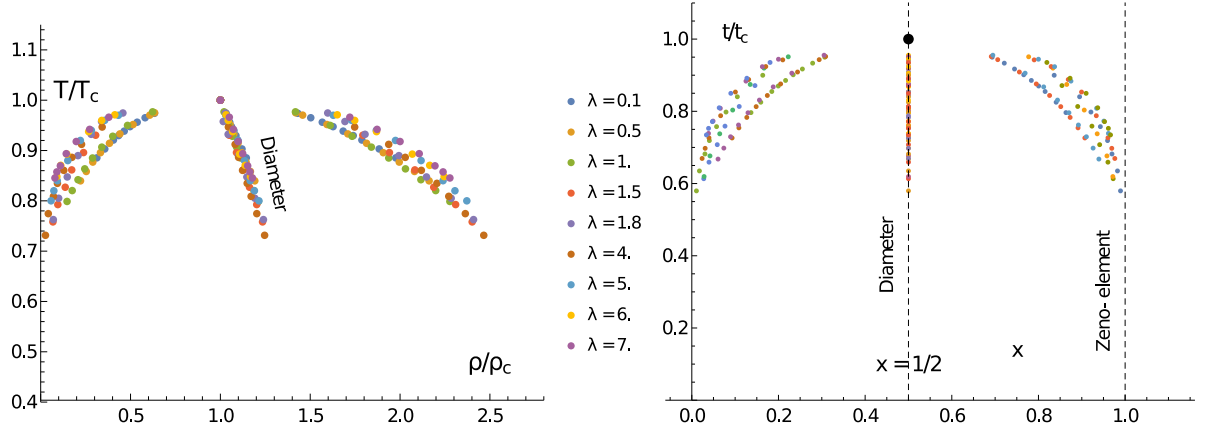


Рис. 2.5. Симетризація бінодалі НСАУФ для  $0.5 \lesssim \lambda \lesssim 7$  за даними [48, 54].

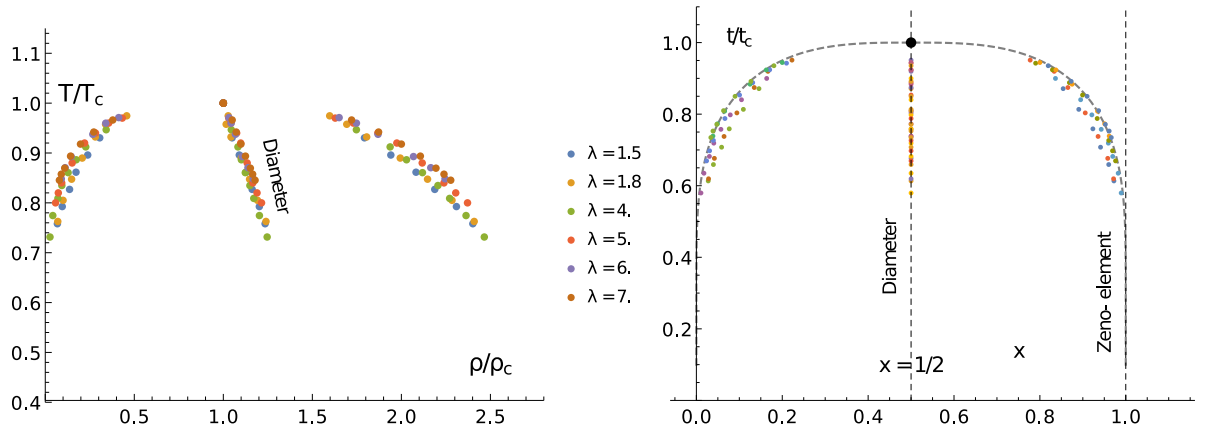


Рис. 2.6. Симетризація бінодалі НСАУФ для “короткосяжної” взаємодії з  $1.5 \lesssim \lambda \lesssim 7$  за даними [48]. Суцільна крива на правому графіку - це зображення  $3D$  бінодалі моделі Ізінга, отримане чисельно в [55], зіставлене (1.10) (див. текст нижче).

Тепер ми можемо перевірити ізоморфізм за допомогою моделі Ізінга як очевидного вибору. Відповідно до [56], ми відображаємо бінодаль  $3D$  Ising model (Рис. 2.8) на бінодаль НСАУФ (1.25) за допомогою проєктивного перетворення глобального ізоморфізму (1.10). Дані по бінодалі простої



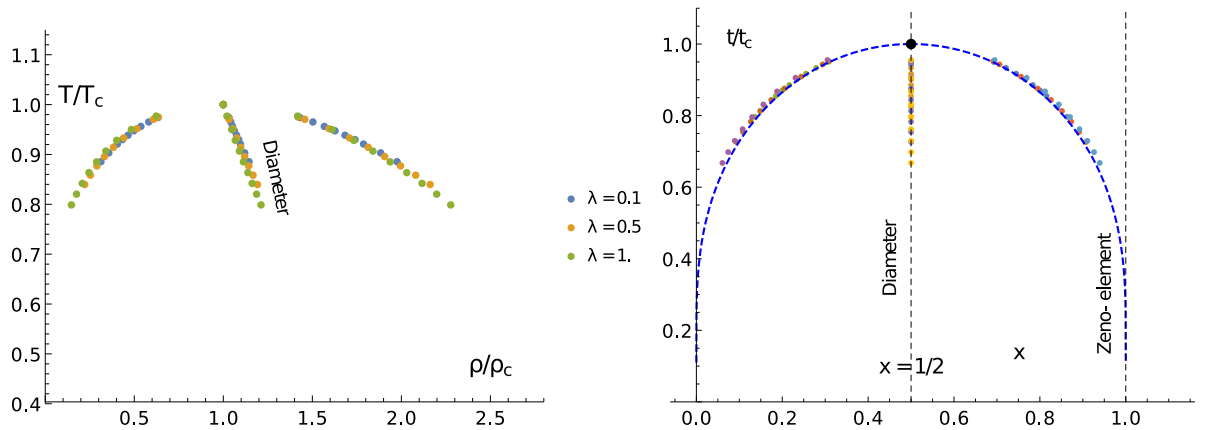


Рис. 2.7. Симетризація бінодалі НСАУФ для “далекосяжних”  $\lambda = 0.1, 0.5, 1$  за даними [54]. Блакитна крива на правому графіку - бінодаль Кюрі-Вейса (середнє поле) (2.1).

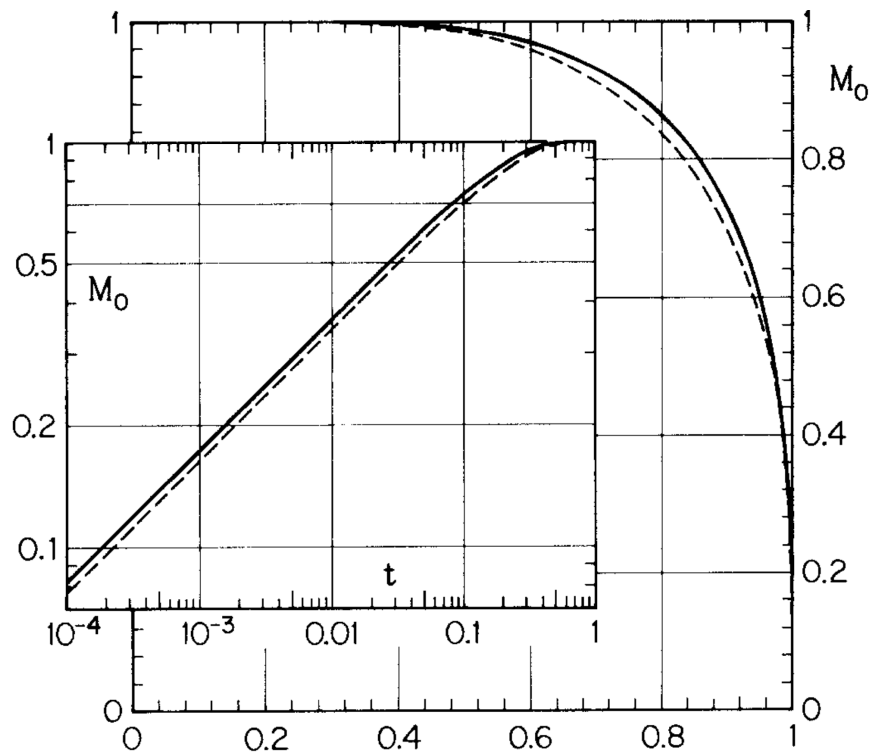


Рис. 2.8. Спонтанна намагиченність 3D Ising model (з роботи [56]). Сплошна крива - кубічна гратка, штрихова - fcc. Вставка - log – log plot

кубічної моделі Ізинга було інтерпольовано функцією:

$$M(t) = \left(1 - \exp\left(a\left(1 - 1/\tilde{t}\right)\right)\right)^\beta, \quad \tilde{t} \leq 1$$

де

$$a \approx 4.35, \quad \beta \approx 0.3217.$$

Як видно з рис. 2.5, результат узгоджується з твердженням про ізоморфізм між ґратковим газом і НСАУФ для  $1 \lesssim \lambda \lesssim 7$  з  $z(\lambda) \gtrsim 1$ . Для рідин у тривимірному просторі для потенціалу LJ  $z = 1/2$  [29, 36]. Можна очі-

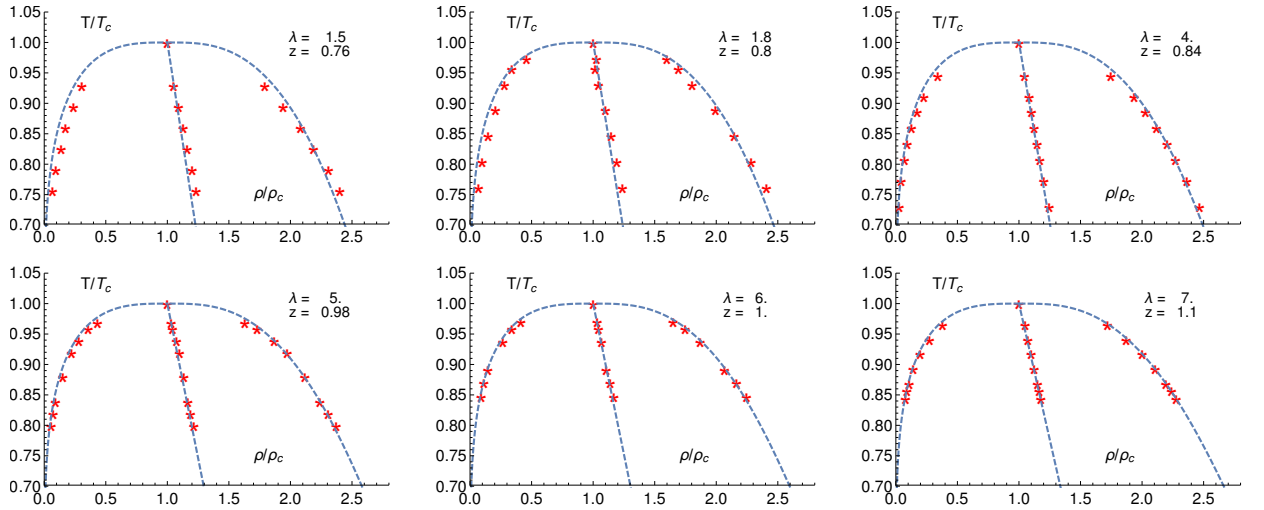


Рис. 2.9. Проектування (1.10) бінодалі моделі Ізинга на криву співіснування рідина-пара у випадку “короткосяжного” НСАУ потенціала для  $1.5 \leq \lambda \leq 7$  (дані з [46].)

кувати, що в далекодіючому випадку з  $\lambda \lesssim (\ll) 1$  кросовер між середнім полем при  $\lambda \rightarrow 0$  і критичною поведінкою, подібною до Ізинга, очікується поблизу критичної точки [46], щоб купол бінодалі став менш сплющеним (див. рис. 2.5). Отже, ми використали найпростіше наближення середнього поля Кюрі-Вейса [57]

$$t = \frac{x}{\text{ArcTanh}(x)} \quad (2.1)$$

для бінодалі ґратки та відобразили його на даних НСАУФ для  $\lambda \lesssim 1$ .

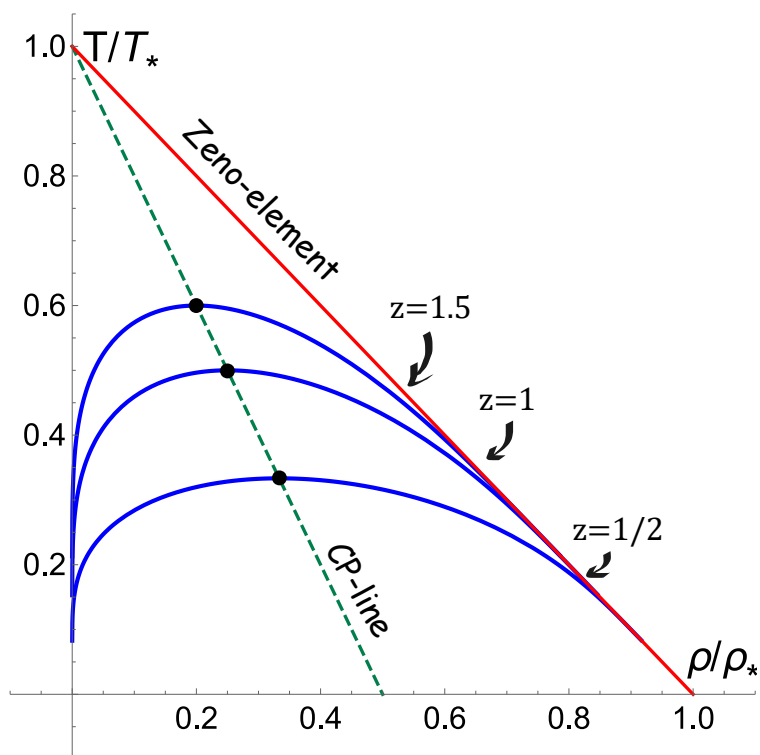


Рис. 2.10. Проективне перетворення (1.10) застосоване до бінодалі Кюрі-Вейса (2.1). Зелений пунктир - лінія критичних точок, червона суцільна - Зено-елемент.

Проективне перетворення застосоване до (2.1) для різних значень  $z$  та показано на Рис. 2.10

Результати накладання даних [54] на бінодаль Кюрі-Вейса показано на Рис. 2.11.

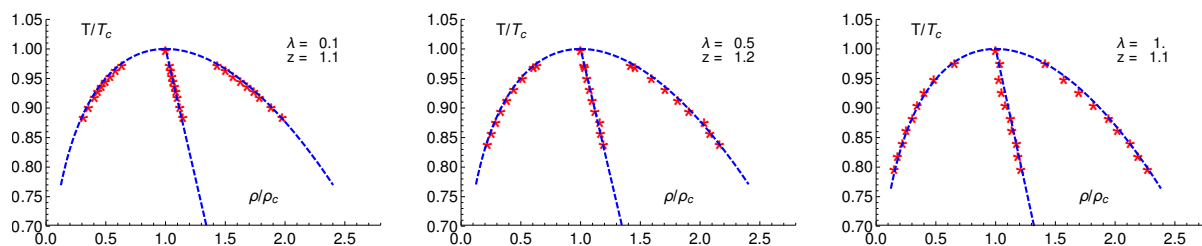


Рис. 2.11. Перетворення (1.10) бінодалі середньопольового наближення Кюрі-Вейса у криву співіснування рідина-газ для “далекосяжного” НСАУ потенціалу, дані для  $\lambda = 0.1, 0.5, 1$  з [54].

### 2.3. Втрата стійкості рідинної фази НСАҮҒ

У розділі 1.3.1 було визначено параметри зено-елементу (1.11) та (1.13) й обґрунтовано, що саме вони визначають дотичну до рідинної вітки бінодалі при  $T \rightarrow 0$ . Суттєва залежність рівноваги рідина-газ для НСАҮҒ від параметра екранування  $\lambda$  та втрата стійкості рідкої фази при  $\lambda \geq 7$  ставить питання про границі застосування глобального ізоморфізму.

Відповідно до підходу глобального ізоморфізму “ $T - \rho$ ” криві рівноваги рідина-газ повністю лежать у межах рідинно-газового трикутника (див. розділ 1.2) за умови, що змінні густини та температури можуть бути віднормовані на  $T_*, \rho_*$  (або  $T_B, \rho_B$ ). Тому зрозуміло, що ситуація зникнення стабільності рідкої фази повинна вплинути на параметри рідинно-газового трикутника. Спочатку розберемо два очевидні граничні випадки  $z \rightarrow 0$  і  $z \rightarrow \infty$ . Очевидно, що в межах  $z \rightarrow 0$  єдиний нетривіальний результат відповідає  $T_* \sim 1/z$ , так що ми приходимо до симетричної бінодалі ґраткового газу. Цілком природним є температурний параметр  $T_* \rightarrow \infty$  для моделі ґраткового газу, оскільки «частинки» взаємодіють лише через притягання. Протилежна границя  $z \rightarrow \infty$  означає, що  $T_c \rightarrow T_*$  і за умови, що  $\rho_*$  є скінченним, тоді  $\rho_c \rightarrow 0$  бінодаль вироджується в трикутник.

#### 2.3.1. $\lambda$ -залежність параметрів Зено-елемента та Зено лінії НСАҮҒ: 3D-випадок

У цьому розділі ми проаналізуємо залежність параметрів  $T_*, \rho_*$  зено-елементу, який є ключовим у застосуванні глобального ізоморфізму до рівноваги рідина-пара флюїдів, від параметра  $\lambda$ . Окрім цього, ми порівнюємо цю поведінку із такою ж для стандартних параметрів  $T_B$  та  $\rho_B$ , що визначені формулами (1.7) та (1.6). Якщо виходити з цього то потрібно обчислити віріальні коефіцієнти  $B_2, B_3$ .

Найбільш загальний і зручний спосіб визначення віріальних коефіцієнтів - це використання так званих незвідних групових інтегралів, що по-

значаються  $\beta_k$ . Для наших цілей необхідно розрахувати два незвідних інтеграли, а саме  $\beta_1$  та  $\beta_2$ . Безпосереднє застосування діаграмної техніки Майера [58] дозволяє знайти вирази для них:

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \iint_V f_{1,2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.2)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \iiint_V f_{1,2} f_{1,3} f_{2,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3, \quad (2.3)$$

де визначені функції Майера:

$$f_{i,j} = \exp\left(\frac{-\Phi_Y(r_{ij})}{kT}\right) - 1 \quad (2.4)$$

Зв'язок між незвідними груповими інтегралами та звичайними віріальними коефіцієнтами визначається стандартною формулою:

$$B_{n+1} = -\frac{n-1}{n} \beta_n$$

Легко спростити формули (2.2) та (2.3), щоб зробити їх придатними для розрахунку:

$$\beta_1 = \iint f_{1,2}(r) dr d\Omega$$

$$\beta_2 = -4\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi f(r_1) f(r_2) f(r_{12}(r_1, r_2, \alpha)) r_1^2 r_2^2 \sin \alpha d\alpha dr_1 dr_2 \quad (2.5)$$

Зрозуміло, що експоненціальна форма потенціалу призводить до того, що аналітичний розрахунок вказаних інтегралів неможливий. Віріальні коефіцієнти потенціалу Юкави, звісно, розраховувалися раніше, але для наших цілей необхідно провести власні розрахунки, оскільки у роботах з розрахунку віріальних коефіцієнтів відсутні значення в точках  $B_3(T_*)$ , окрім цього також необхідно розрахувати похідну по температурі другого віріального коефіцієнту  $B_2(T_*)$  для розрахунку параметру  $\rho_*$ . Використання

групової техніки Майєра та незвідних інтегралів дає можливість провести чисельні розрахунки віріальних коефіцієнтів. Чисельний розрахунок третього віріального коефіцієнту для потенціалу Юкави пов'язаний із суттєвою складністю, оскільки ми маємо справу із тривимірним інтегралом у нескінченних межах. Справу полегшує той факт, що потенціал швидко спадає при значеннях параметра  $\lambda > 0.5$ . Для розрахунку третього віріального коефіцієнту ми користуємось методом Монте-Карло та мовою Java, де безпосередньо реалізуємо даний метод. Вибір методу Монте-Карло зумовлений необхідністю розраховувати кратні інтеграли. Складність методу, звісно, зростає зі збільшенням кратності інтегрування, але не так швидко, як у випадку методу трапецій або прямокутників. Останні взагалі непридатні для багатократного інтегрування. Специфіка потенціалу Юкави, а саме наявність жорсткого ядра, дозволяє дещо спростити вираз (2.5). Як бачимо, інтегрування ведеться по всіх можливих положеннях двох частинок відносно третьої, три точки однозначно задають площину, тому фактично ми інтегруємо по двох змінних  $r_1, r_2$  та куту між ними. Таким чином, коли змінні  $r_1 < 1$  і  $r_2 < 1$ , інтегрування зведеться до однократного по змінній куту  $\alpha$ , оскільки функція Майєра для цієї частини площини:

$$f(r_1) = f(r_2) = -1, \quad r_1 < 1 \quad \text{та} \quad r_2 < 1.$$

Наступне спрощення полягає у розгляді випадку  $r_1 > 1$  і  $r_2 < 1$  та йому протилежного, очевидно, що одна із функцій Майєра (2.4) має бути замінена на -1. Таке спрощення дозволяє скоротити машинний час, який пішов би на розрахунок нескінченності при обчисленні відповідної функції Майєра.

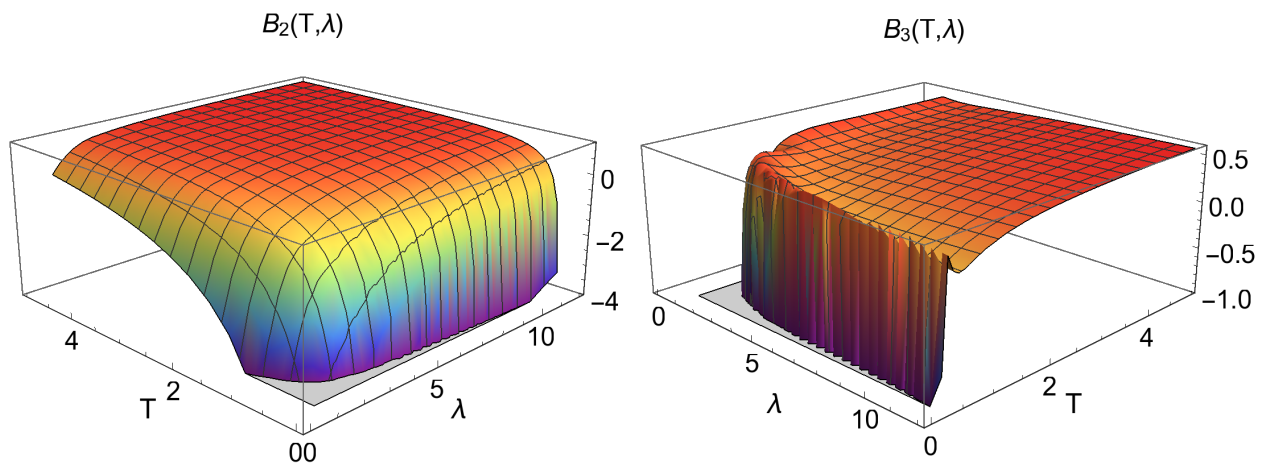
Для перевірки коректності розрахунку третього віріального коефіцієнту для потенціалу Юкави порівняємо отримані результати із відомими [59].

Спочатку перевіримо необхідну умову  $T_c < T_*$  для застосування перетворення (1.10), яка означає, що існує ізоморфна ґраткова модель типу Ізінга.

Таблиця 2.1

Значення  $B_3, \lambda = 1.8$ 

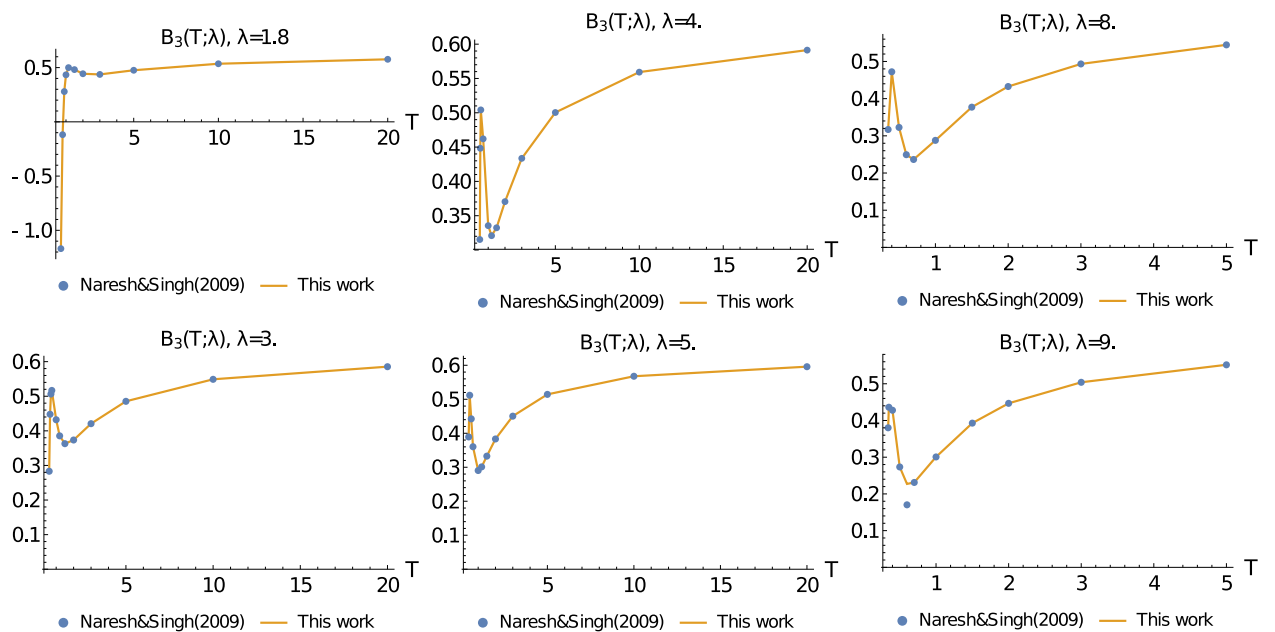
$T, kT/\epsilon$	$B_3$ from [59]	$B_3$ WM-GA	$B_3$ WM-GAMC	$B_3$ partition GA
0.7	-1.1689	-1.16591	-1.02244	-1.16913
0.8	-0.1184	-0.11471	-0.112379	-0.118832
0.9	0.2791	0.317505	0.256673	0.279636
1.0	0.4336	0.439833	0.452587	0.434082
1.15	0.4998	0.505513	0.513792	0.499506
1.5	0.4815	0.479962	0.464373	0.481512
2.0	0.4433	0.440939	0.434402	0.443211
3.0	0.4370	0.436202	0.423038	0.437025
5.0	0.4754	0.474521	0.420297	0.475408
10.0	0.5354	0.534535	0.398224	0.535498
20.0	0.5764	0.575781	0.394052	0.576475

Рис. 2.12. Залежності  $B_3(T; \lambda)$  та  $B_2(T; \lambda)$

Таблиця 2.2

Значення  $B_3, \lambda = 3$ 

$T$	$B_3$ from [59]	$B_3$ WM-GA	$B_3$ WM-GAMC	$B_3$ partition GA
0.6	0.2832	0.297475	0.258209	0.282799
0.65	0.4479	0.455914	0.433649	0.447671
0.7	0.5064	0.51246	0.480807	0.506018
0.75	0.5168	0.523399	0.462267	0.516258
1.0	0.4321	0.428681	0.436552	0.431981
1.2	0.3855	0.382783	0.350599	0.385224
1.5	0.3629	0.361097	0.328776	0.362782
2.0	0.3735	0.371887	0.338151	0.373405
3.0	0.4207	0.419186	0.285781	0.42072
5.0	0.4853	0.484529	0.355665	0.485339
10.0	0.5489	0.548448	0.443891	0.548954
20.0	0.5854	0.584914	0.466889	0.58546

Рис. 2.13. Характерна поведінка залежностей  $B_3(T; \lambda)$



Як було зазначено вище (Див. розділ 2.1), для надто короткого потенціалу Юкави рідка фаза стає нестабільною [7]. Коли  $T_*$  або  $T_B$  наближається до  $T_c$ , рідка гілка стає коротшою, трикутник станів рідина-газ вироджується, оскільки дотична до бінодалі у потрійній точці стає майже горизонтальною. Температурні параметри  $T_*$ ,  $T_B$ , а також дані моделювання критичної температури  $T_c(\lambda)$ , показані на Рис. 2.14. Як видно, наявне порушення стабільності, тобто  $\lambda^*$ , тому

$$T_*(\lambda^*) = T_c(\lambda^*) \Rightarrow \lambda^* \approx 9.3$$

Така картина (див. Рис. 2.14) вказує на високу кореляцію з результатами

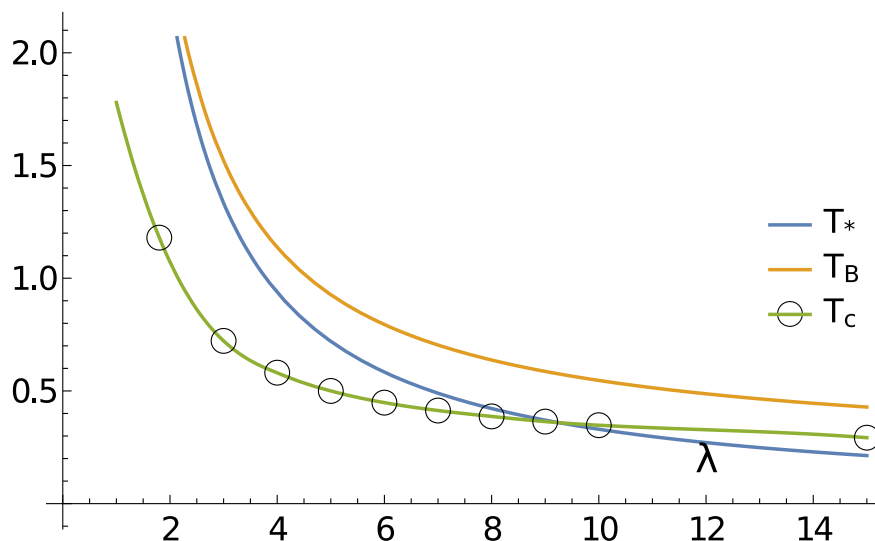


Рис. 2.14. Температурні залежності  $T_c(\lambda)$ ,  $T_B(\lambda)$ ,  $T_*(\lambda)$  для НСАУФ. Дані для критичної температури з [5].

моделювання рівноваги рідина-пар НСАУФ [47]. Таким чином, температурний параметр  $T_*(\lambda)$  дозволяє стверджувати, що для  $\lambda > \lambda^*$  перетворення глобального ізоморфізму (1.10) не може бути застосоване. Зауважимо, що  $T_B > T_c$  для всіх значень  $\lambda < 20$ . Тому віріальна зено-температура  $T_B$  нечутлива до втрати стабільності рідкої фази на відміну від  $T_*$ .

Також відмітимо, що  $T_* < T_B$  є загальним результатом. Дійсно, зв'язок

між  $T_*$  та  $T_B$  визначається структурою другого віріального коефіцієнта:

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{+\infty} \left( e^{-\beta\Phi(r)} - 1 \right) r^2 dr$$

Очевидно, для моделі НСАУФ (1.25) та інших моделей, де потенціал взаємодії є сумою відштовхування, яке представлено жортским кором, та притягіння, що представлено деякою степеневою чи показниковою функцією  $\Phi(r) < 0$ ,  $\Phi(r \rightarrow +\infty) \rightarrow 0$

$$B_2(T) = -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 + \underbrace{2\pi \int_{\sigma}^{+\infty} \left( e^{-\Phi(r)/T} - 1 \right) r^2 dr}_{>0} \quad (2.6)$$

Оскільки інтегральний член у (2.6) додатний ( $\Phi(r) < 0, r > \sigma$ ) і  $e^x - 1 > x$ , якщо  $x > 0$ , ми маємо:

$$B_2(T) < -\frac{2\pi}{3} \sigma^3 - \frac{2\pi}{T} \int_{\sigma}^{+\infty} \Phi(r) r^2 dr = B^{(vdW)}(T)$$

З цього очевидно випливає, що  $T_* < T_B$  (див. Рис. 2.14).

Тепер ми розглянемо поведінку параметра густини  $\rho_*(\lambda)$  та порівняємо з густиною, що є граничною для віріальної Зено-лінії (1.8). Відповідні залежності  $\rho_*(\lambda)$  і  $\rho_B(\lambda)$  наведені на Рис. 2.16. Існує розбіжність  $\rho_*$  на  $\lambda_* \approx 11,3$  через  $B_3(T_*) = 0$  (див. рис. 2.15). Поведінка віріальних коефіцієнтів та залежностей  $\rho_*(\lambda)$  і  $\rho_B(\lambda)$  демонструють принципово різну поведінку. У випадку параметра густини Зено-лінії (1.8) ми не бачимо жодних особливостей, що не дозволяє розглядати її як дотичну до рідинної гілки бінодалі при  $T \rightarrow 0$ , оскільки при збільшенні параметра екранування  $\lambda$  стабільна рідина існувати не може, що явно продемонстровано у роботах Хагена та Френкеля (див. Рис 2.4 [7]) Спражня дотична при зменшенні радіусу взаємодії  $1/\lambda$  повинна ставати горизонтальною, таким чином точка у якій вказана дотична перетинатиме вісь  $\rho$ , зсувається на нескінченність. Саме таку поведінку демонструє параметр  $\rho_*(\lambda)$

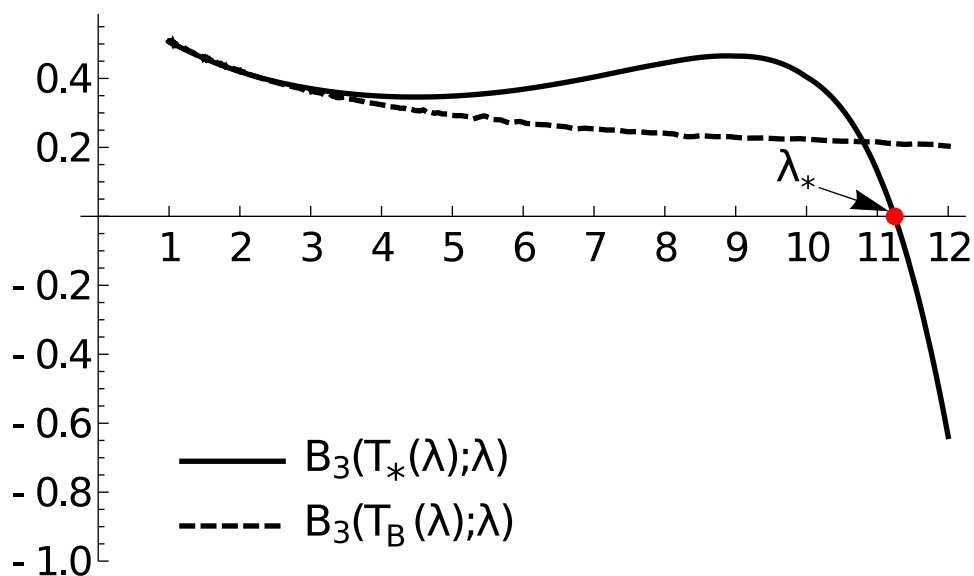


Рис. 2.15. Залежність  $B_3(T_B(\lambda); \lambda)$  та  $B_3(T_*(\lambda); \lambda)$  для HCAUF.

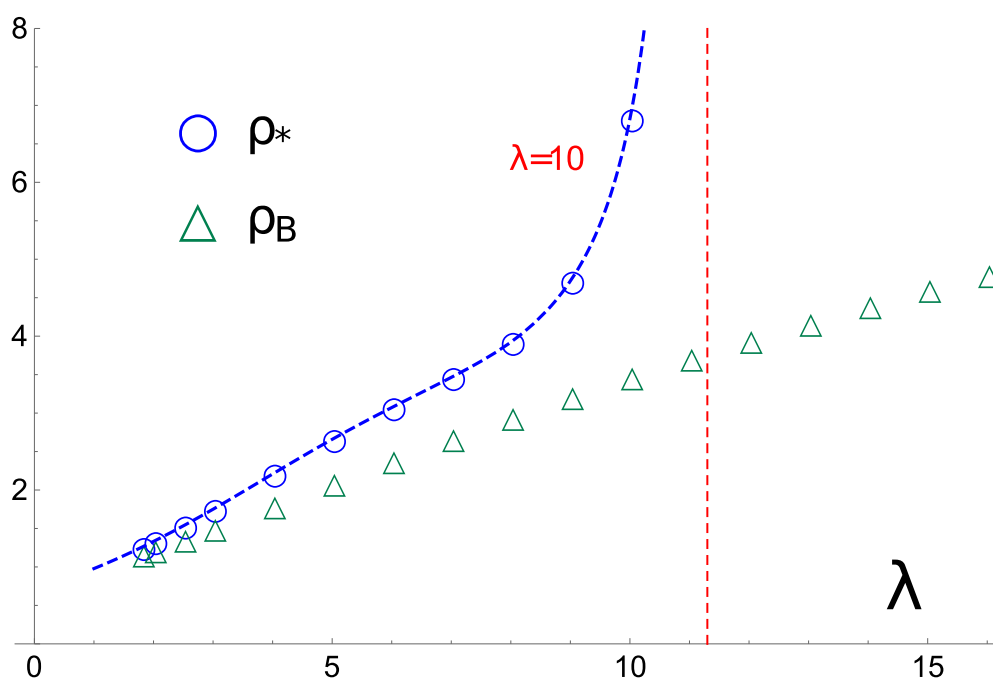


Рис. 2.16. Залежність  $\rho_*(\lambda)$  та  $\rho_B(\lambda)$ . Гранична ( $T \rightarrow 0$ ) густина Зено-елемента  $\rho_* \rightarrow \infty$  at  $\lambda \rightarrow 11.3$

### 2.3.2. Узагальнення для екранованих потенціалів

Поведінка характеристик Зено-елемента, яка може служити індикатором зникнення рідкої фази, не є специфічною вийняткову для потенціалу Юкави. Можна припустити, що подібні особливості можуть проявляти ін-

Таблиця 2.3

Значення параметрів температури  $T_*$ ,  $T_B$  та густини  $\rho_*(\lambda)$ ,  $\rho_B(\lambda)$

$\lambda$	0.1	0.5	1	1.5	1.8	2	2.5	3	4	5	6	7
$T_*$	330	18	6	3.3	2.6	2.25	1.68	1.33	0.94	0.72	0.58	0.49
$T_B$	330.02	18.08	6.12	3.48	2.76	2.41	1.86	1.52	1.13	0.92	0.79	0.7
$\rho_*$	0.77	0.84	0.98	1.13	1.2	1.3	1.5	1.7	2.14	2.6	2.9	3.2
$\rho_B$	0.77	0.84	0.96	1.08	1.17	1.22	1.36	1.5	1.8	2.09	2.38	2.67

ші потенціали, які мають дві особливостями:

присутність жорсткого ядра,

швидке (експоненційне) зменшення на відстані.

Зокрема, таким умовам задовільняє екранований потенціал Сазерленда:

$$\Phi_n(r) = \begin{cases} \infty, & \text{if } r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \exp(-\lambda(r/\sigma - 1)), & \text{if } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (2.7)$$

якщо  $\lambda$  достатньо велике. Цілком зрозуміло, що якщо  $n$  збільшується, потенціал стає більш короткодійчим, і тому асимптотична поведінка  $\rho_* \rightarrow \infty$  спостерігається при менших значеннях  $\lambda$ . Результати розрахунку  $\rho_*$  для кількох значень  $n \leq 6$  продемонстровано на Рис. 2.17. Тому можна зроби-

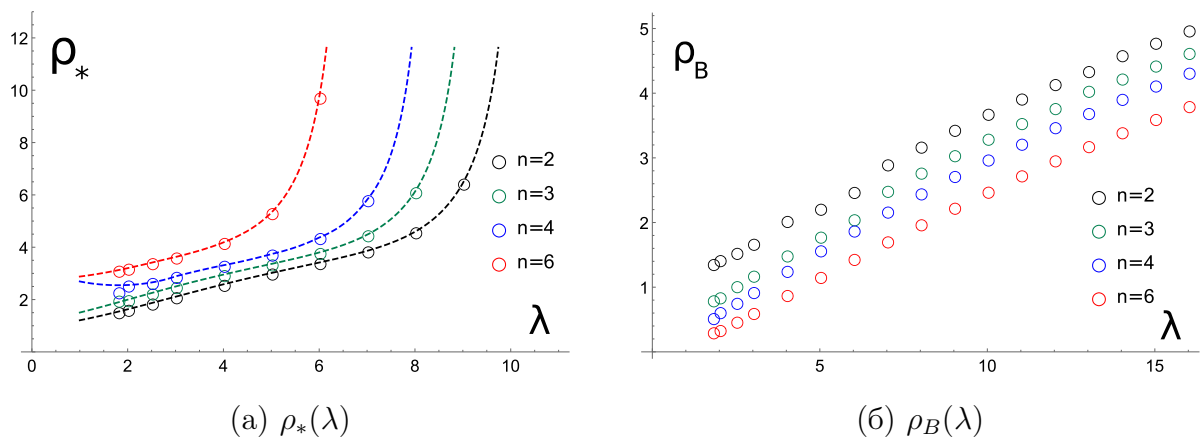


Рис. 2.17. Залежність параметрів густини  $\rho_*$ ,  $\rho_B$  від  $\lambda$  потенціалу Сазерленда (2.7) при різних  $n$ .

ти висновок, що рідка фаза стає нестійкою для рідин з потенціалами (2.7), і

отримати відповідну залежність  $\lambda_*(n)$  (див. рис. 2.18). Згідно з отриманими даними можна зробити висновок, що при  $\lambda_* = 0$  (тобто за відсутності екранування) стійка рідка фаза може існувати лише при значення  $n < 12$  для потенціалу Сазерленда. Також відмітимо, що параметер віріальної Зенолінії  $\rho_B$  не виявляє жодних особливостей.

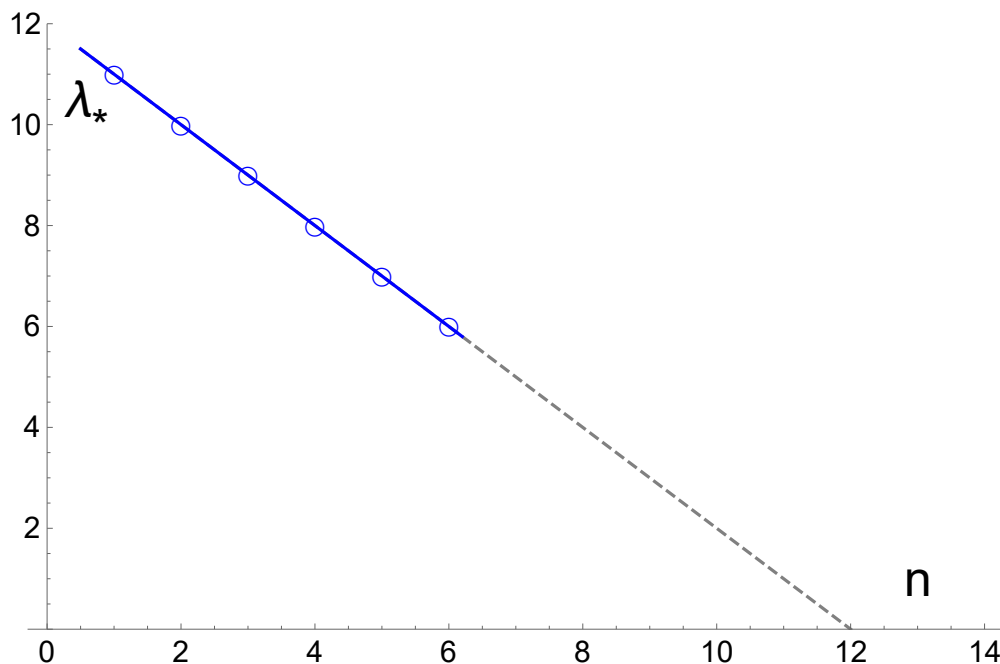


Рис. 2.18. Залежність  $\lambda_*(n)$  для екранованного потенціалу Сазерленда (2.7), пунктирна лінія - екстраполяція.

Окрім розглянутих потенціалів з жорстким кором, також певний інтерес представляє модифікований потенціал Леннарда-Джонса з екранованим притягненням:

$$\Phi_{sLJ}(r) = 4 \left( \frac{1}{r^{12}} - \frac{e^{-x(r-1)}}{r^6} \right). \quad (2.8)$$

Вибір такого множника екранування зумовлений тим, що залишає незмінною відстань  $r = 1$  де  $\Phi_{sLJ}(r \geq 1) \leq 0$ . Саме цей інтервал згідно з (1.11) визначає відповідність між потенціалом взаємодії  $LJ$  у (1.9) і параметром  $T_*$ . Зрозуміло, що тут також можна очікувати порушення стійкості рідкої фази із збільшенням екранування.

Тепер розрахуємо  $x$ –залежності параметрів Зено-елементу для екранованого потенціалу Леннарда-Джонса.

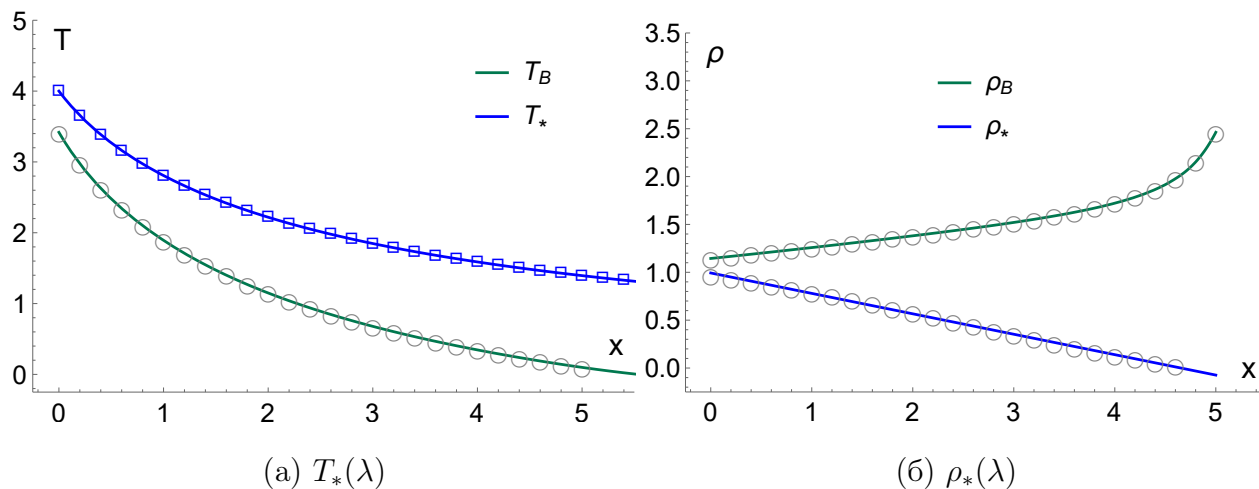


Рис. 2.19. Залежність параметрів Зено-елемента  $T_*$ ,  $\rho_*$  та віріальної Зено лінії (1.8) від  $x$  для потенціалу (2.8).

На Рис. 2.19 показані оригані результати та проведено порівняння між параметрами  $T_*$ ,  $\rho_*$  та  $T_V$ ,  $\rho_V$ . Залежність  $\rho_*$  є нетиповою та суттєво відрізняється від отриманих раніше результатів для потенціалу Юкави та екранованого Сазерленда. Дійсно, ми очікуємо, що зі спаданням притяжіння між частинками загальний тиск в системі збільшиться, і це еквівалентно збільшенню густини системи, що, зокрема, демонструє поведінка  $\rho_*(\lambda)$  для НСАУФ. Отримана залежність  $\rho_*(\lambda)$  для екранованого потенціалу Леннард-Джонса, швидше за все, свідчить про неможливість існування флюїдних систем з таким типом взаємодії, але це питання потребує додаткового вивчення.

### 2.3.3. Лінія критичних точок НСАУФ

Одним з важливих наслідків підходу глобального ізоморфізма у формі проєктивного перетворення (1.10) є пояснення появи лінії критичних точок у випадку флюїдних систем, рівновага рідина-газ яких характеризується законом прямолінійного діаметру (1.2) [30]. Дійсно, виходячи з фор-

мул (1.15) ми можемо отримати вираз, який не є залежним від параметра  $z$ :

$$\frac{T_c}{T_*} + \frac{\rho_c}{\rho_*/2} = 1, \quad (2.9)$$

що задає пряму лінію критичних точок у відрізках. Застосувавши проєктивне перетворення (1.10) до кривої співіснування ґраткового газу ми отримаємо сімейство ізоморфних бінодалей в залежності від значень параметру  $z$  (див Рис. 2.20). Така картина є фактичним відображенням кон-

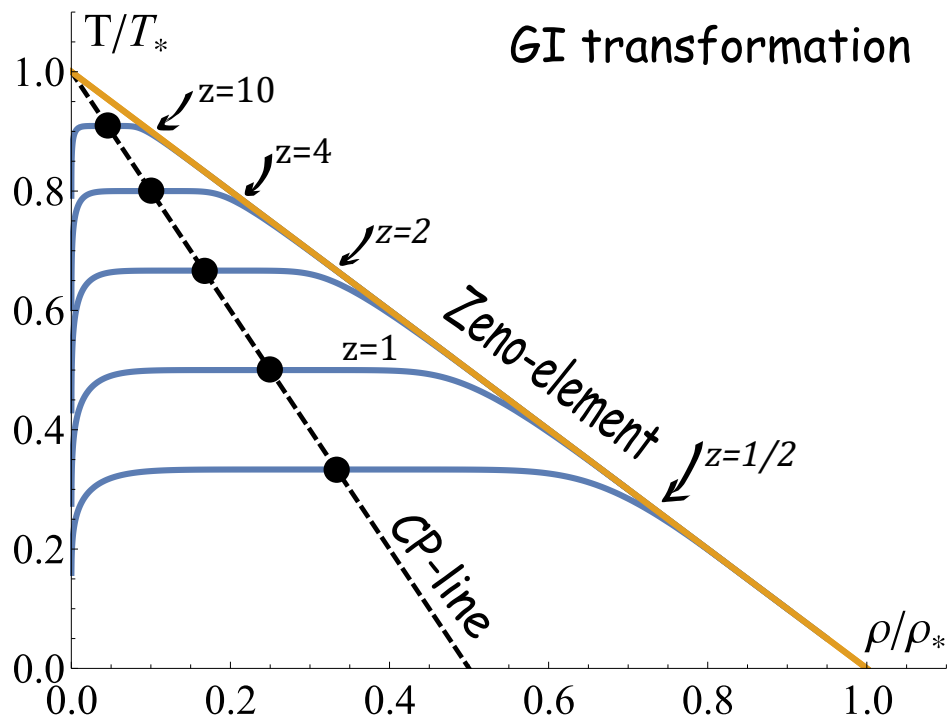


Рис. 2.20. Сімейство ізоморфних бінодалей до кривої співіснування ґраткового газу в залежності від параметра  $z$ .

цепції рідинно-газового трикутника, згідно з якої критичні точки різних речовин та модельних систем описуються так званою зено-медіаною (див. Розділ 1.2). Таким чином концепція рідинно-газового трикутника є наслідком відображення (1.10), тобто можливості встановити проєктивне перетворення між бінодаллю дискретної ґраткової моделі та континуальною моделлю рідини.

Перевіримо ідею про пряму лінію критичних точок для потенціалу

Юкави з жорстким кором (1.25). Очевидно, що цей потенціал має особливості, пов'язані з відсутністю рідкої гілки бінодалі, що має відобразитися на лінії критичних точок. Тобто, ми можемо порівняти підхід, запропонований Апфельбаумом та Воробйовим [17] з підходом, описаним у Розділі 1.3, використовуючи лінію критичних точок.

За даними, отриманими у попередньому розділі (див. Таблицю 2.3), та даними для числового моделювання критичних точок [48], ми можемо побудувати лінію критичних точок двома способами. Перший спосіб - за безрозмірними параметрами Бойля (1.6) та (1.7) (підхід Апфельбаума та Воробйова), другий - за параметрами зено-елементу (1.11) та (1.13). У цьому випадку ми сподіваємося на відмінності, обумовлені різною поведінкою параметрів  $T_*$ ,  $\rho_*$  та параметрів  $T_B$ ,  $\rho_B$ .

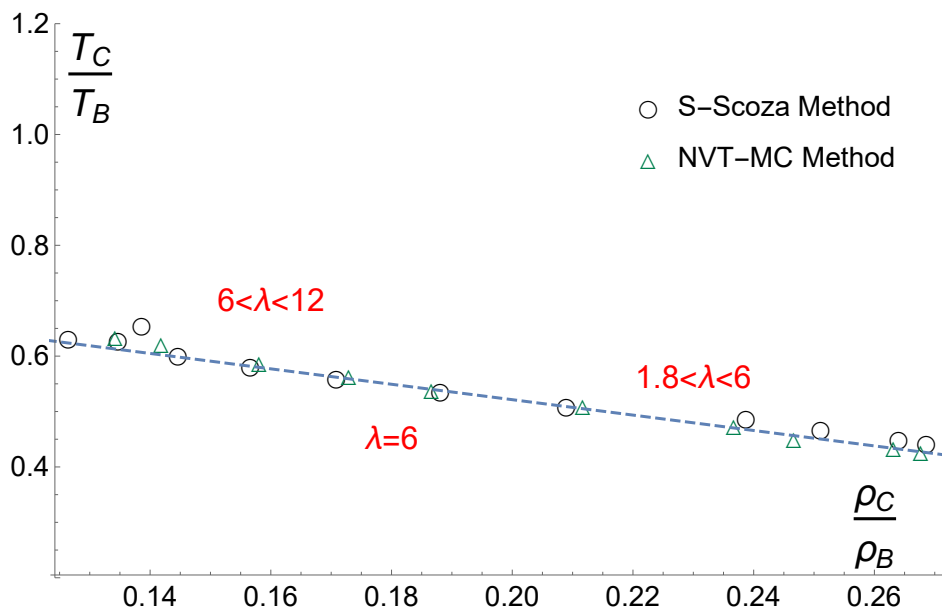


Рис. 2.21. Лінія критичних точок для НСАУФ при нормуванні на параметри вір'яльної Зено-лінії  $\rho_B$ ,  $T_B$ . Критична температура та густина з роботи [48].

Після нормалізації критичних параметрів за допомогою параметрів Бойля, на Рис. 2.21 можна побачити, що критичні точки дійсно утворюють пряму лінію. Однак, хоча ця поведінка здається відповідною концепції рідинно-газового трикутника, ми помічаємо, що такий метод побудови лінії критичних точок несприйнятливий до зникнення стійкої рідкої фази.



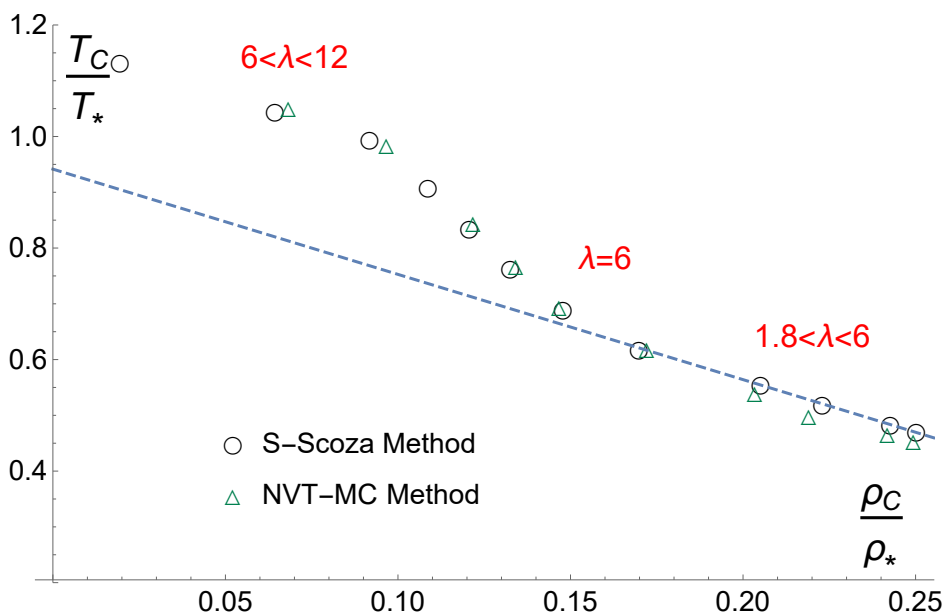


Рис. 2.22. Лінія критичних точок для НСАУФ при нормуванні на параметри Зено-елементу  $\rho_*$ ,  $T_*$ . Критична температура та густина з роботи [48].

Використання параметрів зено-елемента  $T_*$  та  $\rho_*$  як коефіцієнтів для нормування температури та густини, відповідно, дозволяє відтворити пряму лінію лише у випадку  $1 \leq \lambda \leq 6$ . Однак, при значеннях  $\lambda \gtrsim 7$  відхилення від спостережуваної тенденції на Рис. 2.22 стають помітними. Це свідчить про неможливість застосування проєктивної форми підходу глобального ізоморфізму, яка відображена у рівнянні (1.10).

#### 2.4. Передбачення критичних точок для потенціалу НСАУ

Тепер ми скористаємось результатом (1.30) для визначення параметра  $z$  у випадку юкавівських флюїдів. Відмітимо, що виходячи з характеру фізичних наближень, використаних при виводі (1.30), можна очікувати, що така оцінка буде адекватною для великих значень довжини екранування, тобто для невеликих значень  $\lambda$ . Тут середньо-польове наближення є доволі адекватним. Це може бути проілюстровано з використанням даних симуляцій рівноваги рідина-пара НСАУФ (див. Рис. 2.11). Пошук аналітичної залежності для параметра  $z$ , для потенціалів типу НСАУ, що не є однорідними

функціями відстані, є непростою задачею. Зокрема, важливу роль відіграє втрата стабільності рідини у випадку юкавівського флюїду. Зрозуміло, що при невеликій довжині екранування  $\lambda \approx 7$  зникає рідка гілка бінодалі, що призводить до неможливості застосовувати проєктивну форму глобального ізоморфізму. Така ситуація суттєвим чином вплине зокрема на параметри перетворення. Основними маркерами появи нестабільності є поведінка параметрів  $T_*$  та  $\rho_*$ , та, окрім цього є значення параметру  $z$ . Спираючись на формули (1.15), ми можемо визначити  $z$  через параметри критичної точки трьома еквівалентними (за умови виконання закону прямолінійного діаметра) способами:

$$z = \frac{\rho_* T_c}{2 \rho_c T_*}, \quad z_T = \frac{T_c}{T_* - T_c}, \quad z_\rho = \frac{\rho_*}{2 \rho_c} - 1. \quad (2.10)$$

Зрозуміло, що у випадку справедливості цих формул, значення  $z$  не має залежати від способу його визначення, тобто  $z_t \approx z_\rho \approx z$ , але, як зазначалося вище, границя стійкості рідкої фази юкавівського флюїду відобразиться на параметрі  $z$ . Також цікавою процедурою є перевірка справедливості закону прямолінійного діаметру, що має критичне значення для застосування глобального ізоморфізму.

Питання про виконання відношення (2.9) зводиться до наступного: чи лягають критичні точки нормовані на параметри  $T_*$  та  $\rho_*$  на Зено-медіану або ж чи є Зено-медіана—лінією критичних точок (див. Рис. 2.20)? Результат відповідних розрахунків показано на Рис. 2.23. Як видно, співвідношення є справедливим для значень  $\lambda > 7$ , що можна вважати границею стійкості рідкої фази. Порівняння параметрів проєктивного перетворення  $z$ , визначені через температуру та густину (2.10), співвідношення (2.9) показано у Таб.2.4 Як можна бачити, співвідношення (2.9) задовільно виконується навіть для метастабільних станів, де вирази (2.10) вже не описують реальної поведінки.

Спираючись на результати, що ми отримали, порівнюючи різні способи (2.10) визначення  $z$ , які базувались на даних машинних симуляцій для

Таблиця 2.4

Значення  $z$  згідно (2.10) та (2.9).

$\lambda$	$z = \frac{\rho_* T_c}{2\rho_c T_*}$	$z = \frac{T_c}{T_* - T_c}$	$z = \frac{\rho_*}{2\rho_c} - 1$	$2\rho_c/\rho_* + T_c/T_* = 1$
0.1	0.58	0.61	0.54	1.03
0.5	0.64	0.65	0.63	1.01
1.	0.74	0.72	0.76	0.988
1.5	0.82	0.77	0.89	0.966
1.8	0.91	0.84	1.	0.954
4.	1.8	1.6	1.9	0.964
5.	2.4	2.3	2.4	0.99
6.	2.9	3.3	2.7	1.04
7.	3.5	5.5	3.1	1.09
9.	5.3	68.	4.3	1.17
10.	8.	-20	6.6	1.18

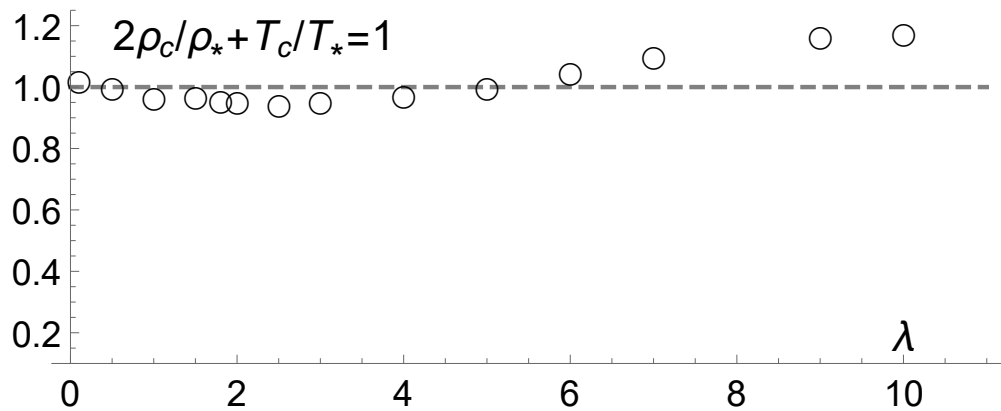


Рис. 2.23. Справедливість співвідношення (2.9)

значення критичних точок, ми можемо стверджувати про справедливість застосування підходу глобального ізоморфізму між юкавівським флюїдом та ґратковим газом у межах значень  $\lambda \lesssim 7$ . Тепер ми скористаємось підходом, що був розвинутий у першій главі (Розділ 1.3.3).

При використанні функції Майєра як наближення для прямої кореляційної функції ми отримали рівняння, яке пов'язує значення другого віріального коефіцієнту при критичній температурі та критичну густину  $\rho_c$  (Рів. (1.29)). Тепер можна використати зв'язок між критичними параметрами  $T_c, \rho_c$  і параметрами Зено-елементу  $T_*, \rho_*$  (1.15), за допомогою якого отримаємо наступне рівняння на параметр  $z$ . Результати цих розрахунків наведено на Рис. 2.24. Найкраща відповідність досягається при не надто

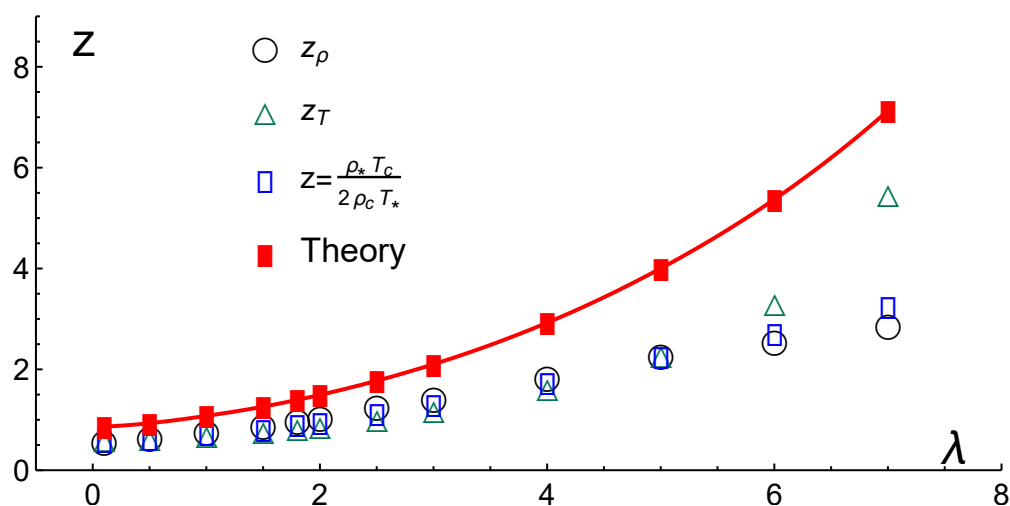


Рис. 2.24. Порівняння значень  $z$  з рівнянь (2.10) з числовим розв'язком рівняння (1.29)

великих значеннях  $\lambda$ . Опираючись на теоретичні значення параметру проєктивного перетворення  $z$ , визначимо значення критичної температури та густини й порівняємо її з даними симуляцій ([5, 54]). Отримані результати непогано описують наявні дані симуляцій, але рівняння (1.29) може бути розв'язане простіше. Дійсно, для значення другого віріального коефіцієнту при критичній температурі можна скористатись наближенням ван-дер-Ваальса, у цьому випадку ми отримаємо аналітичну формулу, що

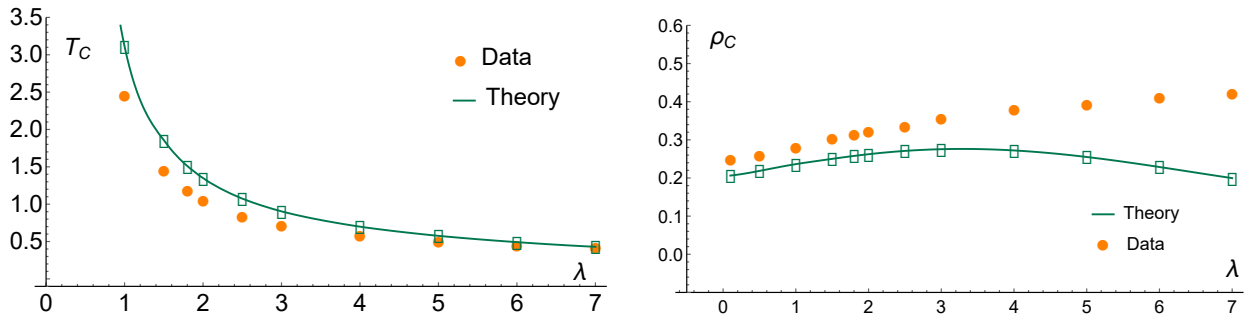


Рис. 2.25. Рівняння (1.29), точки - дані симуляції з [5, 54].

дозволить зрозуміти, від яких основних параметрів залежить величина  $z$ . Як було показано вище (1.4), ця величина залежить від значення  $\rho_*$  та  $b$  – об'єм частинки, який помножено на чотири.

$$z = \frac{1}{2} \left( \sqrt{1 + 4b\rho_*} - 1 \right)$$

Використовуючи це рівняння, отримаємо наступні результати для значення параметру  $z$  та для критичних параметрів температури й густини. Як

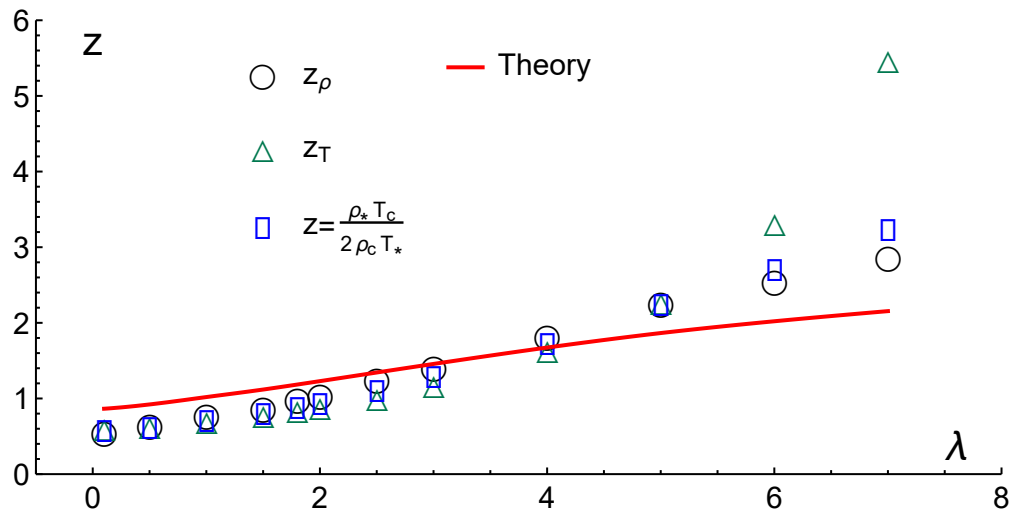


Рис. 2.26. Порівняння значень  $z$  з рівнянь (2.10) з числовим розв'язком рівняння (1.30) у наближенні ван-дер-Ваальса

видно, наближення ван-дер-Ваальса добре відтворює наявні дані для  $z$ , але повільніше зростає при наближенні до границі стійкості рідкої фази. З використанням формули (3.2) отримаємо також залежності для  $T_c, \rho_c$ . Отримані результати непогано описують наявні дані, а отримані розбіжно-

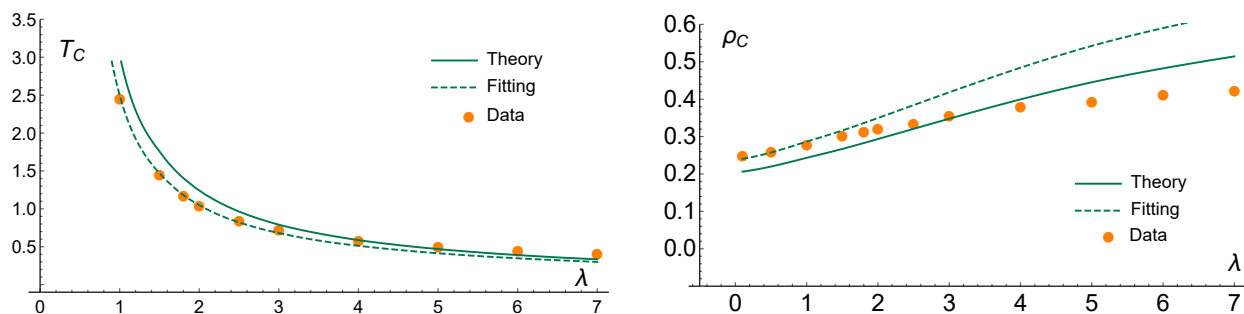


Рис. 2.27. Залежність координат критичної точки від  $\lambda$  для потенціалу (1.25). Суцільна лінія - теоретична залежність з рівняння (2.9) з використанням (1.30), точки - числові симуляції з [5, 54]. Пунктирна лінія - результат підгонки параметра  $b \approx 1.245$ .

сті можна пояснити наступними міркуваннями. При використанні наближення ван-дер-Ваальса ми фактично розбиваємо потенціал на дві частини - потенціал твердих сфер та юкавівське притягіння. Для потенціалу твердих сфер відомо, що парна кореляційна функція залежить від густини [60]. У рівнянні (1.30) у наближенні ван-дер-Ваальса за ефект жорсткого кору відповідає параметр  $b$ . Тому при узагальненні моделі природно вважати цей параметр підгоночним. Якщо вважати, що функціональний вигляд наближення повинен добре відтворювати дані для далекодіючий потенціалів ("малі" значення параметру  $\lambda$ ) то найкращий результат відповідає значенню  $b = 1.245$  (див. Рис. 2.27). У короткодіючому випадку ("великі" значення параметру  $\lambda$ ), вочевидь, важливу роль відіграють ближні кореляції, тому наближення (1.27) неадекватне і потребує подальшого уточнення, оскільки пряма кореляційна функція  $S_2$  взагалі залежить від густини.

## 2.5. Висновки до розділу.

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

- За умови виконання закону прямолінійного діаметру симетризація бінодалі дає можливість ефективно перевіряти можливість застосування методу ГІ.
- Розраховано параметри Зено-елементу  $T_*$ ,  $\rho_*$  та віріальної Зено-лінії  $T_B$ ,  $\rho_B$  як функції параметру  $\lambda$  для потенціалу НСАУ та доведено, що  $T_B > T_*$
- На основі попереднього показано, що ЗЕ, визначений рівнянням  $\rho/\rho_* + T/T_* = 1$ , може розглядатись як дотична до рідинної гілки бінодалі при  $T \rightarrow 0$  та слугувати для побудови аналітичного продовження рідинної гілки бінодалі при  $T \rightarrow 0$
- Рідинно-газовий трикутник, побудований на параметрах ЗЕ, дозволяє передбачити межі стабільного співіснування фаз рідина-газ у випадку надто кородкодуючого потенціалу Юкави.
- Лінія критичних точок для НСАУФ побудована з нормуванням на параметри Зено-елемента та параметри Бойля і демонструє нечутливість останніх до зникнення стабільності в рідині.
- Наявні дані числових симуляцій критичних параметрів  $T_c(\lambda)$  та  $\rho_c(\lambda)$  можуть бути відтворені на основі  $\lambda$ -залежності параметра проєктивного перетворення  $z$ .

Основні результати цього розділу викладені у публікації автора [41].

## РОЗДІЛ 3

### ЗАСТОСУВАННЯ ГЛОБАЛЬНОГО ІЗОМОРФІЗМУ ДО 2D ЮКАВІВСЬКИХ ФЛЮЇДІВ

У цьому розділі ми застосуємо підхід глобального ізоморфізму до вивчення рівноваги рідина-газ двовимірного юкавівського флюїду. На основі Зено-елементу побудуємо дотичну до продовженн рідкої гілки бінодалі в область низьких температур. Покажемо залежність параметрів Зено-елементу від параметру потенціалу та їх відмінність від параметрів Бойля. Дослідимо асимптотичну поведінку параметрів Зено-елементу та з'язок цієї поведінки зі зникненням стабільності рідини при переході рідина-пара. Також покажемо зв'язок між критичними температурами тривимірних та двовимірних рідин.

#### 3.1. Бінодаль НСАУФ: 2D випадок

Підхід, що дозволяє пов'язати стани з високої та низької щільності, це підхід глобального ізоморфізму [21, 22] який детально описаний у першій главі дисертації 1. Застосування цього підходу для двовимірних систем базується на двох положеннях:

1. Існування відповідності між станами флюїду  $(T, \rho)$  та станами ґраткового газу (1.9)  $(t, x)$ , а також можливість встановити відповідність за допомогою проєктивного перетворення (1.10).
2. Дотична до рідкої вітки бінодалі у низькотемпературній області є Зено-елемент (1.14).

Природність таких допущень, очевидно, зумовлена успішним застосуванням підходу глобального ізоморфізму у випадку тривимірного юкавівського флюїду.



За умови, що параметри  $T_*$  і  $\rho_*$  відображають всю відповідну інформацію про притягувальну частину потенціалу взаємодії, ми можемо очікувати, що втрата стабільності рідкої фази відображається в порушенні (1.10), якщо притягіння занадто слабке. Попередній аналіз показав [41] (див. також попередню главу), що це справді так для 3D юкавівських рідин (НСАУФ) із потенціалом взаємодії (1.25). Роботи по моделюванню юкавівських рідких плівок (двовимірної рідини) вказують на існування стабільної рідкої фази у випадку, якщо довжина екранування  $1/\lambda$  не надто мала [7, 47, 54]. Отже, це хороша система тестування для перевірки поведінки  $T_*$  і  $\rho_*$  як маркерів нестабільності рідкої фази. Подальше загальне безрозмірне визначення для температури  $T \rightarrow T/\varepsilon$  і густини  $\rho \rightarrow \rho \sigma^2$  буде використано нижче.

Тут ми демонструємо важливу роль параметрів  $T_*$  і  $\rho_*$  у перетворенні (1.10) для побудови відображення між бінодалями двовимірної рідкої плівки та ґраткового газу. Детальна аргументація щодо використання параметрів Зено-елемента (ZE) у зв'язку з гамільтоніаном ґраткового газу (1.9) була подана в [41]. Отже, ми вважаємо, що дотична до рідкої гілки бінодалі перетинає відповідні координатні осі в точках  $T_*$  і  $\rho_*$ , які визначаються наступними рівняннями:

$$B_2^{vdW}(T_*) = 0, \quad T_* = T_B^{(vdW)} = \frac{a}{b},$$

де

$$a = -\pi \int_{\sigma}^{+\infty} \Phi_{attr}(r) r dr.$$

Тут  $\Phi_{attr}(r)$  – притягувальна частина потенціалу взаємодії,  $\Phi(r)$ ,  $\sigma$  – діаметер частинки, тобто  $b = \frac{\pi}{2} \sigma^2$  – двовимірний аналог об'єму, помножений на 4. Параметр  $\rho_*$  визначається другим та третім віріальними коефіцієнтами та температурою  $T_*$  (1.13).

Отже, параметр  $\rho_*$  залежить від загальної взаємодії, оскільки він пред-

ставляє щільний рідкий стан при  $T \rightarrow 0$ , де не можна знехтувати потенціалом відштовхування. Цей параметр можна розглядати як “аналітичне продовження” густини насиченої рідини в область нормальної рідини, оскільки ці стани демонструють лінійну поведінку температури. Це узгоджується із законом прямолінійного діаметру (1.2) і дозволяє побудувати дотичну до рідкої гілки бінодалі при  $T \rightarrow 0$ . Сама бінодаль практично збігається з ізобарою в цій області [12]. Це дозволяє знайти коефіцієнт об’ємного розширення на основі відображення (1.10) [25].

Спираючись на проективне перетворення (1.10), ми можемо перевірити ізоморфізм між юкавівським флюїдом та ґратковим газом, застосовуючи перетворення до бінодалі двовимірної моделі Ізінга, отриманої Онзагером [61]:

$$x = \frac{1}{2} \pm f(t)^{1/8}, \quad f(t) = 1 - \frac{1}{\sinh^4(2J/t)}. \quad (3.1)$$

Отриману трансформовану бінодаль ми порівнюватимемо з бінодалями, що були отримані за допомогою машинних симуляцій [62], попередньо віднормувавши дані на значення  $T_*$  та  $\rho_*$ . Результати такого порівняння для значень  $\lambda$ , для яких було достатньо даних у вище згаданій роботі, наведено на Рис. 3.1. Зауважимо, що правильну бінодаль для рівноваги рідина-газ у випадку  $2D$  дуже важко отримати в рамках деякого збуреного підходу, оскільки критичний показник некласичної  $2D$  моделі Ізінга  $\beta = 1/8$  робить бінодальний купол досить плоским (див., наприклад, [63, 64]). Ось чому потрібен якийсь непертурбативний підхід, а глобальний ізоморфізм забезпечує такий шлях через проективне перетворення (1.10). Ми використовуємо газову гілку бінодалі, щоб знайти найкращу відповідність щодо параметра  $z$  для рівняння (1.10). Такий вибір обумовлений тим, що ця частина бінодалі більш точно відтворюється в чисельному моделюванні. Найкращий результат було досягнуто з використанням методу найменших квадратів при  $z = 0.51$  для  $\lambda = 1$  (рис. 3.1a) і при  $z = 0.70$  для  $\lambda = 1.8$  (рис. 3.1b). Тепер ми можемо оцінити положення критичної точки для рі-

зних  $\lambda$ . З рівняння (1.10) з урахуванням  $x_c = 1/2, \tilde{t}_c = 1$  отримуємо прості формули положення критичної точки:

$$T_c = T_* \frac{z}{1+z} \quad \rho_c = \frac{\rho_*}{2(1+z)} \quad (3.2)$$

Результати нашої оцінки згідно з (3.2) наведено у Таб 3.1.

Таблиця 3.1

### Порівняння критичних параметрів, отриманих в рамках GL підходу з машинними експериментами

$\lambda$	$T_c$	$T_c$ [62]	$\rho_c$	$\rho_c$ [62]
1	0.73	0.72	0.39	0.36
1.8	0.49	0.5	0.44	0.42

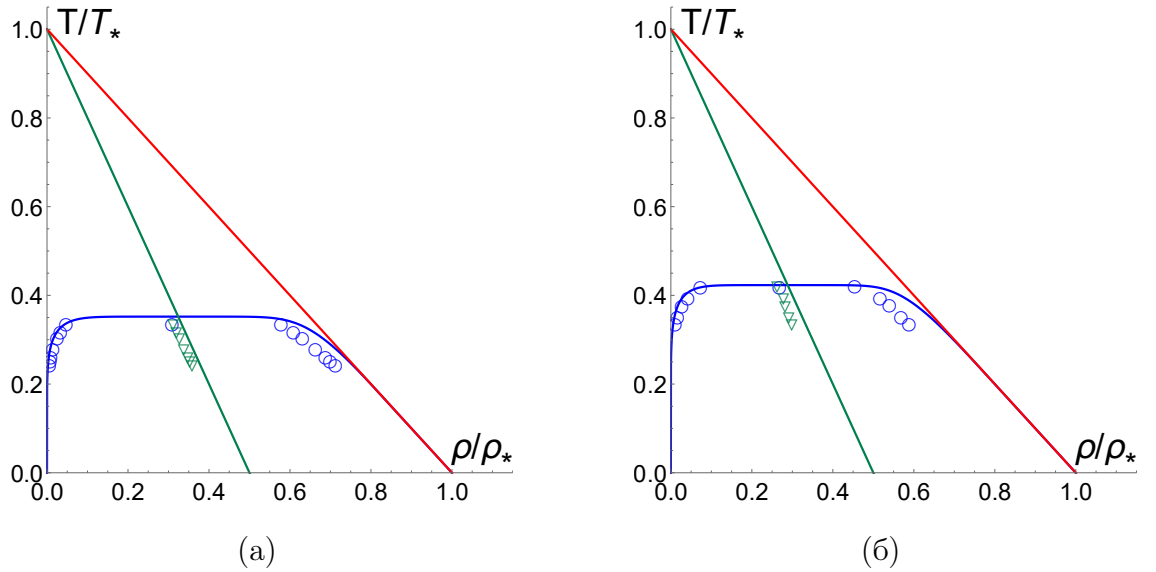


Рис. 3.1. Проективне перетворення, застосоване до розв'язку Онзагера(3.1). Порожні кола — це дані чисельного моделювання [62], віднормовані на параметри Зено-елемента (червона суцільна) (1.11) та (1.13). (а) дані для теоретичної кривої співіснування при  $\lambda = 1.0$  отримано  $z \approx 0.51$ , (б) при  $\lambda = 1.8$  отримано —  $z \approx 0.7$

Як ми бачимо (див. рис. 3.1), відображення бінодалі Онсагера добре підходить до числових даних для  $\lambda \approx 1$ . Також з рис. 3.1 впливає, що діаметр бінодалі непогано відтворюється медіаною трикутника рідина-газ, що

узгоджується з підходом глобального ізоморфізму. При зменшенні діапазону притяжіння, тобто при збільшенні  $\lambda$ , відхилення точок, що описують рідку гілку отриманої бінодалі, збільшується.

У свою чергу, рівняння (1.13) дозволяє побудувати бінодаль, дотичну до рідкої гілки, за умови, що  $T \rightarrow 0$ . Відновлення інформації про низькотемпературну частину рідкої гілки базується на ідеї подібності між станами  $x \rightarrow 0$  і  $x \rightarrow 1$  у моделі ґратки (1.9), оскільки модель ґраткового газу абсолютно симетрична заміщенню “частинки”  $\rightarrow$  “дірка”. Виходячи з ідеї ізоморфізму, ми отримуємо інформацію про високощільний стан (рідка гілка,  $T \rightarrow 0$ ) системи з даних про високотемпературний і низькощільний стан  $T \rightarrow T_*$ .

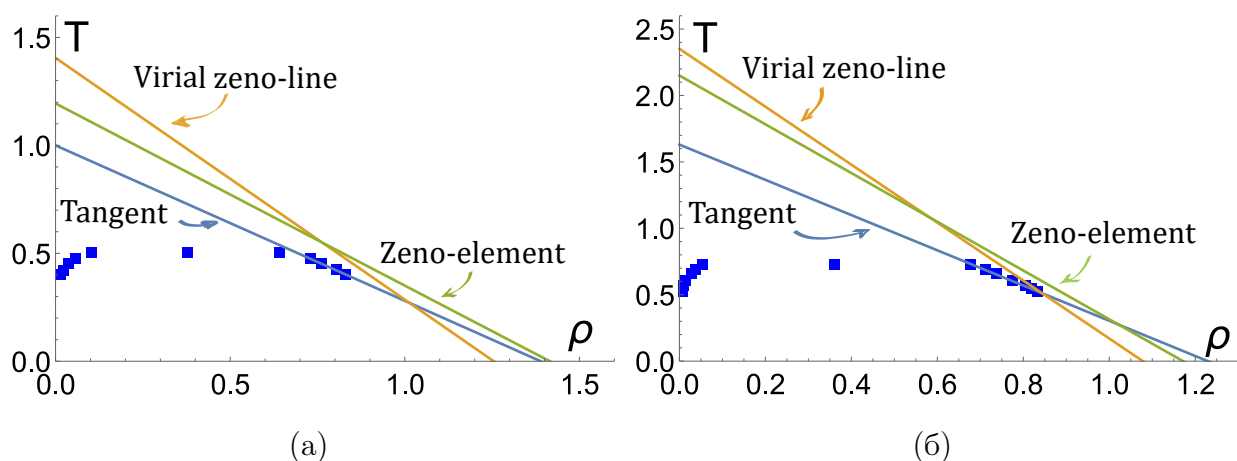


Рис. 3.2. Порівняння дотичної до бінодалі з віріальною Зено-лінією та Зено-елементом для  $\lambda = 1.0$  (a) і  $\lambda = 1.8$  (b), числові дані з роботи [62]. Синя лінія є дотичною до бінодалі, зелена – Зено-елемент, помаранчева – віріальна Зено-лінія.

Також ми можемо побудувати дотичну до рідкої гілки бінодалі, знову перевіряючи побудову рідинно-газового трикутника на основі параметрів  $T_*$ ,  $\rho_*$  замість віріальних параметрів Зено-лінії  $T_V$ ,  $\rho_V$ . На рис. 3.2 ми порівнюємо Зено лінію та Зено-елемент із дотичною, побудованою чисельними методами. На цих графіках дані бінодалі не нормалізовані. Ми бачимо, що Зено-елемент розташований ближче до дотичної, ніж віріальна Зено-

лінія, визначена класичними параметрами Бойля (1.7) та (1.6). Відмітимо, що дотична (Tangent) на цих графіках будується на основі числових даних, отриманих методом Монте-Карло на основі роботи, згаданої вище. Звісно, цю лінію не можна вважати справжньою дотичною до бінодалі в  $T \rightarrow 0$ . Як бачимо, Зено-елемент краще описує доступні дані в контексті конструкції трикутника рідина-газ.

Ми використали дані бінодалі для потенціалу Юкави з м'яким відштовхуванням (SCAYP) для побудови кривих співіснування в цьому розділі. З фізичної точки зору впливає, що чим менші значення  $\lambda$ , тим більший внесок далекодіючого притягання на термодинамічні властивості. У цьому випадку вплив відштовхування м'якого ядра зменшується. Навпаки, внесок м'якого ядра зростає зі збільшенням  $\lambda$ , як показано нижче (див. рис. 3.4). Такі міркування також підтверджуються результатами [64], що показують близькість кривих співіснування для  $\lambda = 1, 1.8$ .

### 3.2. Параметри ZE та CP для HCAUF: 2D випадок та узагальнення

Тут ми порівнюємо параметри  $\rho_*$  і  $T_*$  із загальноновживаними параметрами віріальної Зено-лінії  $\rho_B$  і  $T_B$  як функції параметра екранування  $\lambda$ . Спочатку давайте продемонструємо виконання співвідношення  $T_* < T_B$  для потенціалу HCAUF у 2D випадку. Очевидно, що для HCAUF (1.25) та інших моделей, де потенціал взаємодії є сумою твердого ядра та деякого плавного потенціалу  $\Phi(r) < 0$ ,  $\Phi(r \rightarrow +\infty) \rightarrow 0$ , то другий віріальний коефіцієнт може бути записаний у наступному вигляді:

$$B_2(T) = \frac{\pi}{2} \sigma^2 - \pi \int_{\sigma}^{+\infty} \left( e^{-\Phi(r)/T} - 1 \right) r dr \quad (3.3)$$

Дійсно, підінтегральний вираз та інтеграл в (3.3) є додатніми величинами ( $\Phi(r) < 0, r > \sigma$ ), а також виконується очевидне співвідношення

$x > e^{-x} - 1$ , якщо  $x > 0$ . Тоді ми можемо зробити висновок, що  $T_* < T_B$ . Результат прямого розрахунку вказаних температур показано на Рис. 3.3а, що демонструє справедливість отриманої нерівності.

Порівняння  $\lambda$ -залежностей параметрів густини  $\rho_*$  і  $\rho_B$  показує ще більш принципову різницю між ними, пов'язану з нестабільністю гілки рідини. Відповідно до (1.13)  $\rho_*$  визначається значенням  $B_3(T_*)$ . Ситуація, коли  $B_3(T) \rightarrow 0$  і  $\rho_* \rightarrow \infty$  відповідає неможливості застосування концепції трикутника рідина-газ і проективного відображення (1.10) глобального ізоморфізму. Результати наших розрахунків (див. Рис. 3.3б) показали, що рідка гілка бінодалі є нестабільною, якщо  $\lambda \gtrsim 8$ . Цей результат цілком узгоджується з даними [62], де спостерігається нестабільність при значеннях  $\lambda \gtrsim 4$ .

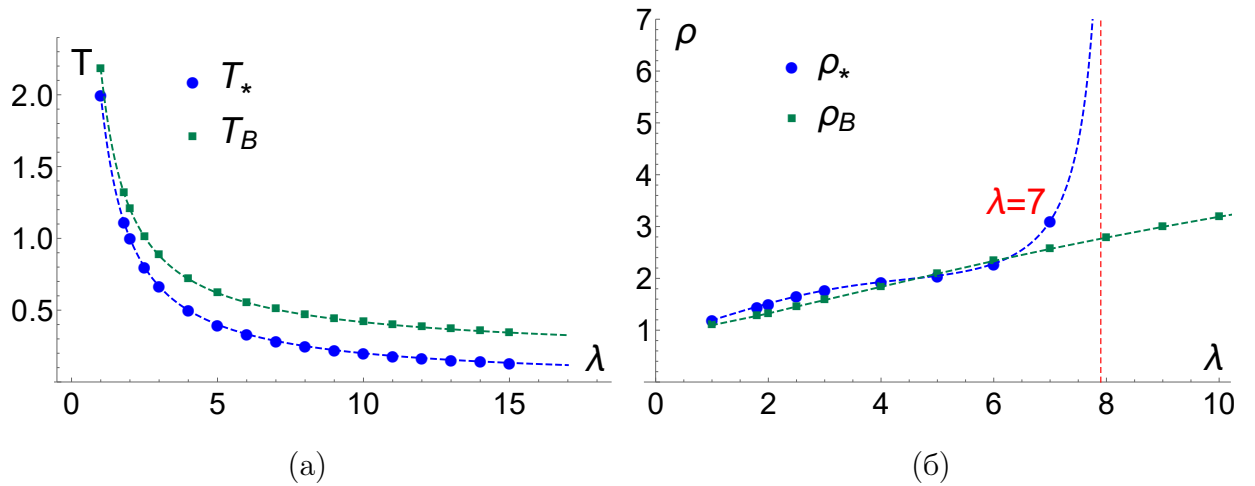


Рис. 3.3. Порівняння параметрів Зено-елементу та віріальної Зено-лінії; (а) - температурні параметри, (б) - параметри густини

Цікавим є також випадок потенціалу міжмолекулярної взаємодії, у якому притяжіння представлено потенціалом Юкави, а відштовхування степеневою залежністю з високим степенем  $m$  (м'яке ядро):

$$\Phi(r; \lambda, m) = \varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m - \frac{1}{(r/\sigma)} \exp(-\lambda(r/\sigma - 1)) \right) \quad (3.4)$$

Ми проаналізували залежність  $\lambda_*$ , що визначає границю стійкості рідкої

фази:

$$B_3(T_*(\lambda_*)) = 0 \implies \rho_* \rightarrow \infty$$

в залежності від показника степені відштовхування  $m$  ( $\sim r^{-m}$ ,  $m > 100$ ), який часто використовується для пом'якшення відштовхування в потенціалі Юкави. Згідно з нашими розрахунками, більший показник відштовхування зміщує нестабільність рідини до вищих значень  $\lambda$ , тобто дійсно це відповідає меншому діапазону притягання. Така поведінка є природною з

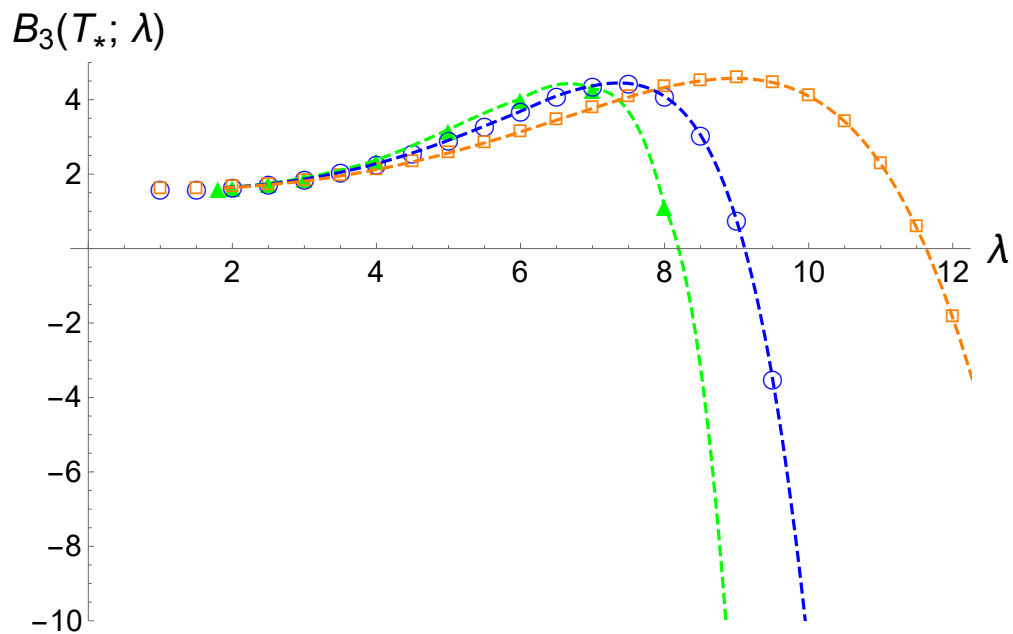


Рис. 3.4. Порівняння значень  $B_3(T_*; \lambda)$  для НСАУР (1.25) і потенціалом SCAУР (3.4). Повні трикутники - жорстке ядро, порожні кола - “м’яке” ядро з  $n = 255$ , порожні квадрати - “м’яке” ядро з показником  $n = 100$

фізичної точки зору. Дійсно, пом’якшення потенціалу взаємодії збільшує характерну відстань, на якій частинки взаємодіють між собою, що конкурує з ефектом скорочення відстані взаємодії у випадку зростання параметра  $\lambda$ . Також відмітимо, що вплив м’якого кору майже непомітний у випадку маленьких значень  $\lambda$ , що продемонстровано розрахунком третього віріального коефіцієнта  $B_3(T_*(\lambda_*))$  (див. Рис. 3.4).

Ми також скористаємося рівнянням (1.30) для визначення  $z$  у наближенні ван-дер-Ваальса у  $2D$  випадку. Відмінність від  $3D$  випадку стосу-

ється параметру  $b$ : для двовимірних систем  $b = \pi/2$ . Тоді рівняння для визначення  $z$  має наступний вигляд:

$$z = \frac{1}{2}(\sqrt{1 + 2\pi \rho_*} - 1) \quad (3.5)$$

Враховуючи результати для  $\rho_*(\lambda)$ , отримані раніше (див. Рис. 3.36), (3.5) дає залежність у 2D випадку, яку ми шукали. Результати розрахунку та порівняння з наявними даними критичних точок для значень  $\lambda = 1$  та  $\lambda = 1.8$  (формула (2.10)) представлено на Рис. 3.5.

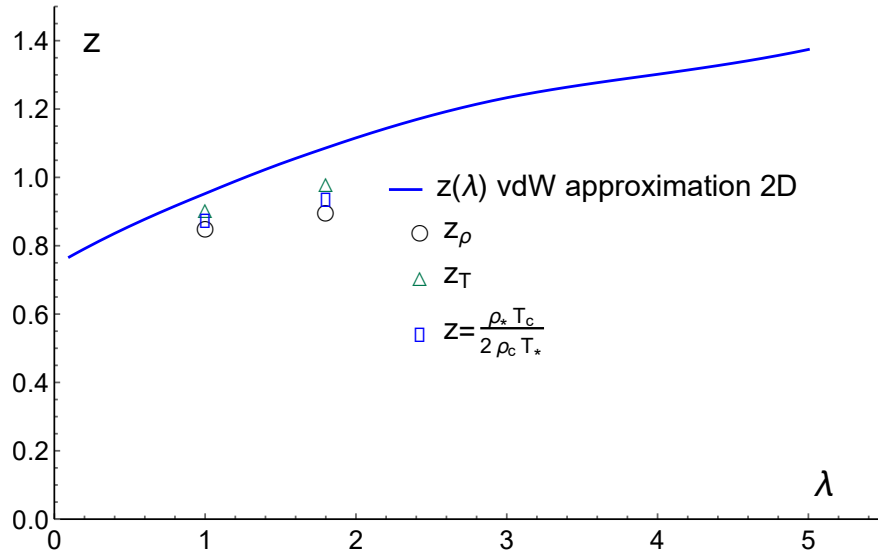


Рис. 3.5. Залежність  $z(\lambda)$  для потенціалу (1.25), пусті трикутники, кола та прямокутники значення  $z$  розраховані згідно (2.10) критичні значення з роботи [64].

Отриманий результат для  $z(\lambda)$  дозволяє розрахувати залежності для  $T_c(\lambda)$  та  $\rho_c(\lambda)$ . Порівняння з даними роботи [64] представлено на Рис. 3.6.

Для перевірки підходу глобального ізоморфізма ми також розглянемо узагальнений потенціал Юкави:

$$\Phi(r; \lambda, n) = \begin{cases} \infty, & \text{if } r < \sigma \\ -\frac{\varepsilon}{(r/\sigma)^n} \exp(-\lambda(r/\sigma - 1)), & \text{if } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (3.6)$$

Очевидно, коли  $\lambda \rightarrow 0$  узагальнений потенціал Юкави (3.6) перетворюється на потенціал Сазерленда, для якого діапазон стабільності рідкої фази



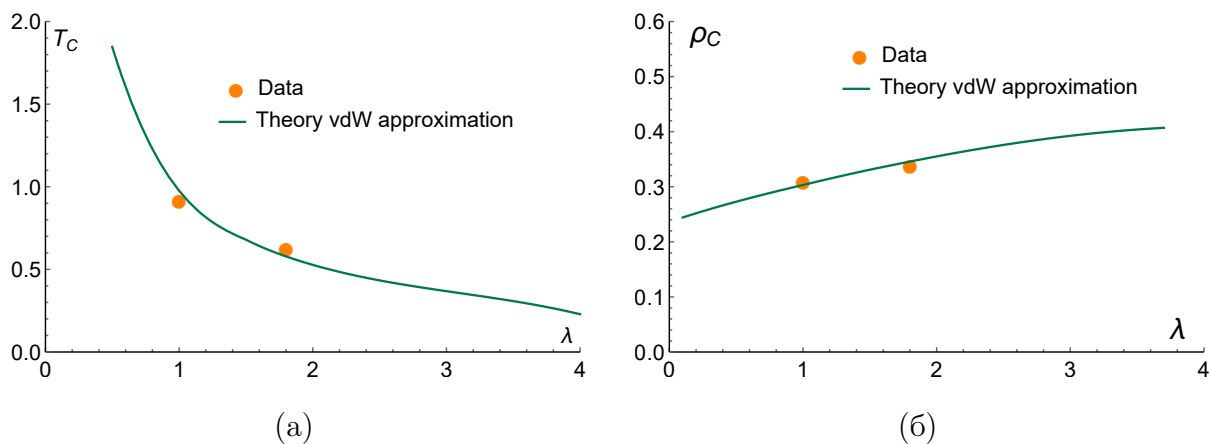


Рис. 3.6. Залежності  $T_c(\lambda)$  та  $\rho_c(\lambda)$  розраховані згідно з (3.5). Помаранчеві точки - дані з роботи [64]

відомий у 3D випадку, а саме  $n^* \geq 8$  [65]. Нами не знайдено дані для цього потенціалу в 2D, але з фізичної точки зору можна очікувати, що граничний показник для нестабільності рідкої фази має бути меншим за значення 3D. Дійсно, відомим є твердження про неможливість фазового переходу в одновимірних системах, оскільки там “мало” місця. Так само у двох вимірах взаємодія відбувається з меншою кількістю сусідів, ніж у трьох вимірах, тому природно вважати, що перехід від тривимірного флюїду до двовимірної плівки призведе до зменшення значення  $\lambda_*$ . Також можна очікувати, що у випадку збільшення показника  $n$ , значення  $\lambda_*$  зменшуватиметься. Дійсно, збільшення показника  $n$  в (3.6) відповідає меншому діапазону ефективного притягіння. Це призводить до того, що стабільна рідка фаза може існувати при менших значеннях  $\lambda$ . Перевірка цього твердження здійснюється шляхом обчислення  $B_3(T_*)$  та параметрів  $T_*, \rho_*$  Зено-елемента для різних значень показника  $n$  і порівняння їх з  $\rho_B$  і  $T_B$ . Результати цих розрахунків представлені на Рис. 3.7 та Рис. 3.8, які вказують на достовірність використання параметрів Зено-елемента як маркера нестабільності рідкої фази. На Рис. 3.9 показано густину і температуру віріальної Зено лінії (1.8) для різних значень показника  $n$ . Знову ж таки,  $\rho_B, T_B$  не виявляють жодних особливостей і, отже, не дають жодної підказки щодо меж стабільності

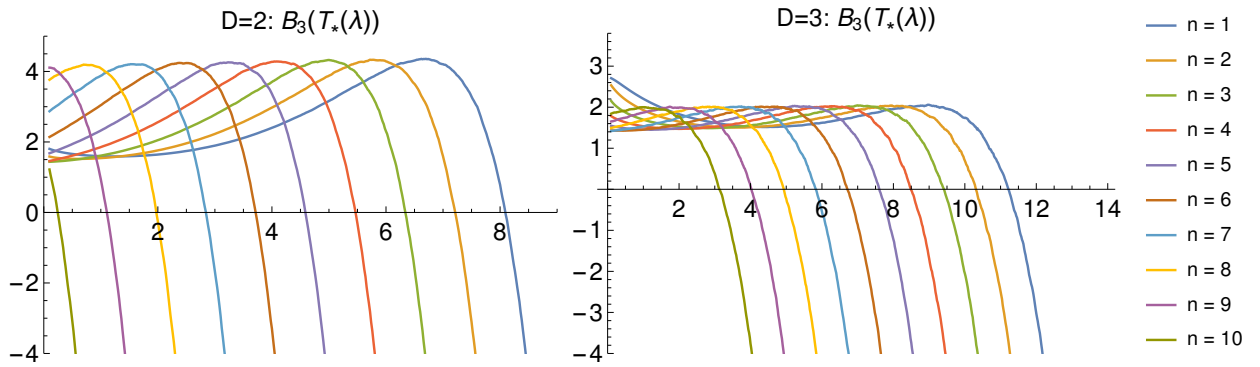


Рис. 3.7.  $B_3(T_*(\lambda))$  для потенціалу (2.7) з різними значеннями  $n$ .

рідкої фази. Звертаємо увагу на те, що загальне співвідношення  $T_* < T_B$  виконується для узагальненого потенціалу для всіх значень  $n$ .

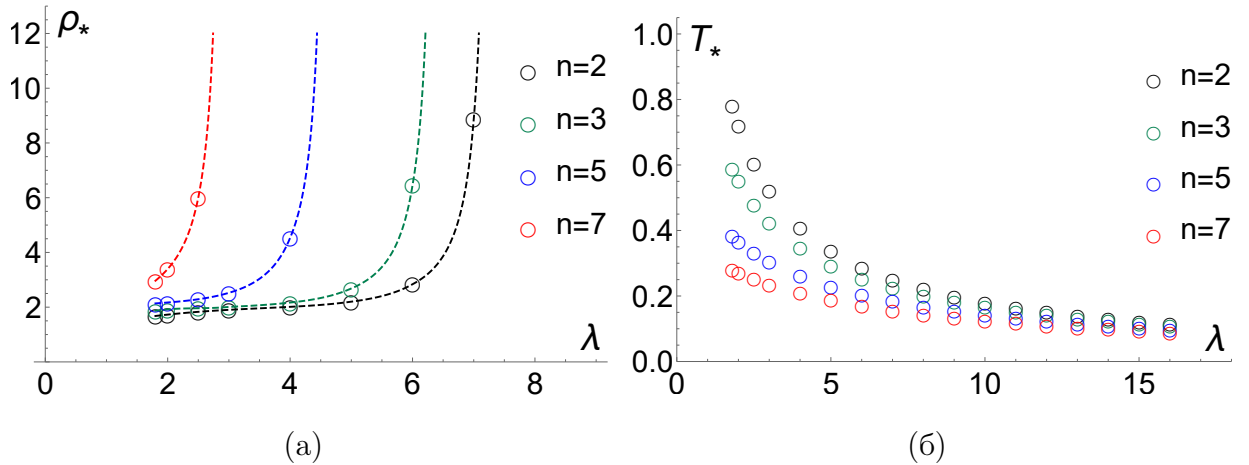


Рис. 3.8. Параметри Зено-елемента для узагальненого потенціалу Юкави (3.6); (а) - параметри густини, (б) - параметри температури

Також нас цікавить залежність  $\lambda_*(n)$ , продемонстрована на Рис. 3.10. Відмітимо, що при  $\lambda = 0$ , тобто для потенціалу Сазерланда, стабільна рідка гілка бінодалі не існує при  $n \gtrsim 10$  у двовимірному випадку. Це граничне значення показника  $n$  є меншим, за граничне значення показника у тривимірному випадку, яке було розраховано раніше [41]. Саме таке співвідношення між даними величинами, як підкреслювалося раніше, слідує з фізичних міркувань.

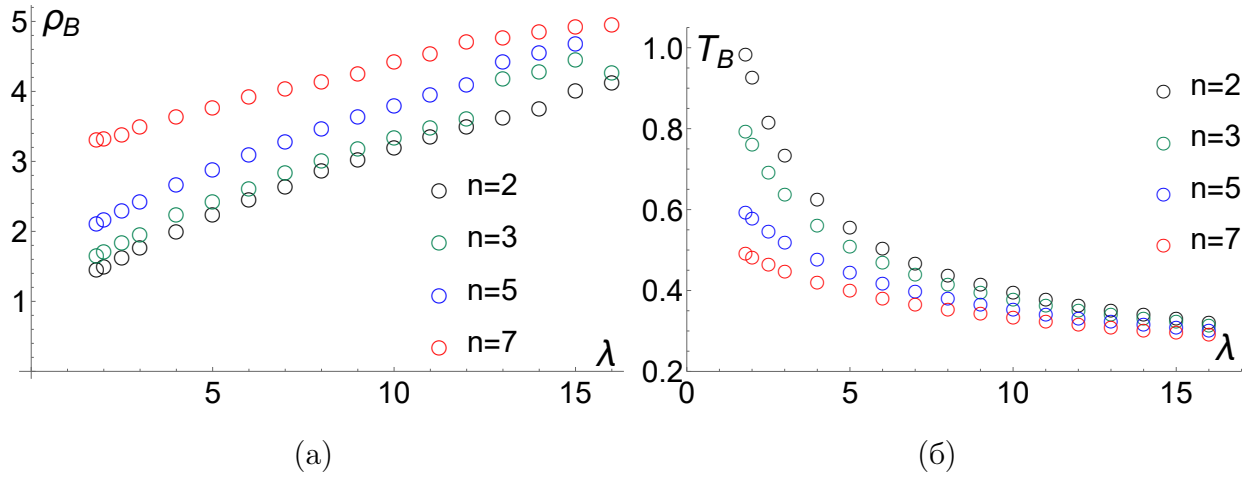


Рис. 3.9. Параметри віріальної Зено лінії (параметри Бойля) для узагальненого потенціалу Юкави (3.6); (а) - параметри густини, (б) - параметри температури

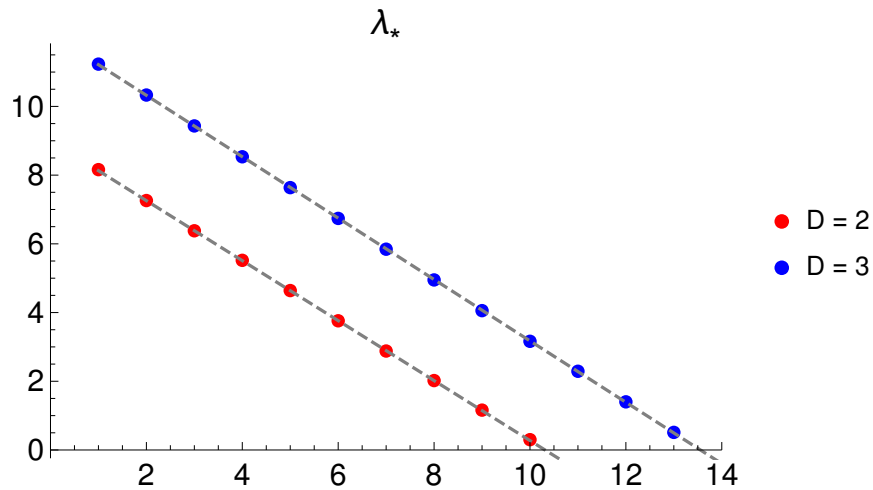


Рис. 3.10. Залежність  $\lambda_*(n)$  для потенціалу (3.6) для 2D та 3D випадків, пунктирна лінія - інтерполяція.

### 3.3. Зв'язок між критичними параметрами 2D та 3D флюїда

На сьогодні точних результатів по обчисленню термодинамічних потенціалів та фазової рівноваги навіть для модельних флюїдів з нетривіальною взаємодією не існує. Відомі моделі статистичної фізики, які мають точні розв'язок, відносяться саме до ґраткових моделей у 2D [24]. Тому відтворення квазі-двовимірних систем [66] у нашому реальному тривимірному світі надає змогу перевірити точні моделі.

Крім кристалічних систем, які безпосередньо пов'язані із ґратковими моделями, технології дозволяють створювати мономолекулярні плівки нерозчинних речовин на поверхні рідин чи абсорбованих мономолекулярних шарів на поверхні кристалу. Звісно, молекули плівки та підложки при цьому хімічно не реагують між собою. У такому випадку молекули на поверхні утримуються ван-дер-ваальсовими силами. Але протягом десятків років дослідникам не вдавалося спостерігати характеристики властивостей двовимірних адсорбованих фаз в основному через неоднорідність поверхні їхніх адсорбентів: ця неоднорідність є наслідком множинності відкритих кристалічних граней, їх дефектів і присутності хімічно адсорбованого забруднення. Згодом рішенням цієї проблеми став графіт, який зазвичай має однорідну поверхневу структуру, що дозволило на його поверхні отримувати гомогенні шари абсорбованих речовин [67, 68]. Такі системи, зрозуміло, природно розглядати як двовимірні флюїди, в яких спостерігаються фазові переходи рідина-газ [69]. Хоча співвідношення між критичними температурами 2D і 3D флюїдних систем обговорювалося багатьма авторами [70–72], проте якогось теоретичного пояснення цим результатам надано не було. В цьому розділі ми покажемо яким чином, Глобальний Ізоморфізм може бути використаний для синтезу результатів фазової рівноваги 2D та 3D флюїдних систем, і отримаємо відповідний зв'язок для критичних параметрів юкавівських флюїдів.

Для перевірки ГІ ми використовували дані по переходу рідина-пара у адсорбованих шарах простих рідин типу благородних газів (Ar, Xe) та інші, для яких наявні експериментальні дані [67, 73, 74]. Зрозуміло, що такі системи відносяться до класу LJ-флюїдів. У процесі обробки даних по бінодалям 2D плівок ми використовували параметри  $\varepsilon, \sigma$  LJ-потенціалу (1.37) для цих речовин, що вказані у Таб. 3.2.

Також для потенціалу Леннард-Джонса відомі [36] значення проективного перетворення(1.10):  $z_{3D} = 1/2, z_{2D} = 1/3$ . Враховуючи викладене ви-

Параметри потенціалу Леннарда-Джонса (1.37)

Речовина	$\varepsilon, K$	$\sigma, \text{\AA}$
Ar	120	3.4
Kr	163	3.6
Xe	221	4.1
CH <sub>4</sub>	146	3.7

ще та опираючись на зв'язок між  $T_c$  та  $T_*$  запишемо співвідношення між критичними температурами об'ємної рідини та її 2D аналога - мономолекулярного шару:

$$T_c^{(3D)}/T_c^{(2D)} = \frac{T_*^{(3D)}}{T_*^{(2D)}} \frac{z_{3D}}{z_{2D}} \frac{1+z_{2D}}{1+z_{3D}},$$

що у випадку взаємодії Леннарда-Джонса:

$$T_c^{(3D)}/T_c^{(2D)} = 8/3 \approx 2.67 \quad (3.7)$$

Аналогічно ми можемо знайти співвідношення між критичними густинами двовимірної плівки та об'ємної рідини з LJ-взаємодією:

$$\rho_c^{(3D)}/\rho_c^{(2D)} = \frac{\rho_*^{(3D)}}{\rho_*^{(2D)}} \frac{1+z_{2D}}{1+z_{3D}} \approx 0.91 \quad (3.8)$$

Співвідношення (3.7) та (3.8), які є безпосередніми наслідками ГІ перетворення (1.10), добре узгоджується із даними моделювання рівноваги для LJ-флюїдів (див. Таблицю 3.3).

Крім даних суто комп'ютерних симуляцій, інтерес також представляє перевірка співвідношень (3.7), (3.8) для даних абсорбції благородних газів, які утворюють двовимірні плівки на графітових підкладках. Порівняння критичних температур для деяких систем представлені у Таб. 3.4. У даній таблиці також наведено відношення критичних температур та критичних густин об'ємних та поверхневих систем. Розрахунок відношення критичних

Таблиця 3.3

**Критичні параметри 2D та 3D LJ-fluid за даними МС  
simulations.**

	$T_c$	$\rho_c$
2D [75]	0.5	0.36
3D [76]	1.313	0.317
3D/2D	2.63	0.88

температур проводився безпосередньо, тоді як значення для критичних густин 2D систем було розраховане теоретично з використанням наявних даних для діаметру частинок  $\sigma$  при описі взаємодії між ними потенцілом Леннарда-Джонса. Критичні густини об'ємних систем взято з даних [NIST database](#). Бачимо наявні дані критичних значень для метану та благород-

Таблиця 3.4

**Відношення критичних параметрів для об'ємної та поверхневої  
системи.**

Речовина	$T_c^{(3D)}, K$ [77]	$T_c^{(2D)}, K$	$T_c^{(3D)}/T_c^{(2D)}$	$\rho_c^{(3D)}/\rho_c^{(2D)}$
Ar	150.8	59 [72]	2.56	0.90
Xe	289.7	117 [67]	2.48	0.98
Kr	209.4	85.3 [71]	2.45	0.90
CH <sub>4</sub>	190.6	69 [78]	2.77	0.88

них газів можуть бути описані в рамках підходу Глобального ізоморфізму. Зокрема, знаючи параметр проективного перетворення для систем з LJ-взаємодією ( $z = 1/3$ ), ми можемо накласти наявні дані симуляцій двовимірної LJ-системи на бінодаль Онзагера (3.1). Окрім даних модельної системи, також цікаво порівняти отриманий результат для кривої співіснування, отриманої для CH<sub>4</sub> при адсорбції на графіті [75]. Результат представлено на Рис. 3.11. Бачимо, що теоретична крива добре описує рідку гілку бінодалі метану та гірше – газову. Така ситуація є наслідком неточності

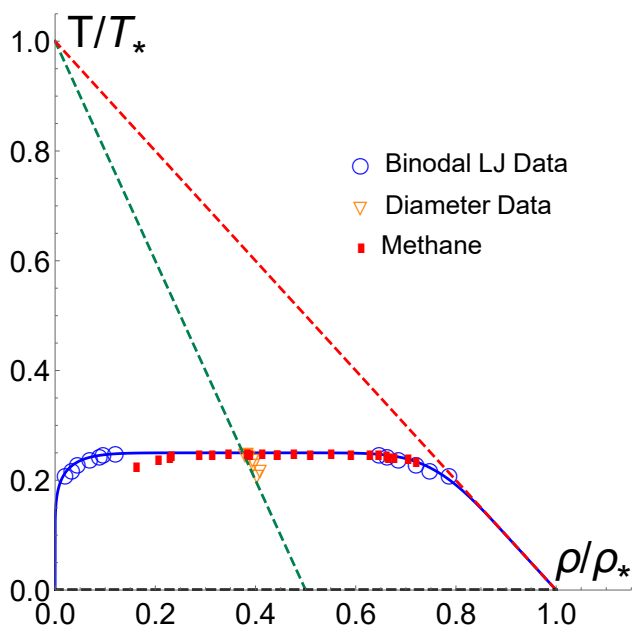


Рис. 3.11. Проективне перетворення (1.10) застосоване до бінодалі Онзагера (3.1) – синя суцільна лінія (використано теоретичне значення  $z = 1/3$ ). Червона пунктирна лінія – Зено-елемент, зелений пунктирна лінія – Зено-медіана. Сині порожні кола – дані моделювання потенціалу Леннарда-Джонса методом Монте-Карло, червоні прямокутники – бінодаль двовимірної плівки метану. Точки на графіку згідно даних [75].

експериментів з газовою фазою, бо газову фазу досить важко утримувати абсорбованою на графіті (деталі див. у роботі [75]).

У роботі [79] наведені дані моделювання методом Монте-Карло двовимірних систем з аргону та ксенону, що дає можливість перевірити підхід також для даних систем. Результат приведено на Рис. 3.12.

Очевидно, наші результати можуть бути застосовані для дослідження рідинно-газового переходу абсорбованих моношарів НСАУФ. Аналогічні дослідження плівок рідини Леннарда-Джонса на графітових підкладках добре відомі (дивись, наприклад, [67, 73, 74]). Легко оцінити відношення критичних температур та критичних густин об'ємного моношару рідини та двовимірної плівки з юкавівським типом взаємодії опираючись на теоретичні результати  $T_c(\lambda)$ ,  $\rho_c(\lambda)$ , що були отримані у попередніх розділах. На Рис. 3.13 представлено відношення для значень  $\lambda$ , які відповідають стійко-

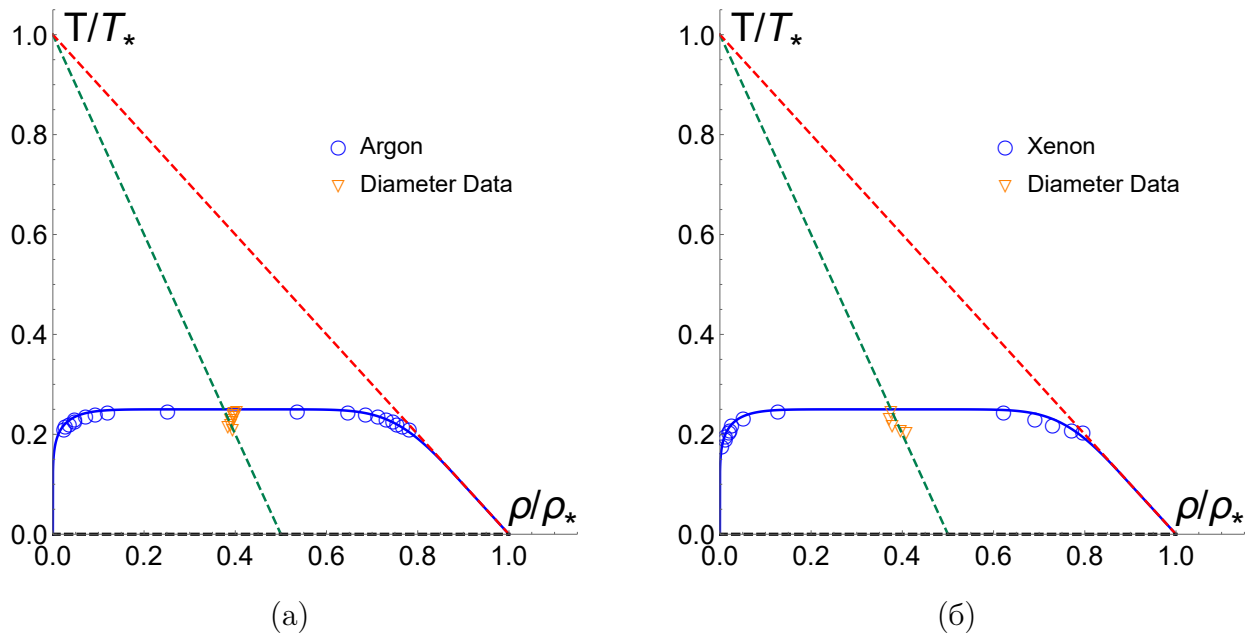


Рис. 3.12. Проективне перетворення (1.10) застосоване до бінодалі Онзагера (3.1) – синя суцільна лінія (використано теоретичне значення  $z = 1/3$ ). Червона пунктирна лінія – Зено-елемент, зелений пунктирна лінія – Зено-медіана. Сині порожні кола – дані моделювання аргону (зліва) та ксенону (справа) методом Монте-Карло з роботи [79], порожні трикутники – діаметр згідно даних бінодалі.

Таблиця 3.5

**Критичні параметри (теоретична оцінка) двохвимірних плівок для різних речовин.**

Речовина	$T_c^{(2D)}$ , K	$\rho_c^{(2D)}$ , $1/\text{Å}^2$	$p_c^{(2D)}$ , мН/м
Ar	60	0.03	0.37
Kr	81	0.027	0.44
Xe	111	0.021	0.47
CH <sub>4</sub>	73	0.026	0.38

сті рідинної фази.

Хоча ми використовуємо двовимірну модель Ізінга як очевидний кандидат на модель ізоморфної ґратки, слід зазначити, що точна відповідність між моделлю рідини та моделлю ґратки не повністю зрозуміла з матема-



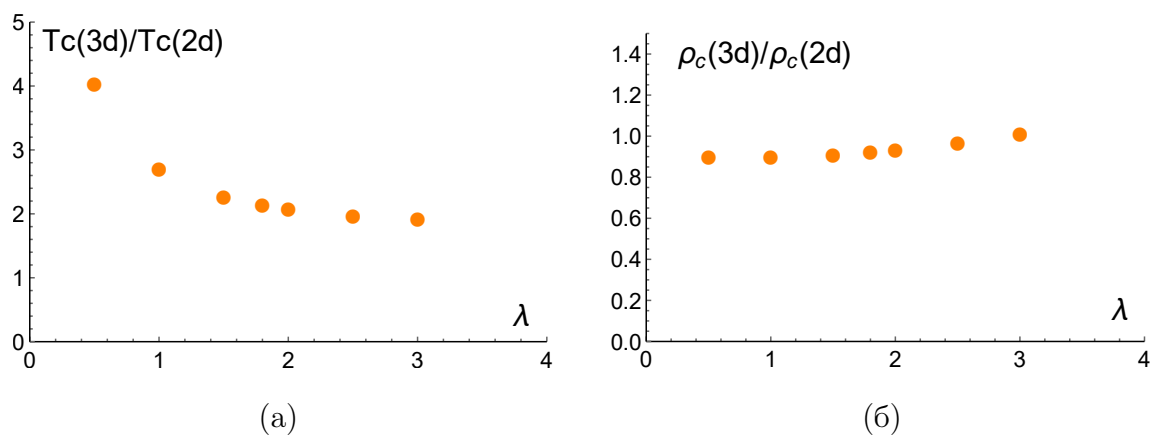


Рис. 3.13. Відношення критичних температур і густин 3D і 2D HSYAF.

тичної точки зору. Можуть бути й інші варіанти ізінгівської моделі з взаємодіями поруч із найближчими сусідами та іншою структурою решітки.

### 3.4. Висновки до розділу.

Основними висновками цього розділу є:

- Застосування проективного перетворення до розв'язку Онзагера дає можливість описати дані бінодалі двовимірного юкавівського флюїду. Прямим порівнянням бінодалей знайдено параметер проективного перетворення  $z$  для  $\lambda = 1, \lambda = 1.8, z = 0.51, z = 0.7$  відповідно.
- На основі знайдених параметрів  $z$  отримано теоретичні оцінки критичних значень температури та густини юкавівського флюїду у  $2D$  просторі, які добре ухгоджуються із даними комп'ютерних симуляцій.
- Показано, що рідинно-газовий трикутник для НСАУФ адекватно відтворюється саме з використанням Зено-елементу.
- Поведінка параметрів Зено-елементу при зменшенні радіусу дії потенціалу свідчить про втрату стабільності рідкої фази при  $\lambda \approx 8$ , що є наслідком асимптотичної поведінки  $\rho_* \rightarrow \infty$ .
- Порівняння поведінки залежності  $B_3(T_*; \lambda)$  для НСАУФ та ССАУФ дозволяє зробити висновок, що втрата стабільності відбувається для більших значень  $\lambda$  при м'якому ядрі, ніж при жорсткому. Такий ефект зумовлений пом'ягшенням жорсткого ядра, що призводить до збільшення ефективного радіусу взаємодії.
- Використання функції Майера як наближення до прямої кореляційної функції дає можливість описати залежність  $T_c(\lambda), \rho_c(\lambda)$  у рамках ГІ. Знайдені залежності добре узгоджуються з наявними даними комп'ютерних симуляцій.
- Застосування співвідношень глобального ізоморфізму дає можливість пов'язати критичні параметри об'ємного флюїду та двовимірної плівки як для юкавівської, так і для леннард-джонсівської взаємодії.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше підход глобального ізоморфізму застосовано до аналізу фазової рівноваги рідина-пара юкавівських флюїдів з використанням моделі ґраткового газу (проста кубічна ґратка).
2. Вперше встановлено, що врахування квантових ефектів бозестатистики призводить до збільшення симетрії бінодалі.
3. Запропоновано самоузгоджену процедуру для визначення параметра проєктивного перетворення  $z$  для НСАУФ, що базується на використанні функції Майєра як наближення для прямої кореляційної функції. Цей результат також отримано вперше.
4. Поведінка параметрів Зено-елементу  $\rho/\rho_* + T/T_* = 1$  вказує на можливість розглядати останній як дотичну до рідкої гілки бінодалі НСАУФ при  $T \rightarrow 0$  та дає змогу використовувати його для побудови рідинно-газового трикутника.
5. Виродження рідинно-газового трикутника, побудованого на параметрах  $T_*, \rho_*$  при  $T_* \rightarrow T_c, \rho_* \rightarrow \infty$ , свідчить, що дані умови є маркерами втрати стабільності рідкої фази і відповідно зникнення рівноваги рідина-газ. І це є характерним для кородкодуючих потенціалів.
6. Підхід глобального ізоморфізму дає можливість пов'язати критичні температуру й густину для об'ємного флюїду та його мономолекулярного шару (2D плівки).

## ПОДЯКИ

Насамкінець, хочу висловити найщирішу подяку моєму науковому керівнику, професору, д. ф.-м. н. Кулінському Володимирі Леонідовичу, численні поради та сприяння якого сприяли виконанню даної роботи, а також всім співробітникам кафедри теоретичної фізики та астрономії ОНУ імені І. І. Мечникова.

## Додаток А

### Список публікацій здобувача

Результати даної дисертаційної роботи представлено у 3-х статтях, що опубліковані у провідних фахових журналах:

1. A. M. Katts, V. L. Kulinskii, [Hard-core attractive Yukawa fluid global isomorphism with the lattice gas model](#), J. Chem. Phys. **156** (2022) 244104. [doi:10.1063/5.0092703](https://doi.org/10.1063/5.0092703).
2. A. M. Katts, V. L. Kulinskii, [Global isomorphism approach: attractive Yukawa fluid, 2D case](#), J. Mol. Liq. **388** (2023) p. 122736. [doi:10.1016/j.molliq.2023.122736](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122736).
3. A. M. Katts, V. L. Kulinskii, [The parameters of the Liquid-Gas state triangle for hard core attractive Yukawa fluids](#), J. Phys. Chem. B **127**, 39 (2023) 8468-8475. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04310>.

Додатково, результати дисертації представлено в тезах наступних наукових конференцій:

4. Katts A. M. Global isomorphism between Buckingham and Yukawa fluids and Lattice gas / A. M. Katts // 5-rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications“ July 3 – 6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. — Lviv, 2019.
5. Katts A. M. Estimate locus of critical point for hard-core potential like yukawa and bukingham with using global isomorphism approach / A. M. Katts // Advanced School in Soft Condensed Matter "Solutions in the Summer" July 5 – 9, 2021, IOP Institute of Physics Abstract booklet. — Online event 2021

6. Катц А.М. Глобальний ізоморфізм Юкавівського флюїду і ґраткового газу / А. М. Катц // 22-га Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини Листопад 24 – 25, 2022, Львів, Україна. Збірка тез — Львів, 2022.

## Додаток Б

### Апробація результатів дисертації

Результати, отримані в ході роботи над дисертацією, були представлені дисертантом як усними так і стендовими доповідями на 3-х наукових конференціях:

- 5-rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications“, Lviv (Ukraine) 2019;
- Advanced School in Soft Condensed Matter "Solution in the Summer" 5-7 July 2021
- 22-га Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів 24-25 листопада 2022;

### Список використаних джерел

- [1] Apfelbaum E., Vorob'ev V. Correspondence between the Critical and the Zeno-Line Parameters for Classical and Quantum Liquids // J. Phys. Chem. B. — 2009. — Vol. 113, no. 11. — Pp. 3521 – 3526. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp808817p>.
- [2] Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S. The predictions of the critical point parameters for Al, Cu and W found from the correspondence between the critical point and unit compressibility line (Zeno line) positions // Chem. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 467. — Pp. 318–322. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261408015790>.
- [3] Fisher I. Z. Statistical Theory of Liquids. — University of Chicago Press, 1964.
- [4] Apfelbaum E., Vorob'ev V., Martynov G. A. Regarding the Theory of the Zeno Line // J. Phys. Chem. A. — 2008. — Vol. 112. — Pp. 6042–6044.
- [5] Thermodynamic properties of short-range attractive Yukawa fluid: Simulation and theory / P. Orea, Carlos Tapia-Medina, Davide Pini, Albert Reiner // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 132, no. 11. — P. 114108. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3357352>.
- [6] Mendoub E. B. El, Wax J.-F., Jakse N. Evolution of the liquid-vapor coexistence of the hard-core Yukawa fluid as a function of the interaction range // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 132, no. 16. — P. 164503. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/132/164503/1>.
- [7] Hagen M. H. J., Frenkel D. Determination of Phase diagrams for the hard-core attractive Yukawa system // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101, no. 5. — Pp. 4093–4097. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.467526>.
- [8] van der Waals Johannes Diderik. De Constinuitet van den Gas - En



- Floeistofstoestand: Ph.D. thesis / Leiden University. — 1873.
- [9] Landau L. D., Lifshitz E. M. Statistical Physics (Part 1). — Pergamon Press, 1980.
- [10] Filippov L. P. Metody Rascheta i Prognozirovaniya Svoistv Veshchestv (Methods for Calculating and Predicting the Properties of Substances). — Moscow: Moscow State University, 1988.
- [11] Cailletet L., Mathias E. // C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. — 1887. — Vol. 104. — P. 1563.
- [12] Sanchez I. C., O’Keefe S., Xu J. F. New Zeno-Like Liquid States // The Journal of Physical Chemistry B. — 2016. — Vol. 120, no. 15. — P. 3705. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpccb.6b01364>.
- [13] Umirzakov I. H. Comment on "New Zeno-like Liquid States-// The Journal of Physical Chemistry B. — 2017. — Vol. 121, no. 18. — Pp. 4945–4945. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b01515>.
- [14] Patashinskii A. Z., Pokrovsky V. L. Fluctuation theory of critical phenomena. — Oxford: Pergamon, 1979.
- [15] Batschinski A. Abhandlungen über Zustandgleichung; Abh. I: Der Orthometrische Zustand; // Ann. Phys. — 1906. — Vol. 324. — Pp. 307–309. — URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19063240205/abstract>.
- [16] Ben-Amotz Dor, Herschbach Dudley R. Correlation of Zeno ( $Z=1$ ) Line for Supercritical Fluids with Vapor-Liquid Rectilinear Diameter // Isr. J. Chem. — 1990. — Vol. 30. — Pp. 59–68. — URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ijch.199000007/abstract>.
- [17] Apfelbaum E., Vorob’ev V., Martynov G. A. Triangle of Liquid-Gas States // J. Phys. Chem. B. — 2006. — Vol. 110. — Pp. 8474–8480. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp057327c>.
- [18] Apfelbaum E. The Calculation of Vapor-Liquid Coexistence Curve of Morse Fluid: Application to Iron // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134,

- no. 19. — P. 194506. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/134/194506/1>.
- [19] Song Yuhua, Mason E. A. The Zeno line and the radial distribution function at contact // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — Pp. 6852 – 6853. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100195a060>.
- [20] Sarkisov G. N. Approximate equations of the theory of liquids in the statistical thermodynamics of classical liquid systems // *Usp. Fiz. Nauk.* — 1999. — Vol. 169, no. 6. — Pp. 625–642. — URL: <https://ufn.ru/ru/articles/1999/6/c/>.
- [21] Kulinskii V. Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-Line and the Rectilinear Diameter // *J. Phys. Chem. B.* — 2010. — Vol. 114, no. 8. — Pp. 2852–2855. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp911897k>.
- [22] Kulinskii V. Global Isomorphism Between the Lennard-Jones Fluids and the Ising Model // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 133, no. 3. — P. 034121. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/133/034121/1>.
- [23] Bulavin L., Cheplak V., Kulinskii V. Global Isomorphism Approach: Main Results and Perspectives // *Physics of Liquid Matter: Modern Problems* / Ed. by L. Bulavin, N. Lebovka. — Springer International Publishing, 2015. — Vol. 171 of Springer Proceedings in Physics. — Pp. 53–75. — URL: [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-20875-6\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-20875-6_3).
- [24] Baxter Rodney J. *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. — New York: Dover, 2007. — December.
- [25] Apfelbaum E., Vorob'ev V. Connection between the Isobaric Thermal Expansion Coefficient with the Zeno-Line and Critical-Point Parameters for Liquids // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115, no. 33. — Pp. 10049–10053. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp204254j>.
- [26] Bulavin L., Kulinskii V. Unified Picture for the Classical Laws of Batschinski and the Rectilinear Diameter for Molecular Fluids // *J. Phys. Chem.*

- B. — 2011. — Vol. 115, no. 19. — Pp. 6061–6068. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp201872f>.
- [27] Dorlas T.C. Statistical Mechanics. Fundamentals and Model Solutions. — Institute of Physics Publishing, 1999.
- [28] Apfelbaum E., Vorob'ev V. The Line of the Unit Compressibility Factor (Zeno-Line) for Crystal States // The Journal of Physical Chemistry B. — 2020. — Vol. 124, no. 24. — Pp. 5021–5027. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c02749>.
- [29] Kulinskii V. Communication: The Application of the Global Isomorphism to the Study of Liquid-Vapor Equilibrium in Two and Three-Dimensional Lennard-Jones Fluids // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 133. — P. 131102. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3499857>.
- [30] Kulinskii V. The Critical Compressibility Factor of Fluids from the Global Isomorphism Approach // J. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 139. — P. 184119. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4829837>.
- [31] Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. — 1953.
- [32] de Cloizaux J., Jannink G. Polymers in Solution. Their modelling and Structure. — Claredon Oxford Press, 1990. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/2/1/001>.
- [33] Sanchez I. C. A universal coexistence curve for polymer solutions // Journal of Applied Physics. — 1985. — Vol. 58, no. 8. — Pp. 2871–2874. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.335859>.
- [34] Xia K.-Q., An X.-Q., Shen W.-G. Measured coexistence curves of phase-separated polymer solutions // The Journal of Chemical Physics. — 1996. — Vol. 105, no. 14. — Pp. 6018–6025. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.472437>.
- [35] Widom B., Stillinger F. H. Critical-Point Thermodynamics of Fluids without Hole-Particle Symmetry // J. Chem. Phys. — 1973. — Vol. 58, no. 2. — Pp. 616–625. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/58/616/1>.

- [36] Bulavin L., Kulinskii V. Generalized Principle of Corresponding States and the Scale Invariant Mean-Field Approach // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 133, no. 13. — P. 134101. — URL: <http://link.aip.org/link/JCPA6/v133/i13/p134101/s1>.
- [37] Kulinskii V. The Vliegthart–Lekkerkerker Relation: The Case of the Mie-Fluids // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134, no. 14. — P. 144111. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/134/144111/1>.
- [38] Hansen Jean-Pierre, McDonald I. R. Theory of Simple Liquids, Third Edition. — Academic Press, 2006. — P. 428.
- [39] Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. — NY: Interscience Publishers, 1957. — P. 448.
- [40] Balescu R. Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Physics. — New York: John Wiley & Sons, 1975. — P. 756.
- [41] Katts A. M., Kulinskii V. L. Hard-core attractive Yukawa fluid global isomorphism with the lattice gas model // J. Chem. Phys. — 2022. — Vol. 156. — P. 244104. — URL: <https://doi.org/10.1063/5.0092703>.
- [42] Dusty plasmas / V. E. Fortov, A. G. Khrapak, S. A. Khrapak et al. // Usp. Fiz. Nauk. — 2004. — Vol. 174, no. 5. — Pp. 495–544. — URL: <https://ufn.ru/ru/articles/2004/5/b/>.
- [43] Pellicane G., Costa D., Caccamo C. Theory and simulation of short-range models of globular protein solutions // J. Phys.: Condens. Matter. — 2004. — Vol. 16. — Pp. S4923–S4936.
- [44] Paricaud P. A general perturbation approach for equation of state development: Applications to simple fluids, ab initio Potentials, and fullerenes // J. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 124, no. 15. — P. 154505. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/124/154505/1>.
- [45] Orea P. Phase diagrams of model C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes from short-range attractive Potentials // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 130, no. 10. — P. 104703. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/130/104703/1>.

- [46] Duda Y., Romero-Martínez A., Orea P. Phase Diagram and Surface Tension of the Hard-Core Attractive Yukawa Model of Variable Range: Monte Carlo Simulations // *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 126, no. 22. — P. 224510. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.2743623>.
- [47] Dijkstra M. Phase behavior of hard spheres with a short-range Yukawa attraction // *Phys. Rev E.* — 2002. — Vol. 66. — P. 021402. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.021402>.
- [48] Orea P., Duda Y. On the Corresponding States Law of the Yukawa Fluid // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 128, no. 13. — P. 134508. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2883694>.
- [49] Apfelbaum E., Vorob'ev V. The Confirmation of the Critical Point-Zero-Line Similarity Set from the Numerical Modeling Data for Different Interatomic Potentials // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 130, no. 21. — P. 214111. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3151982>.
- [50] Apfelbaum E., Vorob'ev V., Martynov G. A. Virial Expansion Providing of the Linearity for a Unit Compressibility Factor // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — Vol. 108, no. 47. — Pp. 10381–10385. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp046417z>.
- [51] Apfelbaum E., Vorob'ev V. Correspondence between Thermodynamics of Lattice Models and Real Substances at the Liquid-Gas Domain of the Phase Diagram // *J. Phys. Chem. B.* — 2010. — Vol. 114, no. 30. — Pp. 9820–9826. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp1022899>.
- [52] Wei Qi, Herschbach Dudley R. Isomorphism in Fluid Phase Diagrams: Kulinskii Transformations Related to the Acentric Factor // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — Vol. 117, no. 43. — Pp. 22438–22444. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp403307g>.
- [53] Vorob'ev V.S. How to turn real substance liquid-gas coexistence curve in binodal of lattice gas // *Chem Phys Lett.* — 2014. — Vol. 605-606,

- no. 0. — Pp. 47–50. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261414003790>.
- [54] Liquid-vapour transition of the long range Yukawa fluid / J.M. Caillol, F. Verso, E. Scholl-Paschinger, J.J Weis // Mol. Phys. — 2007. — Vol. 105. — P. 1813. — URL: <https://doi.org/10.1080/00268970701420524>.
- [55] Talapov A. L., Blote H. W. J. The Magnetization of the 3D Ising Model // J. Phys. A: Math. Gen. — 1996. — Vol. 29, no. 17. — Pp. 5727–5733. — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/29/17/042>.
- [56] Liu Andrea J., Fisher Michael E. The Three-Dimensional Ising Model Revisited Numerically // Physica A. — 1989. — Vol. 156, no. 1. — Pp. 35–76. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037843718990109X>.
- [57] Kubo R. Statistical mechanics. — NY: Interscience Publishers, 1965.
- [58] Mayer Joseph Edward, Mayer Maria Goepfert. Statistical mechanics. — John Wiley & Sons New York, 1940. — Vol. 28.
- [59] Naresh D. J., Singh J. K. Virial coefficients of hard-core attractive Yukawa fluids // Fluid Phase Equilibr. — 2009. — Vol. 285. — Pp. 36–43. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2009.06.019>.
- [60] Крокстон К. Физика жидкого состояния. — Мир, 1978.
- [61] Onsager Lars. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition // Phys. Rev. — 1944. — Vol. 65, no. 3-4. — Pp. 117–149. — URL: <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.65.117>.
- [62] Mendez-Maldonado G.A., Gonzalez-Melchor M., Alejandro J. Phase equilibria and interfacial properties of two-dimensional Yukawa fluids // Condens. Matter Phys. — 2012. — Vol. 15. — Pp. 1–8.
- [63] Reddy M.R., O’Shea S.F. The equation of state of the two-dimensional Lennard-Jones fluid // Canadian Journal of Physics. — 1986. — Vol. 64. — Pp. 677–684.

- [64] Trejos V. M., Santos A., Gámez F. Vapor-liquid equilibrium and equation of state of two-dimensional fluids from a discrete perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*. — 2018. — 05. — Vol. 148, no. 19. — P. 194505. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5029375>.
- [65] Camp P. J. Phase diagrams of hard spheres with algebraic attractive interactions // *Phys. Rev. E*. — 2003. — Vol. 67. — P. 011503. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.67.011503>.
- [66] Spin dynamics and critical fluctuations in a two-dimensional random antiferromagnet / J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, G. Shirane // *Phys. Rev. B*. — 1975. — Dec. — Vol. 12. — Pp. 4963–4979. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.4963>.
- [67] Thomy A., Duval X., Regnier J. Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids // *Surface Science Reports*. — 1981. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 1–38. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167572981900042>.
- [68] Phase separation in confined systems / L. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak // *Rep. Prog. Phys.* — 1999. — Vol. 62. — Pp. 1573–1659.
- [69] Abraham Farid F. The Phases of Two-Dimensional Matter, Their Transitions, and Solid-State Stability: A Perspective via Computer Simulation of Simple Atomic Systems // *Phys. Rep.* — 1981. — Vol. 80, no. 5. — Pp. 340–374. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157381900995>.
- [70] Halsey G. D. Jr. Gas Adsorption near the Bulk Critical Temperature // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — 07. — Vol. 36, no. 6. — Pp. 1688–1688. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1732799>.
- [71] Larher Y., Gilquin B. Critical temperatures of two-dimensional condensation in the first adlayer of noble gases on the cleavage face of graphite //

- Physical Review A. — 1979. — Vol. 20. — Pp. 1599–1602.
- [72] On the description of argon adsorption on graphite for temperatures below the 2D-critical temperature / Q. Loi, H. Xu, D. Do, D. Nicholson // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2021. — Vol. 622. — P. 126690.
- [73] Jura G., Criddle D. Phase Transitions of Argon Adsorbed on Graphite. // J. Phys. Chem. — 1951. — Vol. 55, no. 2. — Pp. 163–172. — URL: <https://doi.org/10.1021/j150485a001>.
- [74] Migone A. D., Li Z. R., Chan M. H. W. Melting Transition of Submonolayer Ar Adsorbed on Graphite // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Aug. — Vol. 53. — Pp. 810–813. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.810>.
- [75] Jiang Shaoyi, Gubbins Keith E. Vapour-Liquid Equilibria in Two-Dimensional Lennard-Jones Fluids: Unperturbed and Substrate-Mediated Films // Mol. Phys. — 1995. — Vol. 86, no. 4. — Pp. 599–612. — URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00268979500102221>.
- [76] Critical point estimation of the Lennard-Jones pure fluid and binary mixtures / Javier Pérez-Pellitero, Philippe Ungerer, Gerassimos Orkoulas, Allan D. Mackie // J. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 125, no. 5. — P. 054515. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/125/054515/1>.
- [77] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69 / Ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard. — Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2004. — P. 20899. — URL: <http://webbook.nist.gov>.
- [78] Kim H. K., Zhang Q. M., Chan M. H. W. Thermodynamic study of monolayer methane on graphite // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 34. — Pp. 4699–4709. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.4699>.
- [79] Patrykiewicz A. On the phase behavior of mixed Ar-Xe submonolayer films



on graphite // Condensed Matter Physics. — 2012. — Vol. 15. — Pp. 1–16.