

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

МАСЛЕЧКО АНАСТАСІЯ МИКОЛАЇВНА

УДК 53.01, 532.6, 536.4, 538.9, 539.6

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ МОЛЕКУЛЯРНИХ РІДИН У
РАМКАХ ПІДХОДУ ГЛОБАЛЬНОГО ІЗОМОРФІЗМУ**

01.04.02 — 104 – фізика та астрономія

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук
(доктора філософії)

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

_____ А.М. Маслечко

Науковий керівник:

Кулінський Володимир Леонідович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Одеса — 2025

АНОТАЦІЯ

Маслечко А.М. Поверхневий натяг молекулярних рідин у рамках підходу глобального ізоморфізму.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії 104 – фізика та астрономія. Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України, Одеса, 2025.

Дисертаційна робота присвячена спробі аналітично просто визначити температурну залежність поверхневого натягу на межі «рідина – пар» за допомогою підходу ізоморфізму з ґратковим газом. Поверхневий натяг є найбільш яскравою властивістю рідини внаслідок просторової неоднорідності межі розділу фаз. Теоретичний опис такої ситуації є значно складнішим ще й через відсутність просторової симетрії. Підхід глобального ізоморфізму раніше був запропонований Кулінським для опису об'ємних характеристик фаз, зокрема, ним була відтворена бінодаль у координатах (ρ, T) для широкої множини речовин, а також модельного флюїду з потенціалом взаємодії Леннарда-Джонса. Перевірка валідності і взагалі меж застосування перетворень глобального ізоморфізму до поверхневого натягу є однією із основних задач цієї роботи. Ця задача розв'язується з використанням даних як для модельних так і для реальних флюїдів.

Пропонується використовувати термін «глобальних ізоморфізм», щоб підкреслити відмінність від відомого критичного ізоморфізму. Основною метою підходу є встановлення значень термодинамічних величин на всьому інтервалі температур співіснування рідинної і газоподібної фази, де існує і поверхневий натяг на межі рідина-пар. Також можна встановити ту множину речовин, для яких перетворення будуть мати універсальний характер, а отже і глобальний. Взагалі результати для поверхневого натягу є часто також індикатором адекватності рівняння стану, тому власне аналіз положень глобального ізоморфізму на прикладі поверхневого натягу може наблизити нас до нового рівняння стану.

Відомий принцип відповідних станів (ПВС) ван дер Ваальса, вдосконалений у свій час Гуггенгеймом, відіграє важливу роль у формулюванні основних положень ізоморфізму з ґратковими моделями. Це насамперед експериментальний закон («майже») прямолінійного діаметру та існування зено-елемента, дотичної до бінодалі у координатах (ρ, T) прямої, що визначає одиничний фактор об'ємної стисливості. Дуже наочно ці емпіричні закономірності поєднуються у вигляді концепції трикутника рідинно-газового стану, розглянутого Апфельбаумом.

Модель Ізінга вперше знаходить свою корисність при опису фазового переходу для намагніченості, точний розв'язок Онсагера у двовимірному випадку дає в нашому випадку при описі системи «рідина - пар» отримати температурну залежність коефіцієнта поверхневого натягу в двовимірному просторі.

В даній роботі спочатку наведені методи кількісного опису поверхневого натягу та проблеми з цим пов'язані. Окрім експериментальних підходів наводиться еволюція уявлень про правильний опис коефіцієнта поверхневого натягу, який пізніше, ніж подібний йому тиск, отримав опис через міжмолекулярну взаємодію. За історичну точку відліку береться підхід Лапласа та теорія ван дер Ваальса, а точка розгалуження з методами сьогодення для нашої теорії лежить у підході Кірквуда-Бафа та Тріценберга-Цванціга. Сучасні методи багато в чому покладаються на машинну потужність, тобто фактично зводяться до різноманітних наближень для чисельного обчислення коефіцієнта поверхневого натягу зі складних інтегральних та диференціальних рівнянь. Ми ж будемо використовувати ізоморфізм з ґратковим газом. Відповідно задача полягає в тому, щоб визначити аналітичний вираз для коефіцієнта поверхневого натягу ґраткового газу, його керуючі параметри та застосувати перетворення ГІ для них.

Для аргументації вибраної методики спочатку демонструються принципи топологічної ізоморфності фазових діаграм для ізоморфної кубічної

граткової моделі та реальних флюїдів. Замість традиційних у ПВС відношень до критичних параметрів температури і густини з'являються відповідно *характерні* температура і густина та параметр z , який залежить від типу системи і зокрема від розмірності простору. Характерні температура і густина визначають лінійний зено-елемент. Було розглянуто деякі результати для об'ємних властивостей, щоб розширити теоретичні перетворення на коефіцієнт поверхневого натягу. Загальний вигляд статистичної суми граткового газу, а саме властивість відокремленості її поверхневої складової від об'ємної, дозволив зробити сміливу заяву про рівність поверхневих натягів при збігу просторового масштабу. Причиною для використання ізоморфної моделі Ізінга є те, що вид функції Гамільтона граткової моделі у притягувальній складовій повертає взаємодію обернено пропорційну шостому степеню відстані, як і для потенціалу жорстких сфер або популярного для опису речовин потенціалу Леннарда-Джонса.

Задачу про обчислення поверхневого натягу таким чином розглянуто не лише у тривимірному просторі, але і у двовимірному, адже там відомий точний розв'язок Онзагера. Для флюїдів практичне застосування таких систем знайдено в рамках, наприклад, вивчення термодинамічних властивостей моношару метану на графітовій підкладці. Передбачена знерозмірена теоретична критична температура для флюїду дорівнює 0.5 дозволила порівняти дані відомих комп'ютерних симуляцій для флюїду Леннарда-Джонса, в результаті отримано узгодження теорії і результатів машинних обчислень. Проаналізовано критичні амплітуди поверхневого натягу і густини, а також кореляційні довжини в моделі Ізінга та флюїду Леннарда-Джонса.

Аналітичний вираз для поверхневого натягу у 2D, що базується на розв'язку Онзагера, в подальшому використовується як основа для побудови обчислювальної формули у тривимірному просторі, де для 3D флюїду запропонована модифікація підходу Вудбарі (J. Chem. Phys. **1972** 57, 847).

Для модифікації використовується формула Тріценберга–Цванціга, яка, як відомо, еквівалентна виразу Кірквуда–Бафа. Як наслідок, це дозволило відтворити правильну критичну асимптотику. Це призвело до появи просторового параметру з розмірністю довжини, названого «ефективною» товщиною, для якого також вказана необхідна асимптотика, що відповідає асимптотиці кореляційної довжини. Запропоновано фізичний зміст вказаного просторового розміру системи, для цього приведено незалежні міркування для ґраткового газу, а також для флюїду. Застосування співвідношення Орнштейна–Церніке привело до оцінки ефективної ширини, у ролі якої далі виступатиме кореляційна довжина. Вищезгадане співвідношення також дозволило вивести нижню оцінку для температури потрійної точки, що обмежує границі застосування методу глобального ізоморфізму знизу. Необхідність пошуку потрійної точки полягає у тому, щоб перетворення ізоморфізму залишалися адекватними, хоча за замовчуванням ґратковий раз не має твердої фази. Розроблений метод для обчислення ширини поверхні не залежить від довільності правила “ $p/(1-p)$ “, де, наприклад, у правилі “10/90“ шириною міжфазної поверхні вважають відстань на профілі густини між точками, що відповідають області між густинами $(100 + 10)\%$ від газоподібної та $(100 - 10)\%$ від рідинної. Для наочності порівняння з результатами для ширин профілів густин також приводяться.

Запропонований алгоритм знаходження для ефективної ширини через знерозмірену кореляційну довжину ґраткового газу та застосування перетворень ізоморфізму перевірено у двовимірному і тривимірному випадках. Це призвело до появи масштабного коефіцієнту апроксимації між кореляційними довжинами флюїду та ґраткового газу. У тривимірному просторі для флюїду Леннарда-Джонса введено єдиний параметр масштабування a , для узгодження з виведеною критичною амплітудою поверхневого натягу. В результаті ефективна амплітуда змінюється на всьому проміжку доступних температур не більше ніж на 10%. У теперішній теорії значення па-

раметра апроксимації залежить від густини, і визначається наближенням, яке використовується для обчислення власного вектора Вудбарі. Насправді цей коефіцієнт є єдиним відповідним параметром теорії, який має чіткий фізичний зміст і може бути зафіксований за допомогою універсального співвідношення Фіска–Відома.

Таким чином показано, що перетворення глобального ізоморфізму у випадку двовимірного і тривимірного флюїду Леннарда-Джонса, узгоджуються з експериментальними даними, потрібна лише відповідна зміна параметрів до характерної температури і густини і z , щоб отримати поверхневий натяг без будь-яких додаткових параметрів підгонки. Перевірка співвідношень для модельних систем відбувалася на наявних результатах комп'ютерних моделювань Hunter, Huili, Garrido, Najafi, Santra, Satinath, Werth, Zeng, Mederos та інші.

Для простих флюїдів, таких як флюїди типу аргону, спирти, вода, з бази даних NIST проведено порівняння температурних залежностей для коефіцієнта поверхневого натягу з теоретичними здобутками. Проведено також перевірку оцінки для потрійної точки. На основі цих даних введено збірне поняття «ізінгівських флюїдів», на які розповсюджуються можливість обчислення термодинамічних характеристик через ізоморфізм з гратковим газом. Дані розрахунків представлені графічно і у вигляді таблиць, що підтверджують аргументацію щодо інтервалу температур. Помічено, що для речовин з невиконаними законом прямолінійного діаметра або помітною несиметричною просторовою симетрією, опис за допомогою ізоморфної кубічної ґратки перестає бути адекватним. Вей показав, що введення ацентричного фактора Пітцера може покращити результат.

Ключові слова: поверхневий натяг, вода, спирти, рідинний стан, температура, потрійна точка, критична точка, аргон, термодинамічні параметри, крапля, випаровування, ґратковий газ, Леннард-Джонс, крива співіснування, універсальність

ABSTRACT

***Maslechko A.M.* Surface tension of molecular fluids using global isomorphism approach. – Manuscript.**

Thesis for the Doctor of Philosophy degree 104 – physics and astronomy – Odessa I. I. Mechnikov National University, Odessa, 2025.

The dissertation work is devoted to an attempt to analytically determine the temperature dependence of the surface tension at the "liquid – vapor" interface using the isomorphism approach with a lattice gas. Surface tension is the most striking property of a liquid because of the spatial heterogeneity of the phase interface. The theoretical description of such a situation is also much more complicated because of the lack of spatial symmetry. The global isomorphism (GI) approach was previously proposed by Kulinsky to describe the volumetric characteristics of phases; in particular, it reproduced the binodal in the coordinates (ρ, T) for a wide set of substances, as well as a model fluid with the Lennard-Jones interaction potential. Verification of the validity and, in general, the limits of application of global isomorphism transformations to surface tension is one of the main tasks of this work. This task is solved using data for both model and real fluids.

It is proposed to use the term "global isomorphism" to emphasize the difference from the known critical isomorphism. The main goal of the approach is to establish the values of thermodynamic quantities over the entire temperature range of coexistence of the liquid and gaseous phases, where there is also surface tension at the liquid-vapor interface. It is also possible to establish the set of substances for which the transformations will be universal in nature, and therefore global. In general, the results for surface tension are often also an indicator of the adequacy of the equation of state, so the analysis of the provisions of global isomorphism on the example of surface tension can bring us closer to a new equation of state.

The well-known principle of corresponding states (PCS) of van der Waals,

improved in his time by Guggenheim, plays an important role in the formulation of the basic principles of isomorphism with lattice models. This is primarily the experimental law of ("almost") rectilinear diameter and the existence of a zero-element, tangent to the binodality in the coordinates (ρ, T) line, which determines the unit factor of volumetric compressibility. These empirical laws are very clearly combined in the form of the concept of the triangle of the liquid-gas state, considered by Apfelbaum.

The Ising model first finds its usefulness in describing the phase transition for magnetization, the exact solution of Onsager in the two-dimensional case allows us to obtain the temperature dependence of the surface tension coefficient for two-dimensional space in our case when describing the system "liquid - vapor".

In this work, we first present methods for quantitatively describing surface tension and the problems associated with it. In addition to experimental approaches, we present the evolution of ideas about the correct description of the surface tension coefficient through intermolecular interactions, which was described later than the similar to it parameter – the pressure. The historical starting point is taken as the Laplace approach and the van der Waals theory, and the branching point with the present-day methods for our theory lies in the Kirkwood-Buff and Trizenberg-Zwanzig approaches. Modern methods rely heavily on machine power, that is, they actually reduce to various approximations for the numerical calculation of the surface tension coefficient from complex integral and differential equations. We will use isomorphism with a lattice gas. Accordingly, the task is to determine the analytical expression for the surface tension coefficient of a lattice gas, its control parameters, and apply the GI transformations for them.

To justify the chosen method, the principles of topological isomorphism of phase diagrams for the isomorphic cubic lattice model and real fluids are first demonstrated. Instead of the traditional PCS relations T/T_c , ρ/ρ_c , re-

spectively T/T_* , ρ/ρ_* , and the parameter z appear, which depends on the type of system and in particular on the dimensionality of space. The points $(T_*, 0)$ and $(0, \rho_*)$ define a linear Zeno element. Some results for bulk properties were considered in order to extend the theoretical transformations to the surface tension coefficient. The general form of the statistical sum of a lattice gas, namely the property of the separation of its surface component from the bulk component, allowed us to make a bold statement about the equality of surface tensions when the spatial scale coincides: $\sigma_{fl}(T) = \sigma_{latt}(\hat{L}_{GI}^{-1}(T))$, where \hat{L}_{GI} is the GI transformation. The reason for using the isomorphic Ising model is that the form of the Hamiltonian function of the lattice model in the attractive component returns an interaction proportional to r^{-6} , as for the hard sphere potential or the Lennard-Jones potential popular for describing substances.

The problem of calculating surface tension is thus considered not only in three-dimensional space, but also in two-dimensional space, since the exact Onsager solution is known there. For fluids, practical applications of such systems have been found in the framework of, for example, the study of the thermodynamic properties of a methane monolayer on a graphite substrate. The predicted theoretical critical temperature for the fluid $T_c = 0.5$ allowed us to compare the data of known computer simulations for the Lennard-Jones fluid, as a result, the theory and the results of computer calculations were consistent. The critical amplitudes of surface tension and density, as well as the correlation lengths in the Ising model and the Lennard-Jones fluid, were analyzed.

The analytical expression for surface tension in 2D, based on the Onsager solution, is further used as the basis for constructing a computational formula in three-dimensional space, where a modification of the Woodbury approach is proposed for 3D fluid (J. Chem. Phys. **1972** 57, 847). The modification uses the Trizenberg–Zwanzig formula, which is known to be equivalent to

the Kirkwood–Buff expression. As a result, this allowed us to reproduce the correct critical asymptotics $\sigma \propto |\tau|^{2\beta+\nu(1-\eta)}$. This led to the appearance of a spatial parameter with the dimension of length ξ_{eff} , called the “effective” thickness, for which the necessary asymptotics $\xi_{eff} \propto |\tau|^{-\nu}$ is also specified. The physical meaning of the specified spatial size of the system is proposed, for this purpose independent considerations are given for a lattice gas, as well as for a fluid. The application of the Ornstein-Zernike relation led to the estimate of ξ_{eff} , in the role of which the correlation length will play in the future. The above-mentioned relation also allowed us to derive a lower bound for the triple point temperature, which limits the application of the global isomorphism method from below. The need to find the triple point is that the isomorphism transformations remain adequate, although by default the lattice does not have a solid phase. The developed method for calculating the surface width does not depend on the arbitrariness of the “p/(1-p)” rule, where, for example, in “10/90” the width of the interfacial surface is considered to be the distance on the density profile between the points corresponding to the region between the densities $\rho_{gas} + 10\%\Delta\rho$ and $\rho_{gas} + 90\%\Delta\rho \equiv \rho_{liq} - 10\%\Delta\rho$ at $p = 10\%$. For clarity, comparisons with the results for the widths of the density profiles are also given.

The proposed algorithm for finding ξ_{eff} through the dimensionless correlation length of the lattice gas and the application of isomorphism transformations is tested in two-dimensional and three-dimensional cases. This led to the appearance of a scaling approximation factor a_Δ between the correlation lengths of the fluid and the lattice gas. In the three-dimensional space for the Lennard-Jones fluid, a single scaling parameter a is introduced, to agree with the derived critical amplitude of the surface tension. As a result, the effective amplitude changes over the entire range of available temperatures by no more than 10%. In the current theory, the value of a depends on the density and is determined by the approximation used to calculate the Wood-

bury eigenvector. In fact, this factor is the only relevant parameter of the theory that has a clear physical meaning and can be fixed using the universal Fisk-Widoma relation.

Thus, it is shown that the global isomorphism transformations in the case of two-dimensional and three-dimensional Lennard-Jones fluids are consistent with experimental data, requiring only a corresponding change in the parameters T_* , ρ_* and z to obtain the surface tension without any additional fitting parameters. The verification of the relations for the model systems was carried out on the available results of computer simulations by Hunter, Huili, Garrido, Najafi, Santra, Satinath, Werth, Zeng, Mederos and others.

For simple fluids from the NIST database, the temperature dependences of the surface tension coefficient were compared with theoretical results. The estimate for the triple point was also checked. Based on these data, the collective concept of “Ising fluids“ was introduced, to which the possibility of calculating thermodynamic characteristics through isomorphism with a lattice gas is extended. The calculation data are presented graphically and in the form of tables, confirming the argumentation regarding the temperature interval. It is noted that for substances with an unfulfilled rectilinear diameter law or a noticeable asymmetric spatial symmetry, the description using an isomorphic cubic lattice ceases to be adequate. Wei showed that the introduction of the acentric Pitzer factor can improve the result.

Keywords: surface tension, water, alcohol, liquid state, temperature, triple point, critical point, argon, thermodynamic parameters, drops, condensation, evaporation, lattice gas, Lennard-Jones, coexistence curve, universality.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації в наукових журналах:

1. V. L. Kulinskii and **A. M. Maslechko**, Surface Tension of the Liquid-Vapor Interface of the Lennard-Jones Fluids from the Ising Model, J. Phys. Chem. C **120** (2016) pp. 8790–8803. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02083>.
 2. **A. M. Maslechko**, K. Glavatskiy and V. L. Kulinskii, Surface tension of molecular liquids: Lattice gas approach, J. Mol. Liq. **235** (2017) pp. 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.103>.
- Відпр. L. A. Bulavin, V. L. Kulinskii, A. M. Katts and **A. M. Maslechko**, Liquid-gas state regularities as a manifestation of global isomorphism with the Ising model, Cond. Mat. Phys., (2025).

Тези доповідей на наукових конференціях:

3. Maslechko A. M. The application of the global isomorphism to the surface tension of the liquid-vapor interface of the Lennard-Jones fluids / Maslechko A. M. and Kulinskii V. L.// 7-th International Workshop and Summer School on Nonequilibrium Thermodynamics, July 5–10, 2015, Hilvarenbeek, Netherlands. Book of abstracts. — Hilvarenbeek, 2015.
4. Maslechko A. M. The application of the global isomorphism to the surface tension of the liquid-vapor interface in the Lennard-Jones fluids / Maslechko A. M. and Kulinskii V. L.// MOLSIM: Understanding Molecular Simulation – Winter school at Amsterdam Center for Multiscale Modeling. January 4–15, 2016, Amsterdam (Netherlands) poster presentation. — Amsterdam, 2016.

5. Maslechko A. M. Global isomorphism: from bulk to surface / Maslechko A. M. and Kulinskii V. L. // 8-th International Conference “Physics of Liquid Matter. Modern Problems“, May 18–22, 2018, Kyiv, Ukraine.
Book of abstracts. — Kyiv, 2018.
 6. А. Маслечко Застосування моделі ґраткового газу до поверхневого натягу молекулярних рідин / А. Маслечко // 22-га Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 24–25 листопада, 2022, Львів. Збірник тез. — Львів, 2022.
 7. Maslechko A. Application of the lattice gas model to the surface tension of molecular fluids / A. Maslechko // HEUREKA: International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, May 16-18, 2023, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. — Lviv, 2023.
- Відпр. Maslechko A. Global isomorphism with Ising model for the properties of liquid-gas surface / A. Maslechko // 10-th International Workshop on Nonequilibrium Thermodynamics, June 08–11, 2025, Syros, Greece.

ЗМІСТ

Анотація	2
Abstract	7
Перелік умовних скорочень та основних позначень	16
Вступ	18
Розділ 1. Існуючі методи визначення коефіцієнта поверхне-	
вого натягу	27
1.1. Експериментальні дослідження поверхневого натягу	27
1.2. Модель Лапласа для коефіцієнта поверхневого натягу	30
1.3. Визначення коефіцієнту поверхневого натягу з міркувань термодинаміки	33
1.4. Квазітермодинамічний підхід та градієнтна апроксимація	35
1.5. Застосування методів статистичної фізики	36
1.6. Наближені методи обчислення поверхневого натягу	39
1.7. Висновки до розділу 1	41
Розділ 2. Обґрунтування методики обчислення коефіцієнта	
поверхневого натягу через ізоморфізм з ґратковим	
газом	43
2.1. Зв'язок між ґратковим газом та флюїдом	43
2.2. Емпіричні співвідношення для флюїдів	45
2.3. Основні положення ізоморфізму моделі Ізінга з молекуляр-	
ним флюїдом	47
2.4. Зв'язок між моделлю ґраткового газу та флюїдом з Леннард-	
Джонсонівською взаємодією	49

2.5. Ізоморфізм флюїду та ґраткового газу для об'ємних властивостей	51
2.6. Висновки до розділу 2	53
Розділ 3. Обчислення термодинамічних властивостей модельного флюїду Леннарда-Джонса	54
3.1. Зв'язок поверхневих властивостей	54
3.2. Двовимірний випадок	57
3.3. Порівняння теорії з даними для двовимірних систем	59
3.4. Співвідношення між критичними амплітудами деяких величин ґраткового газу та флюїду Леннарда-Джонса	64
3.5. Аналіз парахор	67
3.6. Пряме зіставлення з тривимірними флюїдами	68
3.7. Висновки до розділу 3	75
Розділ 4. Застосування глобального ізоморфізму до поверхневого натягу реальних флюїдів	77
4.1. Модифікований вираз Вудбарі	77
4.2. Визначення ширини міжфазної поверхні флюїду	80
4.3. Ефективна ширина у випадку ґраткового газу	84
4.4. Поверхневий натяг флюїду Леннарда-Джонса	89
4.5. Застосування глобального ізоморфізму до реальних флюїдів	92
4.6. Висновки до розділу 4	106
Висновки	108
Подяки	110
Список використаних джерел	111
Додаток А. Список публікацій здобувача	125
Додаток Б. Апробація результатів дисертації	127

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГІ (Global Isomorphism) – глобальний ізоморфізм

Л-Дж (LJ=Lennard-Jones) – Леннард-Джонс

ПВС (PCS=Principal of Corresponding States) – принцип відповідних станів

$\beta = 1/k_B T$ (інколи покладено $k_B = 1$)

β – критичний показник густини та магнетизації

C_2 – просторова парна кореляційна функція

СР (Critical Point) – критична точка

d – діаметр бінодалі; діаметр молекули

D – розмірність простору

η – критичний показник кореляційної функції

ε – глибина енергетичної ями для потенціалу Леннарда-Джонса

fl, fluid – флюїд, збірний термін для позначення стану «рідина + її пар»

gas, var – газоподібний стан

h – зовнішнє магнітне поле (для опису фазового переходу магнетика)

H_2, G_2 – просторова пряма кореляційна функція

J – константа взаємодії моделі Ізінга

k_B, k – константа Больцмана

latt, LG (Lattice Gas) – гратковий газ

liquid, liq – рідинний стан

ν – критичний показник кореляційної довжини

m – магнетизація у 2D просторі

M – магнетизація у 3D просторі; молярна маса речовини

σ – коефіцієнт поверхневого натягу

$s^{(0)}$ – критична амплітуда для коефіцієнта поверхневого натягу

SC (Simple Cube) – проста кубічна модель.

t, \tilde{t} – температура, або приведена через критичне значення температура моделі граткового газу

T – температура для моделі флюїду (рідини та газу)

T_*, ρ_* – важливі коефіцієнти для нормування температур і густин флюїду в перетвореннях ГІ

$T_r = \text{triple}$ – потрійна точка

ξ – кореляційна довжина, те ж саме що радіус кореляції, ін. словами параметр розмірності довжини, що відповідає за експоненціальне зменшення просторової парної кореляційної функції

ξ_{eff} – ефективна товщина міжфазного шару на межі «рідина – пара»

x – молярна частина зайнятих у гратці місць, аналог «густини» для моделі граткового газу

vdW – ван дер Ваальс, Йоханнес Дидерик

z – масштабувальний коефіцієнт перетворень ГІ

Z – фактор стисливості речовини; статистична сума

ВСТУП

Поверхневий натяг реальних флюїдів може бути обчислений теоретично без необхідності розв'язування інтегральних рівнянь зі складним потенціалом взаємодії окремо для кожної речовини. Підхід глобального ізоморфізму між ґратковими моделями і флюїдам Леннарда-Джонса дозволяє визначити дану фізичну величину. Поряд з поверхневим натягом вводиться ефективна товщина поверхні, що характеризує фазовий перехід.

Актуальність теми. Поверхневий натяг є тією термодинамічною характеристикою, для якої аналітичний розгляд часто є досить складним, і дуже часто неможливим внаслідок просторової неоднорідності межі розділу фаз і через відсутність просторової симетрії. Досі в цілому ряді досліджень для кожної окремої речовини використовуються наближення для функцій розподілу або вигляду кореляційних функцій для аналітичного опису поверхневого натягу. Немало результатів отримано з числового аналізу профілів густини перехідного процесу, які супроводжуються очевидними складнощами у ході інтерпретації експериментальних даних, що пов'язано, наприклад, з урізанням потенціалів взаємодії або іншими різноманітними припущеннями. Самі речовини розглядаються незалежно одна від одної, спільні властивості визначаючи лише в межах принципу відповідних станів ван дер Ваальса.

Підхід ізоморфізму між ізоморфною кубічною ґратковою моделлю та флюїдом Леннарда-Джонса відкриває можливості для значного спрощення аналітичних розрахунків. Це в свою чергу дозволяє повернутися до уявних експериментів, тобто до відкриттів нових сполук у галузях, де поверхневі явища мають велике значення, адже так і суміші речовин можуть бути обчислені аналітично.

Ще однією мотивацією до застосування ізоморфізму з ґратковим газом є спроба розширити клас речовин, підпорядкованих емпіричним спостереженням, що досі не пояснені, та визначити параметри знерозмірювання для систем флюїдів. До речі, ізоморфізм з ґратковим газом дозволяє не тільки узагальнити різноманітні речовини за їх термодинамічними величинами, але і по-новому подивитися на принцип ван дер Ваальса, сформований більше століття тому, про відсутність принципової відмінності між рідинним та газоподібним станами конкретної речовини, та надати йому більш надійного числового формулювання.

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

Роботу було розпочато на кафедрі теоретичної фізики та астрономії і в науково-дослідній лабораторії теоретичної та молекулярної фізики (НДЛ 14) Одеського національного університету імені І. І. Мечникова до її реорганізації у 2022 році та продовжено на кафедрі фізики та астрономії. Вона є складовою частиною досліджень за держбюджетними темами:

«Моделювання неупорядкованих гетерогенних та флуктуаційно неоднорідних систем та діагностика їх електричних та оптичних характеристик»
№ держ. реєстрації 0120U104105;

«Теплофізичні та хімічні процеси в багатокомпонентних та багатозфазних середовищах № держ. реєстрації 0122U000687.

Мета і задачі дослідження. *Метою* роботи є застосування перетворень глобального ізоморфізму для визначення коефіцієнта поверхневого натягу молекулярних рідин, знайти межі застосування ізоморфізму з ґратковим газом, вдосконалити існуючу теорію з визначення коефіцієнта поверхневого натягу як молекулярних речовин для межі співіснування «рідина – пар» так і ґраткового газу. У зв'язку з цим були поставлені такі *задачі*:

1. Дослідити існуючі методи, як теоретичні, так і експериментальні, визначення поверхневих властивостей речовини.

2. Розробити алгоритм для відтворення коефіцієнта поверхневого натягу на границі «рідина – пар» через ізоморфізм з ґратковим газом. Застосувати метод у двовимірному і тривимірному просторах.
3. Перевірити можливість обчислення коефіцієнта поверхневого натягу модельних флюїдів, типу ван дер Ваальса.
4. Визначити характерні параметри для опису міжфазної поверхні, та перевірити їх відтворюваність через ізоморфізм з моделлю Ізінґа.
5. Оцінити температуру потрійної точки, тим самим визначити нижню межу діапазону температур для перетворень ГІ.
6. Визначити границі застосування теорії.

Об'єкти дослідження: Коефіцієнт поверхневого натягу реальних флюїдів та модельних з потенціалом взаємодії Леннарда-Джонса, поверхневий натяг ґраткового газу з ізоморфною решіткою та інші супроводжуючі фазовий перехід параметри, а саме ширина поверхні, кореляційна довжина, критичні показники для поверхневого натягу та параметрів довжини, параметри перетворень ГІ.

Предмети дослідження: Температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу флюїдів, профілів густини поверхні розділу фаз, критичні показники, критичні амплітуди.

Методи дослідження: Методи класичної статистичної термодинаміки, методи проєкційного та статистичного оператора, метод трансформатриць, метод Монте-Карло (Gibbs Ensemble MC), методи статистичної обробки даних.

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

- Вдосконалено теорію з розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу ґраткового газу, а саме модифіковано вираз Вудбарі для відтворення правильної критичної асимптотики;

- Застосовано перетворення ізоморфізму з ґратковим газом для визначення поверхневого натягу флюїду як у 2D через розв'язок Онзагера, та і у 3D просторі;
- Введено поняття «ефективної» товщини поверхні, як одного з керуючих параметрів для визначення коефіцієнта поверхневого натягу. Продемонстровано, що її фізичний зміст відповідає кореляційній довжині;
- Застосовано перетворення глобального ізоморфізму до кореляційної довжини системи як у двовимірному, так і тривимірному просторах;
- Показано зв'язок кореляційної довжини у околі потрійної точки з середньою відстанню між частинками, визначено обмеження знизу допустимого для ізоморфізму з ґратковим газом діапазону температур;
- Окреслено множину «ізінгівських» флюїдів, які відтворюються через ізоморфізм з ізоморфною моделлю ґраткового газу.

Практичне значення отриманих результатів. Застосування глобального ізоморфізму до обчислення поверхневих властивостей флюїду дозволяє аналітично значно спростити відому на сьогодні методологію розрахунків цієї фізичної величини. Використання кореляційної довжини, як ще однієї характеристики флюїду підпорядкованій перетворенням ГІ, дозволяє не лише ввести ще одну просторову величину, що відтворюється за рахунок ґраткового газу, але і звести всі параметри підгонки до мінімуму для незалежного обчислення поверхневого натягу, на відміну від відомих наближень. Наявність аналітичного виразу для поверхневих явищ відкриває можливості для дослідження нових властивостей комбінацій речовин у експериментальних галузях, що часто для теоретичного апарату у загальному вигляді є невід'ємною задачею.

Особистий внесок здобувача. Загальна постановка задач у статтях належить проф. В.Л. Кулінському. При роботі над цими статтями здо-

бувач виконував із науковим керівником паралельні взаємоконтролюючі теоретичні розрахунки, брав участь в інтерпретації результатів та підготовці їх до опублікування. Особисто здобувачем було отримано вираз для коефіцієнта поверхневого натягу флюїду через застосування глобального ізоморфізму до двовимірного граткового газу, модифіковано підхід Вудбарі у наближенні Брега-Вільямса. На основі перетворення глобального ізоморфізму розраховані критичні амплітуди поверхневого натягу, густини та інших термодинамічних величин. Було зроблено переважну частину аналізу та обробки даних робіт з результатами комп'ютерного моделювання, присвяченого фазовим переходам «рідина - пар» для різноманітних реальних та модельних флюїдів, а також граткових моделей.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на семінарах кафедри теоретичної фізики та астрономії і наукових конференціях та семінарах:

- 7-th International Workshop and Summer School on Nonequilibrium Thermodynamics. Hilvarenbeek (Netherlands), July 5–10, 2015;
- MOLSIM: Understanding Molecular Simulation – Winter school at Amsterdam Center for Multiscale Modeling. Amsterdam (Netherlands), January 4–15, 2016;
- 8-th International Conference “Physics of Liquid Matter. Modern Problems“. Kyiv (Ukraine), May 18–22, 2018;
- 22 Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 24–25 листопада, 2022;
- HEUREKA: International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, Lviv (Ukraine), May 16-18, 2023;

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 2 статті в наукових журналах та в 5 тезах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, розділу з оглядом літератури та формулюванням методики та двох 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 127 сторінок, обсяг основного тексту – 109 сторінок. Робота містить 45 рисунків та 10 таблиць. Список використаних джерел складається зі 104 найменувань та займає 17 сторінок.

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

Перший розділ присвячено опису існуючих методів визначення коефіцієнта поверхневого натягу. Перш за все у фокусується увага на теоретичних методах з аналітичного визначення коефіцієнта поверхневого натягу на границі «рідина–пар». Але спочатку наводиться список експериментальних підходів. За точку відліку у теоретичному дослідженні беруться підхід Лапласа та апроксимація ван дер Ваальса з його принципом відповідних станів (ПВС). Спочатку показаний зв'язок поверхневого натягу з деякими термодинамічними потенціалами. При існуючій теорії про обчислення макроскопічних термодинамічних величин з мікроскопічних показано як задача про знаходження інтенсивних параметрів, таких як тиск та поверхневий натяг, вимагає знання про профіль густини або функції розподілу частинок у фазах. Зокрема описано теорію про тензор тиску та його застосування в підході Кірквуда-Бафа до обчислення коефіцієнта поверхневого натягу. Наприкінці розділу перелічено труднощі сьогодення при подальшому обчисленні коефіцієнта поверхневого натягу різноманітних речовин, а саме, з точних інтегральних рівнянь можна отримати результат лише внаслідок побудови припущень або спрощень про профіль густини, кореляційні функції, потенціали взаємодії. Поставлена задача про визначення

коефіцієнта поверхневого натягу через ізоморфізм з ґратковою моделлю.

Другий розділ присвячено опису підходу ізоморфізму молекулярних рідин з ґратковим газом. Спочатку описана топологічна подібність між ґратковою моделлю для опису спонтанної намагніченості та фазовим переходом «рідина – пар» через вигляд функцій Гамільтона, логічним чином вводиться поняття «флюїду». Для підготовки обґрунтування вибраної методики далі сформульовані основні емпіричні співвідношення для речовин, що узгоджуються з рівнянням стану ван дер Ваальса. Описано підхід глобального ізоморфізму, а саме трансформаційні перетворення, які дозволяють від густини x та температури t ґраткового газу на кривій співіснування перейти до таких же параметрів густини ρ та температури T молекулярного флюїду, і навпаки. Дана спроба пояснити перетворення з мікроскопічної точки зору. Продемонстрована подібність між ґратковою моделлю та флюїдом Леннарда-Джонса, та наведено алгоритм з приведення важливих величин до безрозмірного вигляду. Далі були відтворені для флюїду такі об'ємні властивості як критична стисливість та фугітивність через ґраткову модель. Завершується розділ частковими висновками.

Третій розділ присвячено застосуванню перетворень глобального ізоморфізму до обчислення поверхневого натягу флюїду Леннарда-Джонса. Продемонстровано, що складова термодинамічного функціоналу з поверхневим натягом відокремлюється від об'ємного вкладу не тільки для флюїду, але і для ґраткового газу, що значно спрощує використання перетворень глобального ізоморфізму. Показані методи обчислення поверхневого натягу для ґраткової моделі. Описано рівняння Вудбарі для моделі Ізінга будь-якої розмірності простору. Далі використано точний розв'язок Онзагера для двовимірної ґратки, щоб показати як в майбутніх розділах адаптувати підхід Вудбарі, а також продемонструвати валідність розробленого теоретичного підходу. Отримано вираз для поверхневого (а фактично лінійного) натягу двовимірного флюїду. Далі порівняно теоретичні здобутки з досту-

пними даними комп'ютерних моделювань. Проведено аналіз критичних амплітуд поверхневого натягу та густини, а також відношення кореляційних довжин за допомогою співвідношення Фіска-Відома. Проаналізовано вираз для паракора у 2D і 3D випадку. Далі робиться перша спроба отримати коефіцієнт поверхневого натягу через ізоморфізм для простих флюїдів, для цього використані відомі числові дані для граткового газу Ліу та Фішера. Побудовано бінодалі та температурні залежності для поверхневого натягу. Вказана проблема знерозмірювання для σ через константи Леннарда-Джонса, та запропоновано тимчасове рішення. Завершується розділ частковими висновками.

Четвертий розділ присвячено більш розгорнутому розгляду проблеми про ширину поверхні розділу фаз. Спочатку формується проблема про відсутність точного розв'язку для граткової моделі у тривимірному просторі, на відміну від 2D-гратки. За допомогою формули Тріценберга-Цванціга модифіковано вираз Вудбарі поверхневого натягу 3D гратки, щоб відтворювалася правильна критична асимптотика. Введено поняття «ефективної» ширини поверхні, вказана асимптотика для неї. Далі обчислено фізичний зміст ширини поверхні для флюїду, незалежно від висновків граткової моделі. В результаті показано, що кореляційна довжина може виступати керуючим масштабним параметром. Застосовано перетворення глобального ізоморфізму до кореляційної довжини, проведено порівняння теоретичної залежності коефіцієнта поверхневого натягу від температури з результатами симуляцій для двовимірного флюїду. Далі модифікований підхід Вудбарі застосовано для тривимірного флюїду Леннарда-Джонса, де також проведено аналіз ефективної амплітуди поверхневого натягу. Наступним кроком перевірено відтворюваність поверхневого натягу для простих флюїдів, для 16-ти речовин приведені графіки порівнянь теорії з експериментом. Проаналізовано значення кореляційної довжини для рідкої фази у околі потрійної точки для 36-ти речовин, і як результат визначено клас флюї-

дів, що можуть бути репрезентовані ґратковим газом через перетворення глобального ізоморфізму. Проведена оцінка температури у потрібній точці через ефективну ширину поверхні. Розділ завершено аналізом результатів та частковими висновками.

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

РОЗДІЛ 1

ІСНУЮЧІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

Явище поверхневого натягу ще здавна притягувало увагу фізиків, а в повсякденності кожний зустрічається з ним майже щодня. В залежності від цілей сьогодні активно поверхні матеріалів оброблюють хімічними речовинами, щоб надати їм гідрофобних чи гідрофільних властивостей, або досягають цих ефектів за допомогою створення спеціальної геометричної форми.

У цьому розділі ми зосередимо увагу на спробах експериментального та теоретичного визначення коефіцієнта поверхневого натягу.

1.1. Експериментальні дослідження поверхневого натягу

На практиці саме явище поверхневого натягу виникає у найрізноманітніших випадках, спостерігаються численні ефекти, пов'язані з ним. Відповідно розроблено декілька способів кількісного вимірювання коефіцієнту поверхневого натягу та інших важливих для поверхні параметрів. Вибір оптимального методу залежить від поставленої задачі, природи досліджуваної рідини, умов вимірювання, стійкості поверхні до деформації.

Метод кільця Du Noüy: традиційний метод, запропонований французьким біофізиком Pierre Lecomte du Nouy у 1925 році. Вимірювання відбуваються за допомогою силового тензіометра, який зазвичай використовує електроваги для вимірювання надлишкової сили при спробі підняти рідину кільцем і одразу розраховує коефіцієнт поверхневого натягу, який відповідає даній силі. Раніше для цього використовували торсіонні ваги. У мінімізованій версії методу замість кільця використовується металева голка

малого діаметра в поєднанні з високочутливими мікровагами для вимірювання максимальної сили. Перевага цього методу полягає в тому, що навіть дуже малі об'єми (менше ніж десятки мікролітрів) можна виміряти з дуже високою точністю, не вносячи поправок на плавучість, особливо при використанні голки з правильною геометрією. Крім того, вимірювання можна провести досить швидко, мінімум за 20 секунд.

Метод пластини Вільгельмі: універсальний метод, придатний для вимірювання поверхневого натягу протягом тривалих інтервалів часу. Дуже схожий на попередній, адже відбувається занурення твердого об'єкту у рідину, але завдяки тому, що це тонка пластинка, вдається зібрати більше інформації. Так визначається коефіцієнт поверхневого натягу на межах «рідина – рідина» та «рідина – пара». Вертикальну пластину з відомим периметром прикріплюють до терезів, і вимірюють силу притягування.

Метод обертання краплі: в горизонтальній трубці, яка обертається розміщений малий об'єм рідини. За рахунок відцентрової сили крапля деформується, поки сили поверхневого натягу не зупинять подальші метаморфози. Установка підходить і для бульбашок, що дозволяє знаходити відповідний коефіцієнт на межі «рідина – пара».

Метод краплі-підвіски: оптично аналізується геометрія краплі, яку відвішено на голці. Даний спосіб дозволяє аналізувати поверхневий натяг навіть за високих температур і тиску.

Метод Ребіндера (метод бульбашки): методика визначення коефіцієнту поверхневого натягу для поверхонь, які не існують довгий час. Вимірюється максимальний тиск на кожній бульбашці.

Метод краплинного об'єму: метод визначення коефіцієнту поверхневого натягу як функції часу існування межі розділу. Для цього рідина однієї густини закачується в рідину іншої густини, і далі вимірюється час між утворення крапель.

Метод капілярного підйому: кінець капілярної трубки занурюють

у розчин. Висота, на яку піднімається розчин всередині капілярної трубки, пов'язана з поверхневим натягом рівнянням $h = \frac{2\sigma_{liq-air} \cos \theta}{\rho g r}$.

Сталагмометричний метод (метод відриву краплі): достатньо популярний метод, який полягає у зважуванні та аналізі крапель рідини, які падають з скляної трубки. Сумарну кількість крапель рахують і зважують. Існує пристрій, який спрощує маніпуляції – скляна трубка з потовщенням посередині і звуженням знизу, щоб знизу відривалися краплі у той момент, коли буде зриватися критична маса порції досліджуваного розчину.

Метод сидячої краплі: метод визначення поверхневого натягу, а також густини шляхом розміщення краплі на підкладці та вимірювання контактного кута.

Метод тестового чорнила: метод вимірювання поверхневого натягу підкладок за допомогою тестового чорнила, аналізується поведінка чорнила, його реакції на різноманітні фактори.

Метод левітуючих крапель: цей метод застосовувався для визначення власної частоти коливань крапель надтекучого гелію-4, «левітуючих» у магнітному полі. Значення коефіцієнта поверхневого натягу в подальшому було розраховано, в результаті отримано значення 0.375 дин/см при $T = 0 K$.

Метод резонансу сферичної та квазісферичної краплі: визначається резонансна частота коливань крапель, які приходяться у коливальний рух за допомогою модульованого електричного поля. За резонансними кривими окрім коефіцієнта поверхневого натягу визначають також в'язкість рідини.

Вище вказані найбільш популярні підходи. Звісно весь список методів на цьому не завершується. Визначення поверхневого натягу відіграє важливу роль в хімічній промисловості, що стосується емульгаторів та різноманітних додатків, що допомагають досягти певних ефектів у харчовій

промисловості, у медицині. Напевно, саме експериментальні методи дають можливість отримати результати з визначення поверхневих характеристик найбільш швидко для довільного розчину.

Температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу для чистих рідин узагальнені у вигляді емпіричний закон – правила Етвеша:

$$\sigma V^{2/3} = k(T_c - 6 K - T), \quad (1.1)$$

де $V = M/\rho$ – молярний об'єм, $k = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}/(\text{К моль}^{2/3})$ – константа Етвеша для всіх рідин. Дана формула вже емпірично демонструє принцип відповідних станів. В майбутньому (1945) вираз (1.1) був удосконалений Гуггенгеймом.

Теоретичні методи допомагають встановити причинно-наслідкові зв'язки між фізичними характеристиками, тому в наступних частинах ми розглянемо еволюцію теоретичних підходів до обчислення коефіцієнту поверхневого натягу.

1.2. Модель Лапласа для коефіцієнта поверхневого натягу

Ще у 18 столітті капілярні явища та інші властивості рідин намагалися пояснити через взаємодію первинних частинок речовини. Явища когезії рідин і твердих тіл, конденсації пари у рідину, випаровування та інші прості властивості рідини допомагали отримати краще уявлення про сили міжмолекулярного притягування. Сили міжмолекулярного відштовхування повинні теж існувати, але довгий час про них не було складено адекватного уявлення.

Загалом першовідкривачем у спробах пов'язати поверхневий натяг з міжмолекулярними силами є Лаплас. Відштовхувальну частину взаємодії він описав як надлишковий тиск, який з'являється всередині нестисливої рідини. Приведемо основні результати розрахунків Лапласа надлишкового тиску.

Якщо розглянути два напівнескінчені об'єми рідини зі строго плоскими границями, які наблизили один до одного на відстань l , сила притягування на одиницю площі між ними, яка виникає внаслідок міжмолекулярної взаємодії визначається наступним чином:

$$F_s(l) = -2\pi\rho^2 \int_l^d r(r-l)u(r)dr \quad (1.2)$$

Тут d визначає величину далекодійності потенціалу притягування $u(r)$. Внутрішній тиск є силою притягування на одиницю площі при контакті двох поверхонь, тобто $l = 0$, отже з (1.2):

$$\Delta P = -\frac{1}{2}\rho^2 \int_0^d u(r)dr$$

де dr – це просто елемент об'єму, який ми записали як $4\pi r^2 dr$. В даному розгляді припускається, що молекули розподілені у напівпросторах однорідно з густиною ρ , тобто рідина не демонструє відмінності у структурі в масштабі радіусу дії сил d . Тепер спробуємо вказані напівпростори утворити і віддалити на відстань більшу за радіус дії міжмолекулярних сил, для цього треба виконати роботу на одиницю площі проти сил $F_s(l)$, яка визначатиметься наступним чином:

$$H_s = \int_0^d F_s(l)dl = -\pi\rho^2 \int_0^d l^3 u(l)dl$$

Звідси коефіцієнт поверхневого натягу визначається як половина цієї роботи на одиницю площі, адже так утворилися 2 поверхні:

$$\sigma = -\frac{1}{8}\rho^2 \int_0^d r u(r)dr$$

На Рис. 1.1 схематично показано прямокутний фрагмент поверхні, яку ще додатково вигнули, для цього перпендикулярно сторонам вдовж дотичних

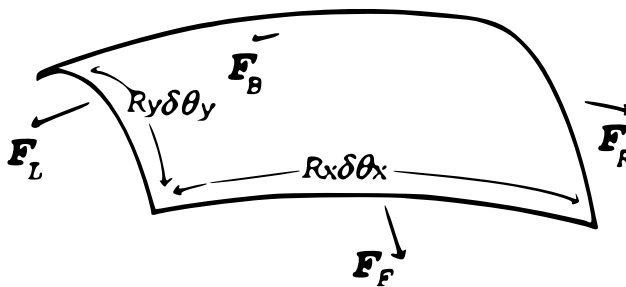


Рис. 1.1. Прямокутний фрагмент викривленої поверхні

треба прикладати сили в F_{Front} , F_{Back} , F_{Left} та F_{Right} , щоб форма зберігалася. Тоді надлишковий внутрішній тиск знаходиться наступним чином:

$$\Delta P_{curve} = K + \sigma(R_x^{-1} + R_y^{-1}), \quad (1.3)$$

тут R_x та R_y – головні радіуси кривини поверхні, σ – коефіцієнт поверхневого натягу речовини. Даний вираз (1.3), адаптований для сферичної краплі радіуса R у вигляді

$$p_{liq} - p_{vap} = \frac{2\sigma}{R}$$

активно використовується і сьогодні, особливо в області експериментального визначення поверхневого натягу речовин.

Для опису міжфазової границі у своєму підході Лаплас вважав, що густина речовини змінюється ступінчасто при зміні фази, тобто різко, а також використовував статичні уявлення про природу речовини. Дійсно, межа між рідиною і газом для температур нижче нормальної точки кипіння є оптично різкою у масштабі довжин близько 100 нм. Від уявлень про статичність молекул у рідині та газі згодом відмовилися на користь хаотичного руху молекул і визначення тиску як середньої сили, що виникає від ударів молекул об площину. Теорія коефіцієнту поверхневого натягу, що базується на цьому вперше розроблена ван дер Ваальсом у вигляді основної квадратичної градієнтої апроксимації [1]. Дана квазітермодинамічна модель ван дер Ваальса стала основою для більш складних підходів, розроблених його послідовниками [2–4].

1.3. Визначення коефіцієнту поверхневого натягу з міркувань термодинаміки

Для того щоб утворити поверхню, необхідно затратити додаткову енергію. Навіть не займаючись фізикою ми знаємо, що на утворення пінистої структури або емульсії (наприклад, при змішуванні води з олією) потрібно виконувати роботу W . Аналітично це виражається так:

$$\delta W = \sigma \cdot dA,$$

де коефіцієнта поверхневого натягу σ є коефіцієнтом пропорційності між роботою та приростом площі dA – це одне з його механічних визначень. Розглянемо тепер гіпотетичну систему з двома компонентами α і β у за-

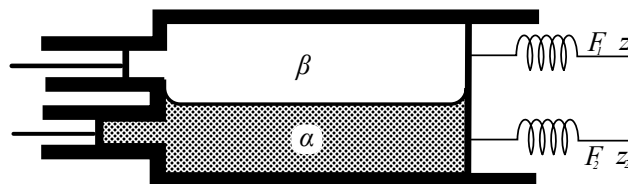


Рис. 1.2. α і β різні компоненти системи, наприклад, рідина та її пар.

критій посудині з поршнем (див. Рис. 1.2). Нехай справа поршень можна зміщувати, а також дещо нахилити, регулюючи це пружинами з силами F_1 та F_2 , розміщених на різних висотах z_1 та z_2 . Зліва є додаткові поршні меншого розміру. Таким чином можна змінювати об'єми обох компонент, площу дотику і т.ін. Можна було б механічним чином, визначивши обидві сили, точки їх прикладання, а також висоту положення поверхні, експериментально обчислити коефіцієнт поверхневого натягу, але точність визначення відстаней не може перевищити товщину поверхні, або буде подібна до величини радіусу дії міжмолекулярних сил. Робота dW над системою може бути записана у цьому випадку як

$$dW = -PdV + \sigma^{\alpha\beta} dA,$$

де P – тиск, а dV – приріст об'єму. Якщо система ізольована, тобто під час стиснення тепло не переходить до фаз та ними не втрачається, робота

dW цілком переходить у зміну внутрішньої енергії dU . При адіабатичному стисненні (ентропія S постійна) запишемо:

$$dU = -P(dV)_S + \sigma(dA)_S$$

звідки $P = -(\partial U/\partial V)_{S,A,\mathbf{n}}$, та

$$\sigma = -(\partial U/\partial A)_{S,V,\mathbf{n}} \quad (1.4)$$

Диференціювання відбувається тут при умові, що кількість всіх компонентів системи $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, \dots\}$ є сталою величиною. Якщо ж стиснення ізотермічне, робота піде на приріст вільної енергії Гельмгольца F :

$$dF = -PdV|_T + \sigma dA|_T \Rightarrow P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,A,\mathbf{n}}, \quad \sigma = -\left.\frac{\partial F}{\partial A}\right|_{T,V,\mathbf{n}} \quad (1.5)$$

Якщо стиснення супроводжується підводом тепла $dq = TdS$, можна записати більш фундаментальний вираз (з урахуванням хімічного потенціалу):

$$dF = -S dT - P dV + \sigma dA + \mu \cdot d\mathbf{n}$$

Окрім (1.4) та (1.5) можна виразити σ через інший термодинамічний потенціал, а саме великий канонічний ансамбль Ω :

$$d\Omega = -S dT - P dV + \sigma dA - \mathbf{n} \cdot d\mu \Rightarrow$$

$$P = -\left.\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right|_{T,A,\mu}, \quad \sigma = -\left.\frac{\partial \Omega}{\partial A}\right|_{T,V,\mu}. \quad (1.6)$$

Останнє справедливо для систем, які можуть обмінюватися молекулами із зовнішніми резервуарами. В положенні термодинамічної рівноваги $\sigma^{\alpha\beta}$ приймає одне і те саме значення вздовж всієї поверхні розділу компонент, а також для температури, тиску і хімічного потенціалу виконуються наступні рівності:

$$T^\alpha = T^\beta, \quad p^\alpha = p^\beta, \quad \mu^\alpha = \mu^\beta$$

Таким чином розгорнутий вираз для поверхневого натягу далі може бути отриманий шляхом диференціювання вільної енергії Гельмгольца (1.5),

або великого канонічного ансамблю (1.6). У випадку кривої поверхні задача значно ускладнюється, але є конкретні результати для сферичної поверхні [5, 6].

1.4. Квазітермодинамічний підхід та градієнтна апроксимація

Уявімо, що у кубі з ребром L знаходиться однокомпонентна двофазна система. Площа перерізу буде $A = L^2$. Всередині кожної об'ємної фази тиск є скалярною величиною, а ось поблизу поверхні, оскільки існує поверхневий натяг, це тензор \hat{p} [2]. Симетрія поверхні вказує на те, щоб тензор був діагональним, при чому

$$p_{xx}(z) = p_{yy}(z) = p_{\tau}(z), \quad p_{zz}(z) = p_N(z) = p$$

Якщо зміщувати бічну стінку, то буде виконуватись робота проти тангенційних сил

$$\delta W_{\tau} = -\delta A \int_{-L/2}^{L/2} p_{\tau}(z) dz$$

При зміщенні верхньої чи нижньої стінки для збереження об'єму необхідну роботу можна записати як

$$\delta W_N = p A \frac{\delta A}{L} = p L \delta A$$

Повна робота призводить до зростання вільної енергії

$$\delta F = \sigma \delta A = \delta W_{\tau} + \delta W_N = \delta A \int_{-L/2}^{L/2} (p - p_{\tau}(z)) dz$$

Оскільки тангенційна складова тензору відрізняється від значення тиску в об'ємній фазі лише у околі поверхні, межі інтегрування можна розширити до $\pm\infty$. Тоді отримуємо механічне визначення поверхневого натягу:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (p - p_{\tau}(z)) dz \quad (1.7)$$

Таким чином, одним із методів визначення коефіцієнта поверхневого натягу є обчислення тензора тиску, а саме – його тангенційної складової. Далі ми скористаємось апаратом статистичної фізики, щоб відновити зв'язок поверхневого натягу з міжмолекулярною взаємодією, і вкажемо результати для p_τ , досягнуті Ірвіном та Кірквудом.

1.5. Застосування методів статистичної фізики

Позначимо через $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ Гамільтоніан системи з N молекул. Визначимо його зміст наступним чином:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \equiv \mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2/2m_i + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \mathcal{V},$$

де $\mathcal{V} = \mathcal{V}_N = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_{ij})$ – потенціал зовнішнього поля, $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ – конфігураційна енергія, \mathbf{p}_i та m_i – імпульси та маси частинок відповідно. Важливою характеристикою системи є статистична сума Z_N (тут h – стала Планка, $\Lambda = (h^2/2\pi m k T)^{0.5}$ – характеристична довжина статистичної суми). Її можна записати так:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \exp(-\mathcal{H}_N/kT) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$$

або $Z_N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-(\mathcal{U}_N + \mathcal{V}_N)/kT) d\mathbf{r}^N$

Тоді також зі статистичної фізики [2] відомо, що

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z_N, \quad \Omega(\mu, V, T) = -kT \ln \Xi$$

де $\Xi = \sum_{N \geq 0} \lambda^N Z_N$ – велика статистична сума, λ – активність, яка визначається через $\mu = kT \ln \lambda$. Вимірювальні макропараметри системи з N частинок можуть бути обчислені за допомогою статистичної суми як середнє значення по конфігурації:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\Lambda^{3N} N! Z_N} \int X(\mathbf{r}^N) \exp(-(\mathcal{U}_N + \mathcal{V}_N)/kT) d\mathbf{r}^N$$

Також через велику статистичну сумму водяться узагальнені густини $\rho^{(n)}$:

$$\rho^{(n)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n} \frac{(\lambda/\Lambda^3)^N}{(N-n)!} \int \exp(-(\mathcal{U}_N + \mathcal{V}_N)/kT) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.8)$$

В подальшому в статистичній фізиці для опису розподілу частини вводяться прямі та парні кореляційні функції, або радіальну функцію розподілу однорідної рідини. Наприклад, за означенням через (1.8) повна кореляційна функція $H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ виражається інтегральним рівнянням (1.9):

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.9)$$

В рамках теорії Орнштейна-Церніке, повна кореляційна функція $H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ дозволяє визначити пряму кореляційну функцію середовища $C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ через інше інтегральне рівняння:

$$H(\mathbf{r}_{12}) = C(\mathbf{r}_{12}) + \int \rho(\mathbf{r}_3)H(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)C(\mathbf{r}_{12})d\mathbf{r}_3 \quad (1.10)$$

Фізичний зміст парної функції $H(\vec{r}_{12})$ полягає у тому, що величина $\rho[H(\vec{r}_{12}) + 1]$ являє собою середню локальну густину в точці \vec{r}_2 , коли у \vec{r}_1 є молекула. Для знаходження величин через функції розподілу треба визначатися з виглядом потенціалу $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$. При $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = 0$ одночастинкові $\rho^{(1)}$ демонструють просто барометричний закон. Більш складне наближення полягає у представленні $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ як суми парних потенціалів:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} u(r_{ij})$$

Тоді після диференціювання (1.8) можна отримати послідовність (по n) рівнянь, що в літературі називаються ієрархією ІБГ (Івона-Борна-Гріна), або ієрархією ББГКІ (Боголюбова-Борна-Гріна-Кірквуда-Івона):

$$\begin{aligned} -kT\nabla_1\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = & \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)\nabla_1v(\mathbf{r}_1) + \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) \sum_{i>1}^n \nabla_1u(r_{ij}) + \\ & + \int \rho^{(n+1)}(\mathbf{r}^{n+1})\nabla_1u(r_{1,n+1})d\mathbf{r}_{n+1} \end{aligned}$$

Розв'язуванням рівнянь в різний час займалися Триценберг [7], Ловет, Му, Баф [8], Вертхейм, та ін.

Повернімося до розгляду поверхневого натягу. Коефіцієнт поверхневого натягу може бути отриманий шляхом диференціювання вільної енергії F та великого канонічного ансамблю Ω , як визначено у виразах (1.5) та (1.6) відповідно. Незалежно таку роботу виконали Баф [9, 10], Маклеллан [11] та Харасіма [12]. Для, наприклад, Ω результат виглядає так:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V, T, \mu} = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int \left(r_{12} - \frac{3z_{12}^2}{r_{12}} \right) u'(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_{12} \quad (1.11)$$

Той самий результат, що у (1.11), можна отримати через тензор тиску \hat{p} :

$$p_N(z) = kT\rho(z) - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \frac{z_{12}^2}{r_{12}} u'(r_{12}) \int_0^1 d\alpha \rho^2(r_{12}, z - \alpha z_{12}, z + (1 - \alpha)z_{12}) \quad (1.12)$$

$$p_\tau(z) = kT\rho(z) - \frac{1}{4} \int d\vec{r}_{12} u'(r_{12}) \frac{x_{12}^2 + y_{12}^2}{r_{12}} \rho^{(2)}(r_{12}, z, z + z_{12})$$

Вираз Ірвіна та Кірквуда (1.12) є загальноприйнятим, але можна отримувати і інші співвідношення для «нормальної» складової p_N . Самі величини, що вимірюються у системі при цьому інваріантні до вибору тензора. Але з тензору тиску вперше результат було отримано Кірквудом і Бафом [13] через радіальну функцію розподілу однорідної рідини $g(r_{12})$, якщо вважати густину системи ρ^{liq} для області $z \geq 0$ та $\rho^{gas} \approx 0$ для $z < 0$:

$$\sigma = \frac{1}{2} \pi (\rho^{liq})^2 \int_0^{\infty} dr_{12} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 dz_2 (r_{12}^2 - 3z_{12}^2) u'(r_{12}) g(r_{12}) \quad (1.13)$$

Виконавши інтегрування за частинами у (1.13) отримуємо вираз (1.14):

$$\sigma = \frac{\pi}{8} (\rho^{liq})^2 \int_0^{\infty} dr_{12} r_{12}^4 u'(r_{12}) g(r_{12}) \quad (1.14)$$

Вирази (1.13) та (1.11) нарешті дозволяють пов'язати коефіцієнт поверхневого натягу і міжмолекулярні сили, але далі розв'язки отримуються шляхом різноманітних наближень для функції $g(r)$.

Наприклад, у роботі [14] у якості потенціалу взаємодії $u(r)$ прийнято потенціал Леннарда-Джонса $(2n-n)$ з $n > 4$ та мінімальним значенням $-\varepsilon$ при $r = r_m$. В результаті отримано наступний вираз для поверхневого натягу:

$$\sigma = \frac{1}{2}\pi(\rho^{liquid})^2 kT r_m^4 (\varepsilon/kT)^{(4/n)} I_{4/n}^n(\varepsilon/kT), \quad (1.15)$$

де інтегральні функції $I_p^n(x)$ мають вид

$$x^p I_p^n(x) = \begin{cases} \int_0^\infty r^{pn-1} [\exp(-xr^{-n} + 2xr^{-n/2}) - 1] dr & (n, x > 0; \frac{1}{2} > p > 0), \\ \int_0^\infty r^{pn-1} \exp(-xr^{-n} + 2xr^{-n/2}) dr & (n, x > 0; 0 > p), \end{cases}$$

$$I_0^n(x) = \pm\infty$$

та вони є коренями конфлюентного гіпергеометричного рівняння

$$x \frac{d^2 I_p^n}{dx^2} + \left(\frac{1}{2} - x \right) \frac{d I_p^n}{dx} + p I_p^n = 0$$

Таке рівняння виникло у роботі [14] при дослідженні Роулінсоном третього віріального коефіцієнту рівняння стану для потенціалу взаємодії Леннарда-Джонса. Асимптотично з (1.15) при низьких температурах поведінка поверхневого натягу може бути визначена як

$$\sigma = \frac{1}{n} (\rho^{liquid})^2 \varepsilon r_m^4 \left(\frac{\pi \varepsilon}{kT} \right)^{1.5} \exp(\varepsilon/kT),$$

що звісно не є розв'язком дійсним на всьому інтервалі температур від потрійної точки до критичної.

1.6. Наближені методи обчислення поверхневого натягу

Таким чином ми бачимо, що подальші труднощі з обчисленням поверхневого натягу виникають через необхідність використання наближень в функціях розподілу, профілю густини або кореляційних функцій при розв'язуванні інтегральних та диференціальних рівнянь.

Методи комп'ютерного моделювання можуть забезпечити певну точність числових розв'язків, проте для цього необхідно брати досить великі

N	125	10^3	$6.4 \cdot 10^5$	10^6
p_{int}	78%	49%	14%	6%

Таблиця 1.1

Відносна частка кількості частинок p_{int} на поверхні у кубічному об'ємі з числом частинок N .

системи. Навіть при моделюванні для обчислення об'ємних характеристик треба брати велику кількість частинок (див. Табл. 1.1), бо чим менше система, тим більший вклад буде у молекул на «поверхні», що вноситиме неточності у розрахунки. Якщо ж термодинамічно ми хочемо визначити щось стосовно поверхневих явищ, потрібно ще більше частинок, щоб було достатньо статистики для тих поверхонь, які входять в досліджувану множину.

Найсучасніші алгоритми для моделювання систем з кривою співіснування і обчислення коефіцієнта поверхневого натягу можна знайти у відомій книзі Френкеля та Сміта [15]. Це переважно варіації МС та МД. Для врахування квантових ефектів використовують методи DFT. На основі розроблених алгоритмів існує ціла низка симуляторів (Gaussian, cp2k, gromacs і т.і.). Точна природа сил взаємодії досі не достатньо добре відома, тому в залежності від речовин тестують та вибирають ті чи інші характеристики як для базисного набору так і діючим потенціалом взаємодії. Популярними парними потенціалами є потенціал Леннарда-Джонса та Морзе, але взагалі їх існує більше. Так для роботи, наприклад, у пакеті LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) пропонується більше 200 парних потенціалів.

В даній задачі ми ідемо іншим шляхом, через ізоморфізм флюїду з ґратковим газом. В подальших розділах ми покажемо в чому полягає метод глобального ізоморфізму (ГІ), та як він відкриває новий підхід до обчислення термодинамічних характеристик речовини. Порівнювати нашу теорію

ми будемо з результатами робіт, які будемо окремо згадувати у наступних розділах.

1.7. Висновки до розділу 1

- Поверхневий натяг в природі проявляється найрізноманітнішим чином, тому розроблено багато методів його обчислення
- Точність експериментальних установок є різною, але при вимірюванні відстаней не може перевищувати товщину поверхні, на визначення силових характеристик є також обмеження на розмір досліджуваної макросистеми, так щоб вплив самої вимірювальної установки в результат був мінімальним.
- Коефіцієнт поверхневого натягу є один із інтенсивних термодинамічних параметрів, тому для нього розроблений апарат статистичної фізики схожий на такий для тиску. Так поверхневий натяг може бути обчислений як похідна вільної енергії або великого канонічного ансамблю за площею.
- Поняття «тензору» тиску вводиться, щоб продемонструвати існування поверхні – просторової неоднорідності, вздовж якої діють сили поверхневого натягу. Завдяки цьому іншим шляхом, тобто не через диференціювання термодинамічних потенціалів, отримується також коефіцієнт поверхневого натягу через міжмолекулярну взаємодію.
- Відомі точні результати Кірквуда-Бафа та ін. для обчислення коефіцієнту поверхневого натягу базуються на припущенні про те, що потенціал взаємодії частинок $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ у функції Гамільтона $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ є сумою парних взаємодій. Хоча рівняння при цьому припущенні є точними, але аналітичне обчислення коефіцієнта поверхневого натягу ускладнено тим, що рівняння є інтегральними, і містять у собі кореляційні функції або інформацію про профіль густини $\rho(z)$ (це

для плоскої межі).

- Термодинамічний розгляд поверхневого натягу для кривої поверхні значно складніший, тому існують теорії для сферичної поверхні. Хоча плоска поверхня може бути розглянута як частковий випадок сферичної (при $R \rightarrow \infty$), в нашій задачі ми такі випадки не розглядаємо, не вбачаючи в цьому доцільності, та щоб не ускладнювати теоретичні викладки додатковими вкладками, пов'язаними з R .
- Неявно в усіх теоретичних викладках, де досліджується плоска поверхня розділу фаз вважається, що система поміщена у зовнішнє гравітаційне поле. Величина його невелика, щоб впливати на локальні густини, але достатня, щоб замість сферичної поверхні, яку приймає будь-яка надана сама собі рідина, отримувати плоску.
- Щоб обійти складнощі, пов'язані з розв'язуванням інтегральних рівнянь, сьогодні аналітичні здобутки базуються переважно на роботі симуляторів, що по своїй суті є комп'ютерним експериментом. Ізоморфізм рідини з ґратковою моделлю може дати новий поштовх у отриманні аналітичного виразу для розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу рідин.

РОЗДІЛ 2

ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДИКИ ОБЧИСЛЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ЧЕРЕЗ ІЗОМОРФІЗМ З ГРАТКОВИМ ГАЗОМ

2.1. Зв'язок між ґратковим газом та флюїдом

Ґраткові моделі відіграють важливу роль у нашому розумінні поведінки реальних систем, які надто складні при прямому підході. Зв'язок між строго впорядкованою ґратковою системою та флюїдом, до більш хаотичний, не є очевидним. Згадаємо, що ґраткові моделі вперше досить вдало себе проявили у задачі про виникнення спонтанної магнетизації у феромагнетика, поміщеного у магнітне поле: дійсно поведінка цього параметру дуже нагадує фазовий перехід, так як і зміна густини при фазовому переході «рідина-пара». Можна порівняти між собою фазові діаграми запропонованих ситуацій (див. Рис. 2.1). «Твердий стан» (III) для магнетиза-

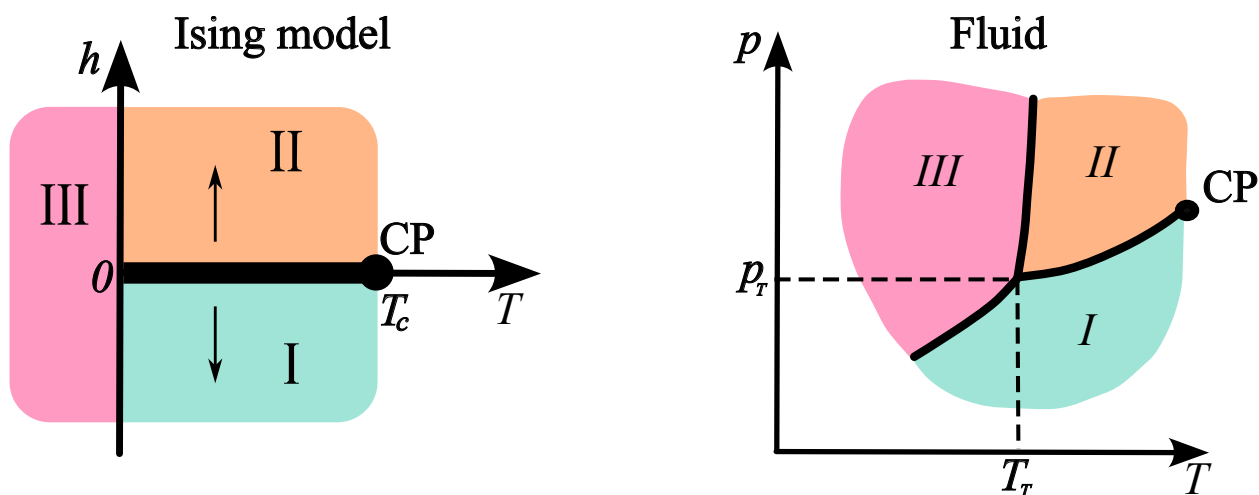


Рис. 2.1. Фазові діаграми: зліва напівплощина (I + II) (h, T) з зображеним розрізом, при переході через який намагніченість спонтанно змінюється, терплячи розрив; справа - площина (p, T) для деякої речовини.

ції позначено умовно, для демонстрації ізоморфності діаграм, і «потрійна точка» магнетика відповідає нулю температур на діаграмі Рис. 2.1 зліва. Критична температура присутня в обох системах: тоді магнетик втрачає свої властивості, а рідина в свою чергу є нерозрізненною з паром – такий стан і називається «флюїдом».

Ізінг запропонував свою модель для найпростішого запису функції Гамільтона граткової системи (див., наприклад, [16])

$$\mathcal{H}_{Izing} = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i, \quad (2.1)$$

тут енергія взаємодії двох спінів дорівнює або J у випадку притягування спінів, або $-J$ при відштовхуванні, h – зовнішнє поле. За аналогією можна ввести модель «граткового газу» (LG):

$$\mathcal{H}_{LG} = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i, \quad n_i = 0 \text{ або } 1 \quad (2.2)$$

Тут ϵ – енергія притягування між двома найближчими вузлами решітки, відштовхувальна частина моделюється обмеженням на число заповнення

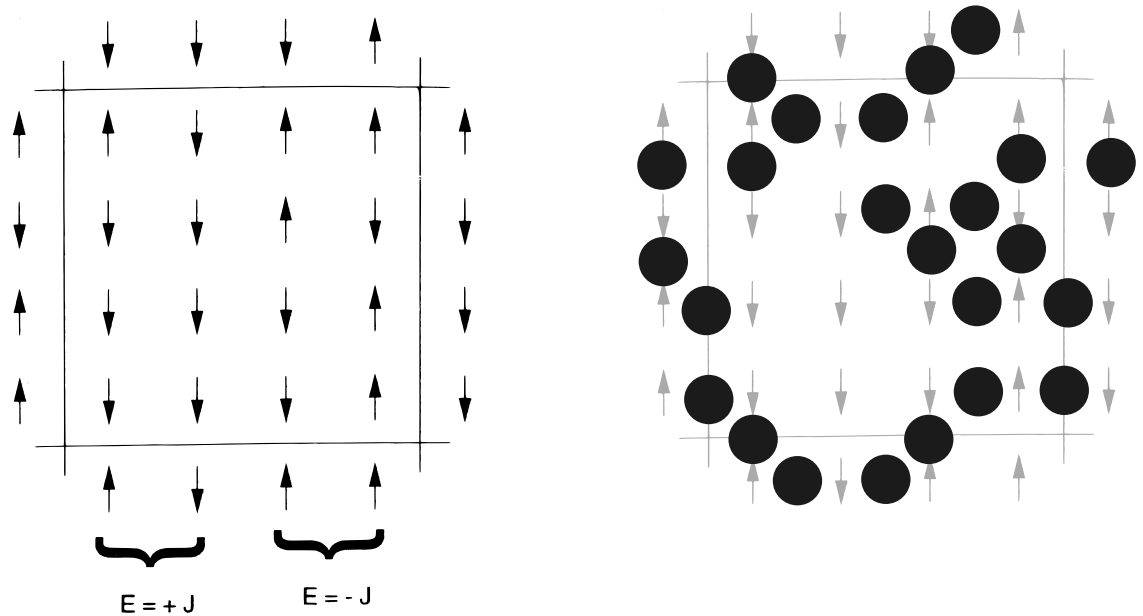


Рис. 2.2. Схематичне зображення граткового газу (справа) на основі характеру взаємодій спінів (зліва), закріпленими у вузлах гратки у 2D.

комірки $n_i = 0, 1$, а μ - хімічний потенціал. Зазначимо, що у даній системі також взаємодіють лише найближчі сусіди, тобто для більш далеких частинок вважається, що потенціальна енергія взаємодії дорівнює нулю. Візуально відповідність можна зобразити наступним чином (див. Рис. 2.2).

Щільне заповнення характеризує «рідинну» фазу, а нещільне – «газоподібну». Для спінів відповідні стани є дзеркальними (достатньо просто змінити полярність зовнішнього поля на протилежне). Тому як наслідок і для моделі граткового газу є симетричність між рідинним і газоподібним станами, адже рідинна фаза для частинок у гратках є нічим іншим як газоподібним станом для «пустот», і навпаки. Це демонструється, наприклад, симетричністю бінодалі (див. Рис. 2.3).

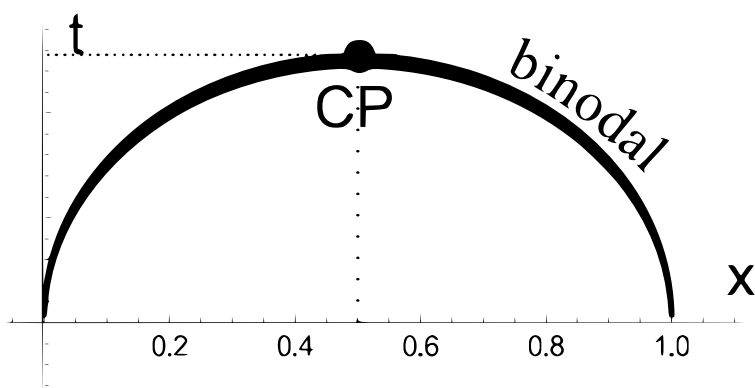


Рис. 2.3. Крива співіснування фаз у $t - x$ координатах: t - температура, x - густина граткового газу $x = \langle n_i \rangle$.

Бінодаль для фазового переходу «рідина - пара» реальних речовин не є симетричною, навіть у безрозмірних координатах, але для великої кількості речовин вже давно були встановлені деякі емпіричні співвідношення.

2.2. Емпіричні співвідношення для флюїдів

Ситуації, коли фізичні величини різних моделей або речовин можуть бути пов'язані, становлять великий інтерес. Важливу роль тут відіграє принцип відповідності станів (ПВС), сформуований ван дер Ваальсом [17, 18].

ПВС як глобальне твердження про фазову діаграму деякого класу речовин, які мають подібні термодинамічні властивості, допомагає у пошуку простих емпіричних законів у безрозмірних змінних.

Одним із цих законів є (приблизний) закон прямолінійного діаметра густини («law of rectilinear diameter»):

$$\rho_d = \frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + A(1 - T/T_c), \quad (2.3)$$

де T – температура, $\rho_{l,g}$ – густина рідинної та парової фаз відповідно, ρ_c , T_c – критична густина та температура. Він відомий понад століття після роботи Кайєлетта та Матіаса [19]. Він явно використовується у відомому рівнянні стану Гуггенхайма для простих рідин [20]. Через це співвідношення (2.3) можна використовувати для визначення критичної точки в комп'ютерному моделюванні [15]. Відхилення від лінійності в (2.3) помітні для ртуті, де взаємодія змінюється залежно від термодинамічного стану [21], і помітні у воді через немонотонну поведінку коефіцієнта теплового розширення. Тим не менш, (2.3) може служити хорошим наближенням у всій області співіснування пари та рідини, за винятком близькості до критичної точки.

Іншою важливою емпіричною залежністю є лінійність Зено-лінії (ZL) [22], яка визначає лінійну температурну поведінку для лінії $\rho(T)$ для однієї стисливості Z . Якщо R – газова стала, запишемо:

$$Z = \frac{P}{\rho R T} \Rightarrow \frac{T}{T_B} + \frac{\rho}{\rho_B} = 1 \quad (2.4)$$

Останнє виконується тривіально для рівняння ван дер Ваальса і відоме як закон Батчінського [23]. Тут T_B (так звана точка Бойля) і ρ_B визначаються через віріальні коефіцієнти [22]:

$$B_2(T_B) = 0, \quad \rho_B = \frac{T_B}{B_3(T_B)} \left. \frac{dB_2}{dT} \right|_{T=T_B}. \quad (2.5)$$

Останнім часом в серії робіт Апфельбаума і Воробйова [24–26] було зазначено, що ця лінійність справедлива для широкого класу молекулярних

рідин і рідких металів.

2.3. Основні положення ізоморфізму моделі Ізінга з молекулярним флюїдом

Виявляється, що лінійні співвідношення з розділу 2.2, наявні і у гратковій моделі. Наприклад, у випадку моделі Ізінга закон прямолінійного діаметра (2.3) виконується тривіально через спін-флоп симетрію. Для граткового газу аналогом Зено-лінії є лінія $x = 1$, де x — молярна частина зайнятих місць у гратці із загальною сумою $x = \langle n_i \rangle$ вузлів.

Підхід, що базується на топологічній еквівалентності між фазовою діаграмою моделі Ізінга та діаграмою рідина-пар був запропонований Кулінським (див. роботи [27–29]) та названий "глобальним ізоморфізмом". Так було введено афінні перетворення до параметрів бінодалі флюїду ρ та T та застосовано їх до дослідження об'ємних властивостей флюїдів Леннарда-Джонса (Л-Дж). Результати для бінодалей отримані з через ізоморфізм з гратковим газом простої кубічної гратки (SC) гарно узгоджуються з відомими значеннями для широкого класу рідин, для яких лінійності (2.3), (2.4) виконуються емпірично з хорошою точністю.

Гі полягає у побудові звичайного геометричного перетворення (Рис. 2.4) між термодинамічними станами рідинної та граткових систем (див. [27,28]):

$$\rho(x, \tilde{t}) = \rho_* \frac{x}{1 + z\tilde{t}}, \quad T(\tilde{t}) = T_* \frac{z\tilde{t}}{1 + z\tilde{t}}, \quad \text{де } z = \frac{T_c}{T_* - T_c} \quad (2.6)$$

Обернене перетворення:

$$x = \frac{\rho}{\rho_*} \frac{T_*}{T_* - T}, \quad \tilde{t} = \frac{1}{z} \frac{T}{T_* - T} \quad (2.7)$$

Тут \tilde{t} — температурна змінна моделі граткового газу, нормована значенням критичної температури t_c : $\tilde{t} = t/t_c$. Параметр T_* лінійного зено-елемента:

$$\frac{\rho}{\rho_*} + \frac{T}{T_*} = 1$$

визначається через точку Бойля в наближенні ван дер Ваальса (vdW) (див., наприклад, [30]):

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

а ρ_* як асимптотичне продовження кривої співіснування $\rho(T)$ в область нижче потрійної точки зі сторони рідинного стану.

Таким чином ідея ГІ полягає в тому, що термодинамічні параметри флюїдів, які задовольняють емпіричним співвідношенням (2.3) і (2.4), можуть бути отримані з відповідних характеристик ґраткового газу через співвідношення (2.6) та (2.7):

$$\hat{L}_{GI} \begin{pmatrix} \mathcal{U} \\ \mathcal{S} \\ \mathcal{P} \\ \gamma \end{pmatrix}_{LG} \Rightarrow \begin{pmatrix} U \\ S \\ P \\ \sigma \end{pmatrix}_{FLUID}$$

Відмітимо, що і тут принцип відповідних станів природним чином виконується. Дійсно, молекулярні рідини, які показують лінійність діаметра густини вздовж бінодалі рідина-пар і лінійність зено-лінії, належать до одного

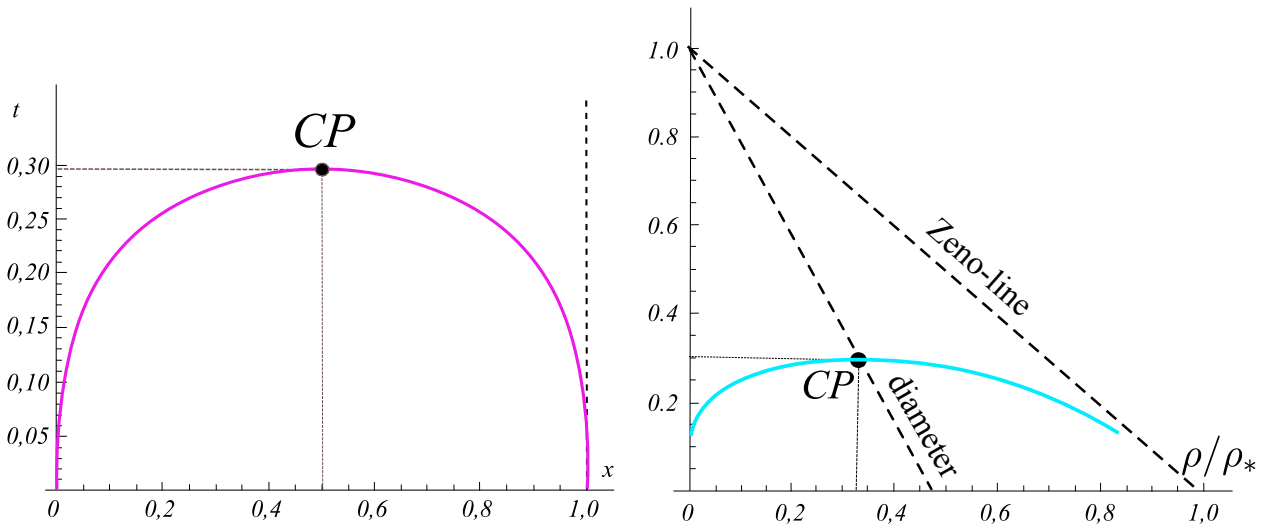


Рис. 2.4. Схематичне зображення закону прямолінійного діаметру та зено-елементу на кривих співіснування фаз (зліва) ґраткового газу та (справа) молекулярної рідини.

класу моделі ізоморфної ґратки [31].

З мікроскопічної точки зору, якщо розглянути велику статистичну суму:

$$\Xi_{Fluid} = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \int e^{-\beta \sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \prod_i d\mathbf{r}_i$$

Координати \mathbf{r}_i є німими змінними інтегрування, і ймовірність конфігурації визначається тільки значеннями u_{ij} потенціалу. Ізінго-подібна модель може теж бути описана через розподіл констант взаємодії J , викликаний хаотичним розподілом r_i -конфігурації системи флюїду. Тоді велика статистична флюїду може бути записана як велика статистична сума ґраткового газу з додатковим усередненням по коміркам констант взаємодії:

$$\Xi_{Fluid} = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \int e^{-\beta \sum_{i<j}^N J_{ij}} p(\{J\}) d\{J\}$$

2.4. Зв'язок між моделлю ґраткового газу та флюїдом з Леннард-Джонсонівською взаємодією

Клас рідин, які підкоряються вищезазначеним лінійностям (2.3) та (2.4), включає не лише деякі існуючі молекулярні флюїди, але також модельні системи з потенціалом взаємодії Леннарда-Джонса, та інші узагальнені потенціали типу Мі та Юкави, флюїди з квадратичним потенціалом [32–34] тощо. Для побудови співвідношень у підході Гі важливо знайти параметри T_* та ρ_* , які пов'язані з точкою Бойля. Аналітично це виражається через віріальні коефіцієнти $B_2(T)$ та $B_3(T)$ (2.5). З найпростішого рівняння стану ван дер Ваальса (2.8)

$$P = \rho RT \left(\frac{1}{1 - b_{vdW}\rho} - \frac{a_{vdW}\rho}{RT} \right) \Leftrightarrow P = \rho RT (1 + \rho B_2(T) + \rho^2 B_3(T) + \dots) \quad (2.8)$$

отримуємо

$$T_* = a_{vdW}/b_{vdW}, \quad \rho_* = 1/b_{vdW}$$

де константи $b_{vdW} = \frac{2}{3}\pi d^3$ – зайнятий молекулою об'єм у просторі (фактично це 4 об'єми молекули діаметром d), та $a_{vdW} = -2\pi \int_d^{+\infty} \Phi_{attr}(r) r^2 dr$, що пропорційно до величини міжмолекулярного притягування.

Строго кажучи, віріальні коефіцієнти залежать від потенціалу взаємодії частинок $\Phi(r)$, який має бути заздалегідь відомий:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int \left(\left\langle \exp \left(-\frac{\Phi(r)}{kT} \right) \right\rangle - 1 \right) 4\pi r^2 dr \quad (2.9)$$

Сама модель vdW припускає на близьких відстанях ($r \leq d$) взаємодію жорстких сфер, та слабку взаємодію на більших відстанях. Тому вираз (2.9) можна простіше записати для a_{vdW} :

$$a_{vdW} = -2\pi \int_d^{+\infty} \Phi_{attr}(r) r^2 dr. \quad (2.10)$$

Розглянемо класичний потенціал Л-Дж (12 - 6), який просто складається з суми відштовхувальної та притягувальної частин:

$$\Phi_{LJ}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right], \quad (2.11)$$

Він є більш досконалим, ніж потенціал моделі жорстких сфер, але спільним у них є те, що складова притягування в обох випадках пропорційна до r^{-6} .

Параметр z з (2.6) пов'язаний із властивостями масштабування гамільтоніана (2.2) і, зокрема, з його асимптотичною притягувальною частиною $\propto r^{-6}$, подібної до притягувальної частини потенціалу Л-Дж, таким чином з [28]:

$$z = \frac{D}{6}.$$

де D - просторовий розмір [28]. Зв'язок між параметром Л-Дж ε у (2.11), взаємодією ґраткового газу ϵ в (2.2) і спін-спіноюю взаємодією моделі Ізінга в (2.1) не залежить від просторової розмірності і виглядає наступним чином (див., наприклад, [35] і [16]):

$$\varepsilon = \epsilon = 4J \quad (2.12)$$

У 2D і 3D випадках для Л-Дж потенціалу (12 - 6) $T_* = 2\varepsilon$ і $T_* = 4\varepsilon$ відповідно до [28]. З цих значень (2.6) випливає проста оцінка критичних температур флюїду Л-Дж [28]:

$$T_c^{(LJ)}/\varepsilon = 1/2 \quad \text{для } D = 2$$

$$T_c^{(LJ)}/\varepsilon = 4/3 \quad \text{для } D = 3$$

Вони добре відповідають результатам, відомим з комп'ютерного моделювання (див. [36, 37]).

В подальшому для побудови ГІ звичайно зручно буде користуватися безрозмірними координатами, і важливі для флюїдів параметри T_c , P_c , ρ_c будуть приведені до універсального вигляду через параметри потенціалу (2.11). Таким чином для флюїду Л-Дж використовуються умовні безрозмірні одиниці для температури $T \rightarrow T/\varepsilon$, густини $\rho \rightarrow \rho d^3$ і тиску $P \rightarrow P d^3/\varepsilon$.

2.5. Ізоморфізм флюїду та ґраткового газу для об'ємних властивостей

У [29] було показано, що перетворення (2.6) можна вивести з наступного співвідношення між об'ємними термодинамічними потенціалами флюїду Л-Дж і ґраткового газу:

$$\Psi = P(\mu(h), T(t)) V = G(h, t) = \mathcal{N} g(h, t) \quad (2.13)$$

Тут Ψ і G — потенціали Гіббса флюїду та ґраткового газу (модель Ізінга) відповідно, P — тиск і μ — хімічний потенціал флюїду Л-Дж, V - його об'єм; h — польова змінна, спряжена до густини x , \mathcal{N} — кількість комірок ґраткового газу. Дійсно, враховуючи зв'язок між температурними змінними t і T за допомогою термодинамічних співвідношень:

$$\rho = \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_T, \quad x = \left. \frac{\partial g}{\partial h} \right|_t,$$

легко отримати співвідношення між густинами ρ і x . На основі роботи [38, 39] отримано таке співвідношення між критичними коефіцієнтами стисливості даних систем:

$$Z_c^{(fl)} = \frac{P_c}{\rho_c T_c} = \frac{(1+z)^2}{z} \frac{t_c}{T_*} Z_c^{(LG)} \quad (2.14)$$

де $Z_c^{(LG)}$ — критичний коефіцієнт стисливості ґраткового газу. Останнє пов'язане зі значенням статистичної суми на 1 спіні $G^{1/N}$ моделі Ізінга $Z_c^{(LG)} = 2 \ln G_c^{1/N}$. У тривимірному випадку $t_c \approx 4.51 J$ [40] і $Z_c^{(LG)} = 0.221$ для кубічної ґратки [41], що призводить до:

$$Z_c^{(fl)} \approx 1.27 Z_c^{(LG)} = 0.281 \quad (2.15)$$

Це значення узгоджується з відомим результатом для значення 3D-флюїдів Л-Дж та реальними даними для благородних рідин, таких як Ar, Kr, Xe з $Z_c \approx 0.29$, що, очевидно, належать до одного класу термодинамічної подібності. Таким чином можна пояснити результати роботи [42]. Зазначимо, що для класичних молекулярних рідин, а також гелію, водню та неону, значення фугітивності

$$\zeta = e^{\frac{\mu(P,T) - \mu_{id}(P,T)}{T}}$$

у критичній точці приймає універсальне значення $\zeta_c = 1.51 \pm 0.01$. Зауважимо, що для того самого класу рідин $Z_c = 0.276 \pm 0.009$, що узгоджується зі значенням, подібним до Ізінга (2.15). Отже, і універсальність Z_c , і ζ_c мають однакову природу в рамках підходу глобального ізоморфізму. Конкретне значення ζ можна отримати на основі інформації, доступної для моделі Ізінга, подібним чином, як ми робили для Z_c вище (див. вираз (2.14)).

Ці результати вказують на те, що глобальний ізоморфізм дійсний для об'ємних властивостей. Зокрема, відношення (2.13) може використовуватися як відправна точка для зв'язку міжфазних властивостей цих систем. В наступних главах зосередимо свою увагу на поверхневому натягу і перевіriamo наскільки точно працюють перетворення ГІ для коефіцієнту поверхневого натягу як одному з інтенсивних параметрів термодинамічної

системи та інших параметрів, необхідних для його аналітичного обчислення.

2.6. Висновки до розділу 2

- Припускаючи, що у випадку магнетизації, класичної характеристики, яку зазвичай описує модель Ізінга, «потрійна» точка співпадає з нулем, існує подібність між фазовими діаграмами моделі Ізінга та молекулярної речовини, що спонукає знайти зв'язок між цими моделями.
- Бінодаль ґраткового газу є симетричною, що при аналогії з рідиною та газом може вказувати і на симетричність між цими фазами. Глобальний ізоморфізм включає це твердження.
- Широкий клас молекулярних рідин підпорядковується загальним емпіричним співвідношенням, таких як прямолінійність діаметра бінодалі та дотичність лінії одиничного фактора стисливості до бінодалі з перетином у точці Бойля. Існуючі різноманітності для рідин у мікроскопічному масштабі, можуть знайти відображення у відмінностях між параметрами перетворення глобального ізоморфізму, але структура розв'язку про термодинамічні потенціали та коефіцієнт поверхневого натягу, як одного з них, є подібною для цих рідин.
- Модель ґраткового газу хоча є системою з жорстко закріпленими у просторі частинками, відповідність хаотичній рідинній системі можлива при розгляді мікроскопічних характеристик, таких як велика статистична сума.
- Визначено, що для флюїду з потенціалом взаємодії Леннарда-Джонса параметр z перетворення ГІ залежить лише від розмірності простору, тобто не залежить від значень констант ϵ .

РОЗДІЛ 3

ОБЧИСЛЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДЕЛЬНОГО ФЛЮЇДУ ЛЕННАРДА-ДЖОНСА

3.1. Зв'язок поверхневих властивостей

Розгляд термодинаміки з урахуванням поверхневого внеску набагато складніший через неоднорідність [43, 44]. Тим не менш, поведінка коефіцієнта поверхневого натягу також виявляє універсальні особливості [45] і може розглядатися в рамках такого узагальненого формулювання ПВС. Ми можемо розширити співвідношення (2.13) для врахування члена поверхневого натягу (ми покладемо $k_B = 1$):

$$T \ln \Xi_V(\mu, T) = PV + \sigma A = \mathcal{N} \mathbf{g} + \sigma_{latt} \mathcal{A} = \mathcal{N} t \ln \Sigma_{\mathcal{N}}(h, t) \quad (3.1)$$

де $\Xi_V(\mu, T)$ і $\Sigma_{\mathcal{N}}(h, t)$ — відповідні статистичні суми для ансамблів σ і σ_{latt} - коефіцієнт поверхневого натягу, A - загальна площа міжфазної поверхні, \mathbf{g} - енергія Гіббса на вузол в ґратковому газі. Коефіцієнт поверхневого натягу у ґраткових моделях зумовлений наступним представленням статистичної суми:

$$\Sigma_{\mathcal{N}}^{(latt)} = \Lambda_{max}^{m_2} + \Lambda_1^{m_2} + \dots$$

де $\mathcal{N} = m_1 \times m_2$ — розмір решітки, Λ_{max}, Λ_1 — максимальний і наступні власні значення трансфер-матриці відповідно [16]. У випадках, коли немає точного аналітичного розв'язку для ґраткового газу, можна використовувати результати робіт [46, 47].

Там було показано, що коефіцієнт поверхневого натягу у моделях ґратки можна виразити як різницю між середніми значеннями локальних фізичних величин у співіснуючих фазах:

$$\sigma_{latt} = t \left(\langle s \rangle_{gas} - \langle s \rangle_{liq} \right) \quad (3.2)$$

Тут s — локальна змінна, яка відповідає розподілу спінів у зрізі далеко від межі розділу. Наприклад, у найпростішому наближенні Брегга-Вільямса s зводиться до

$$s \approx \frac{1}{2} \sum_i \ln p(s_i) \quad (3.3)$$

де $p(s_i)$ — розподіл i -го спіну в зрізі. Завдяки симетрії між співіснуючими фазами

$$x_{gas} = 1 - x_{liq} = \frac{1 - m}{2}, \quad m = \langle s \rangle$$

заміна (3.3) на (3.2) призводить до

$$\sigma_{latt}(t) = \frac{t}{2l^{D-1}} (x_{liq} - x_{gas}) \ln \frac{x_{liq}}{x_{gas}} \quad (3.4)$$

Тут l — інтервал ґратки [48]. Для простоти ми поставили $l = 1$ (у безрозмірних одиницях). Нехтування кореляціями призводить до дуже грубої апроксимації, особливо в області коливань. Так пряме порівняння (3.2) з відомими значеннями коефіцієнта поверхневого натягу дало неадекватну різницю між теоретичним прогнозом і експериментальними даними [48]. Щоб виправити цю невідповідність, але зберегти аналітичну простоту для функціональної залежності s від x , ми модифікуємо (3.4). Для цього ми проаналізуємо внесок основних виразів статистичної механіки в критичну поведінку коефіцієнта поверхневого натягу в наступному розділі.

Зауважимо, що результат (3.2) має свій аналог у випадку рідинних систем. Для цього згадаємо механічне визначення коефіцієнта поверхневого натягу через тензор тиску (1.7). Згадаємо що межі інтегрування у (1.7) відповідають однорідним фазам, тому в кінцевому підсумку інтеграл є різницею об'ємних кількостей Π :

$$\sigma = \Pi(+\infty) - \Pi(-\infty), \quad \text{де} \quad \Pi(z) = Pz - \int_0^z P_\tau(x) dx. \quad (3.5)$$

Обмеження в (3.5) можуть бути зменшені до деякої характерної довжини ξ_{eff} . Ми називаємо це ефективною товщиною поверхні та визначаємо її в на-

ступному розділі. Її температурна залежність повинна нагадувати поведінку кореляційної довжини. Зокрема, така ефективна товщина розходиться в критичній точці з критичним показником ν кореляційної довжини [49, 50].

Беручи до уваги співвідношення (2.6) між густинами в (3.4) отримуємо таку залежність коефіцієнта поверхневого натягу флюїду Л-Дж від густини:

$$\sigma \propto (\rho_{liq} - \rho_{gas})^2$$

поблизу критичної точки, де ρ_{liq} і ρ_{gas} близькі один до одного. Це співвідношення відповідає результату [51, 52], отриманому на основі класичної формули Кірквуда – Бафа для коефіцієнта поверхневого натягу. Звернімо увагу, що у порівнянні з підходом [53, 54]:

$$\sigma = C (\rho_l - \rho_g)^a, \quad a \approx 3.55 \quad (3.6)$$

який широко використовується для обробки даних про поверхневий натяг (див., наприклад, [55] та [56]), вираз (3.4) залежить не лише від різниці густини $\rho_l - \rho_g$ на бінодалі, а також на діаметрі бінодалі (2.3). Хоча вираз для парахори (3.6) виглядає дуже простим, здається, що його не можна виправдати на основі точної формули Кірквуда – Бафа для коефіцієнта поверхневого натягу (1.13). Крім того, як ми побачимо нижче, у випадку 2D коефіцієнт поверхневого натягу для ґраткової моделі не має простої форми масштабування (3.6).

З огляду на основне співвідношення (3.1) і той факт, що лінійності (2.3), (2.4) поведінки об'ємної фази відокремлюються від внеску поверхневих властивостей в (3.1), ми стверджуємо, що:

$$\sigma_{LJ}(T) = \sigma_{latt}(t(T)) \quad (3.7)$$

за умови однакових геометричних розмірів відповідних систем. Таким чином, (3.7) дозволяє отримати інформацію про поверхневий натяг флюїду Л-Дж на основі інформації для відповідної моделі ґратки.

3.2. Двовимірний випадок

Практичний інтерес у застосуванні моделі Ізінга до поверхневого натягу полягає у тому, що у 2D випадку існує точний аналітичний розв'язок Онзагера для густини вільної енергії [57]:

$$f(\beta, h) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(e^{\beta J} \cosh \beta h + \sqrt{e^{2\beta J} (\sinh \beta h)^2 + e^{-2\beta J}} \right)$$

Тоді ефективність перетворень (2.6 - 2.7) можна продемонструвати розглядом рівноваги «рідина-пар» для 2D флюїду Л-Дж на основі цього розв'язку. Для об'ємних властивостей зауважимо, що порівняння існуючих результатів комп'ютерного моделювання з теоретичними схемами показує досить великий розрив між ними [36, 58–60]. Використання проективного перетворення (2.6) для відображення бінодалі моделі Ізінга в криву співіснування рідини та пари дає більш адекватну оцінку критичної точки та правильно відтворює дуже плоский характер бінодалі [61] у 2D-просторі. Останнє є наслідком низького значення критичного індексу параметра порядку $\beta = 1/8$ та глобальності такого степеневого закону поведінки намагніченості моделі Ізінга.

Співіснування фаз у двовимірній системі для флюїду було продемонстровано шляхом моделювання поверхні розділу рідина-пар флюїду Л-Дж [62]. Феномен також знайшов практичне застосування в рамках вивчення термодинамічних властивостей моношару метану на графітовій підкладці [63]. Тут ми застосовуємо результати попереднього розділу до двовимірного випадку. Для 2D-моделі Ізінга точний результат для коефіцієнта поверхневого натягу σ_{latt} відомий з рішення Онсагера [57]:

$$\sigma_{latt}(t) = 2 + t \ln \left(\tanh \frac{1}{t} \right) = 4|\tau| + o(\tau), \quad \tau = 1 - t/t_c \quad (3.8)$$

Це вираз для коефіцієнта поверхневого натягу в поздовжньому напрямку (тобто вздовж сторін ґратки) [64, 65]. Ми використовуємо його, тому що «сила» діє в нормальному напрямку до поверхні, і в такому випадку потен-

ціал J можна пов'язати з амплітудою потенціалу Л-Дж ε , яка є сферично симетричною. З чисельної точки зору залежність коефіцієнта поверхневого натягу від напрямку незначна в розглянутій області температури [66]. Даний у (3.8) розв'язок є точним на всьому інтервалі температур, але лише для 2D систем.

З огляду на результат Вудбарі [47], який справедливий і для 3D, ми можемо представити (3.8) у формі (3.4):

$$\sigma_{latt}(t) = t \ln \left(e^{\frac{2}{t}} \tanh \frac{1}{t} \right) = t \ln \left(\frac{\mathcal{A}(m(t))}{\mathcal{A}(-m(t))} \right), \quad (3.9)$$

де

$$m(t) = \left(1 - \frac{1}{\sinh^4 \frac{2}{t}} \right)^{1/8}. \quad (3.10)$$

Функцію \mathcal{A} можна розкласти на парні та непарні частини: $\mathcal{A} = \mathcal{A}_+ + \mathcal{A}_-$, тому з (3.9) ми отримуємо дуже схожу на (3.4) функцію:

$$\sigma_{latt}(t) = t \ln \left(\frac{1 + \lambda(m(t))}{1 - \lambda(m(t))} \right), \quad \lambda(m) = \mathcal{A}_-(m)/\mathcal{A}_+(m).$$

Звичайно, використовуючи (3.9), ми можемо визначити \mathcal{A} лише з точністю до довільного множника. Елементарна алгебра дає:

$$\lambda(m) = \frac{(1 - \sqrt[4]{1 - m^8}) \left(\sqrt{\sqrt{1 - m^8} + 1} + 1 \right)}{\sqrt{1 - m^8} + \sqrt{\sqrt{1 - m^8} + 1} + 1}.$$

і нарешті ми можемо записати

$$\mathcal{A}(m) = \sqrt{1 - m^8} + \sqrt{\sqrt{1 - m^8} + 1} + 1 + \text{sign}(m) \left(1 - \sqrt[4]{1 - m^8} \right) \left(\sqrt{\sqrt{1 - m^8} + 1} + 1 \right)$$

Як ми зазначали вище, цей результат суперечить феноменологічному підходу з використанням парахори незалежно від конкретного вибору ефективного показника a в (3.6), адже залежність від густини (тут магнетизації) виглядає значно складнішою.

Повернімося до застосування точного розв'язку Онзагера до аналізу поверхневих властивостей, для цього здійснимо над ним перетворення глобального ізоморфізму. Відповідно до співвідношень (2.6) та (3.1) з $z = 1/3$ у 2D випадку [61]:

$$\frac{t(T)}{t_c} = 3 \frac{T}{T_* - T} \quad (3.11)$$

Будемо використовувати безрозмірні величини $T \rightarrow T/\varepsilon$ і $\rho \rightarrow \rho d^2$. Тоді

$$T_c = T_*/4 = 0.5 \quad (3.12)$$

Таким чином, ізоморфізм (див. (3.7) та (2.12)) приводить до наступного результату для коефіцієнта поверхневого натягу на межі розділу «рідина-пар» для 2D-флюїду Л-Дж у тих самих одиницях, що й для ґраткового газу, але з поправкою на $t_c = \frac{1}{2} \ln \cot(\pi/8)$ [57]:

$$\sigma_{fl}(T) = \frac{1}{4} \left(2 + \frac{3t_c T}{T_* - T} \ln \tanh \frac{T_* - T}{3T \cdot t_c} \right) \quad (3.13)$$

Відповідна критична поведінка (3.13) така:

$$\sigma_{fl}(T) \underset{T \rightarrow T_c - 0}{=} \frac{16}{3} (1 - T/T_c) + \dots, \quad (3.14)$$

Коефіцієнт поверхневого натягу для 2D-флюїду Л-Дж $\sigma_{fl}(T)$ як функція приведеної температури T/T_c показаний на Рис. 3.1.

Зауважимо, що коефіцієнт поверхневого натягу моделі решітки в рівняннях (3.8) і (3.13) подано в безрозмірних одиницях. Нехай D розмірність простору, тоді для ґраткового газу маємо величини $\sigma_{LG} \rightarrow \sigma_{LG} l^{D-1}/J$, де J — константа взаємодії моделі Ізінга [57], а l — довжина ребра ґратки; для флюїду Л-Дж відповідно $\sigma \rightarrow \sigma d^{D-1}/\varepsilon$, де ε і d — параметри потенціалу Л-Дж (2.11).

3.3. Порівняння теорії з даними для двовимірних систем

Моделювання поверхневого натягу для 2D флюїду Л-Дж є доволі рідкісними, і ми використовуємо дані відомих нам робіт [59, 67, 68]. У робо-

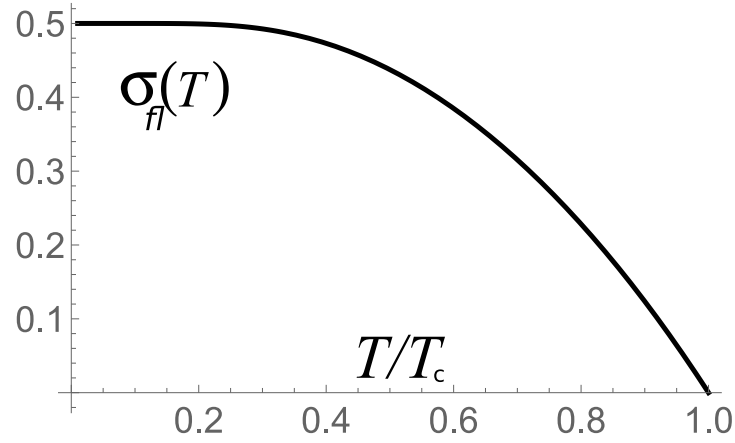


Рис. 3.1. Коефіцієнт поверхневого натягу 2D-флюїду Леннарда-Джонса як функції приведенної температури (в одиницях критичної температури) згідно з (3.8) та (3.13)

ті [59] Zeng чисельно розв'язав рівняння, які описують криву співіснування: $\mu_{liq}(\rho_{liq}, T) = \mu_{vap}(\rho_{vap}, T)$, $P_{liq}(\rho_{liq}, T) = P_{vap}(\rho_{vap}, T)$, чисельно розрахував профіль густини через інтегральне рівняння для μ для декількох температур, та звідти обчислив коефіцієнт поверхневого натягу. Зазначимо, що Zeng сам відмітив слабкість у прогнозі критичної точки при порівнянні з [36], і її обчисленням вже не займався. Тому, оскільки критична температура для даних у [59] точно невідома, ми використовуємо вирази (3.8), (3.12) і (3.13) з σ_0 і T_* як керуючими параметрами в наступному виразі для коефіцієнта поверхневого натягу

$$\sigma_{fl}(T) = \sigma_0 \left(1 + \frac{t(T)}{2} \ln \left(\tanh \frac{1}{t(T)} \right) \right), \quad (3.15)$$

де $t(T)$ задано виразом (3.11). Значення σ_0 можна отримати з огляду на низькотемпературну асимптоту:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sigma_{fl}(T) = \sigma_0,$$

воно визначає шкалу масштабування коефіцієнта поверхневого натягу. З низькотемпературної асимптоти результату Онзагера (3.8) і (2.12) ми отримуємо:

$$\sigma_0 = 2 \frac{J}{\varepsilon} = 0.5 \quad (3.16)$$

що узгоджується з фізичним значенням поверхневої енергії, тому що при $t = 0$ це точно дорівнює роботі для переключення спіну. Температурний параметр T_* пов'язаний з критичною температурою за (3.12). Апроксимування даних методом найменших квадратів за виразом (3.15) дає такі результати:

$$\sigma_0 \approx 0.50, \quad T_* \approx 2.46 = 4 T_c^{(dat)}, \quad T_c^{(dat)} = 0.615 \quad (3.17)$$

Ці значення добре відповідають теоретичним значенням (3.12) і (3.16). Крім того, асимптотично $T \rightarrow T_c$ відповідний нахил $\sigma_{fl}(T)$ дорівнює

$$\frac{d\sigma_{fl}}{dT/T_c} \approx -1.346$$

Останнє добре узгоджується з (3.14) з урахуванням співвідношення (2.12). Результат апроксимації даних показаний на Рис. 3.2. Зауважимо, що отримане значення для σ_0 також ідеально відповідає теоретичній оцінці (3.16). Тепер перевіримо наш підхід, використовуючи (3.15) для обробки даних [60], визначаючи T_* і z як параметри апроксимації. Результат на Рис. 3.3.

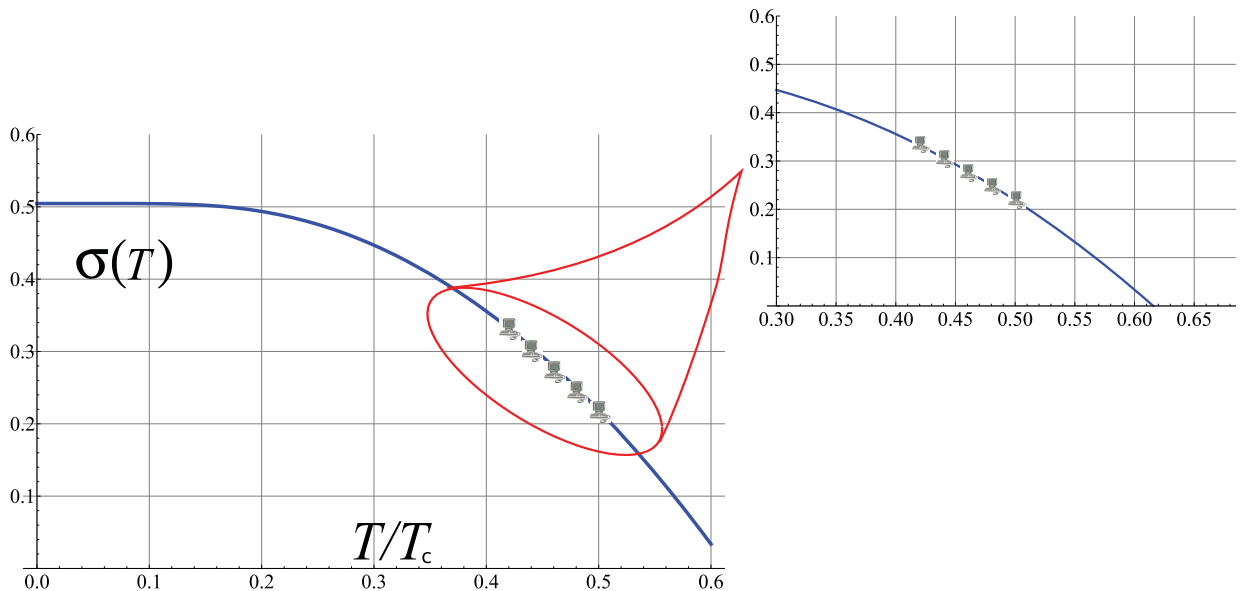


Рис. 3.2. Порівняння коефіцієнтів поверхневого натягу (3.13), включаючи (3.17), з результатами обробки даних з [59].

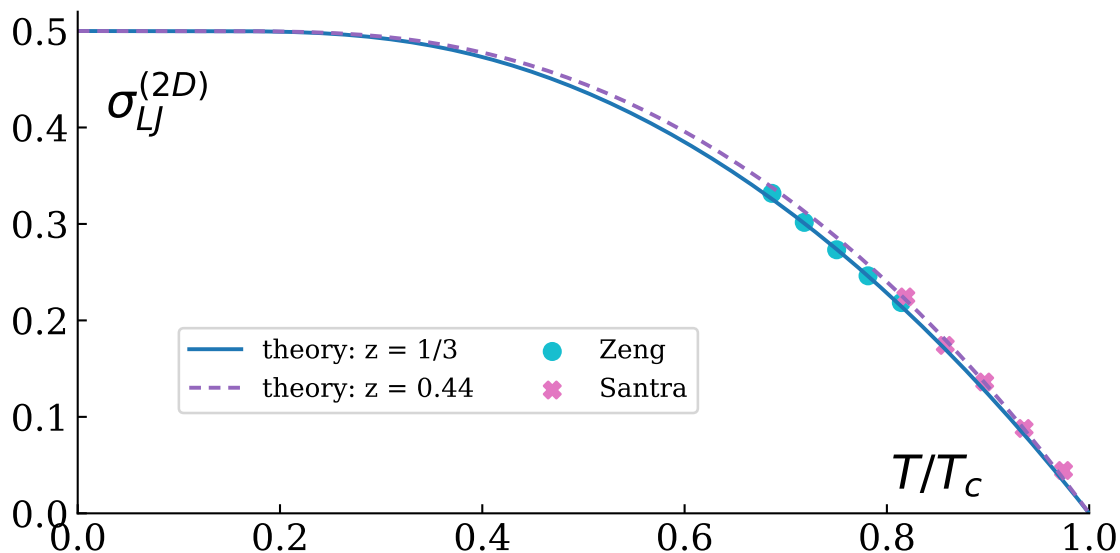


Рис. 3.3. Результат застосування (3.15) до даних [60] та [59], нормованих на наші значення критичної температури $T_c = 0.5$ та $T_* = 2$; $z = 1/3$

Значення $T_* \approx 1.66$ та $z \approx 0.44$ отримані в результаті апроксимації кривої співіснування, також обчислено значення $T_c \approx 0.505$, що всього на 1% відрізняється від теоретичного, та майже на 2% від представленого у роботі [60] значення 0.513. Очевидно, що дані для коефіцієнта поверхневого натягу добре корелюють із теоретичними значеннями, отриманими в рамках підходу глобального ізоморфізму, що виправдовує послідовність нашого підходу.

Зауважимо, що лише у роботі [60] саме дані симуляції досить точно відтворюються за допомогою підходу ГІ, це стосується не тільки коефіцієнта поверхневого натягу, але і бінодалей у координатах (ρ, T) . Для симуляції використовувалася система з періодичними граничними умовами, з взаємодіючими Л-Дж дисками при значеннях хімічного потенціалу та температур, що відповідають співіснуванню фаз. Використовувався метод Монте-Карло великої канонічної матриці переходу (див. [69]). Теоретичні ж моделі, що відповідають різноманітним наближенням теорії функціонала густини (DFT), зокрема теорія пертурбацій Баркера-Хендерсона у наближенні випадкових фаз (RPA="random phase approximation"), наближення Вікса-Чендлера-Андерсена (WCA) з RPA та без, дають значно вищі перед-

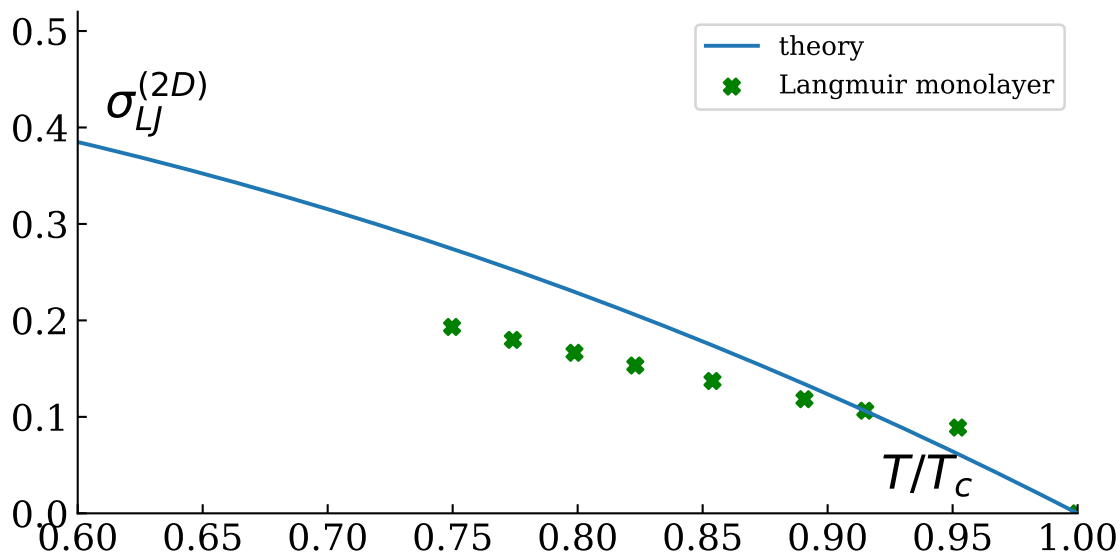


Рис. 3.4. Результат застосування (3.15) до даних [68]

бачення для критичної температури у порівнянні з даними симуляції. Наш теоретичний підхід значно краще узгоджується з їх чисельними даними.

Іншим цікавим прикладом двовимірних систем є Ленгмюрівська проба [68] системи, що являє собою моношар частинок, взаємодіючих за усередненим потенціалом, отриманим з coarse-grained теорії через відповідність силам у тривимірному просторі. Основне, що нас цікавить є те, що даний потенціал також задовольняє умову ізоморфності з ґратковою моделлю, так як його притягувальна складова пропорційна r^{-6} . Для обчислення лінійного натягу у роботі розраховується тензор тиску (1.7). Зазначимо, що критична температура у [68] $T_c \approx 0.548$ досить близька до нашої теорії для Л-Дж $T_c = 0.5$, з аналізу бінодалей також маємо $z \approx 0.5$ у найкращому випадку, що також відповідає традиційному значенню $z = D/6$, хоча тривимірна крива співіснування краще відтворює дані [68] з $z = 0.5$. У даній роботі також зазначається, що значення критичної асимптотики більше відповідають тривимірному випадку, ніж двовимірному. Тому наше теоретичне передбачення (див. Рис. 3.4) для двовимірних систем виглядає слабшим, ніж у порівнянні зі справжніми двовимірними системами, адже для даних симуляцій навіть критична асимптотика не є достовірною. Та-

ким чином на прикладі коефіцієнта поверхневого натягу стверджуємо, що подібний аналіз тривимірних систем за допомогою Ленгмюрівської проби не зводить системи просто до двовимірних.

3.4. Співвідношення між критичними амплітудами деяких величин ґраткового газу та флюїду Леннарда-Джонса

Інший безпосередній наслідок (3.7) стосується критичної амплітуди $s^{(0)}$ коефіцієнта поверхневого натягу:

$$\sigma = s^{(0)} |\tau|^{(D-1)\nu} + \dots, \quad \tau = 1 - T/T_c \quad (3.18)$$

Зв'язок критичних амплітуд коефіцієнта поверхневого натягу відповідних систем такий:

$$s_{LJ}^{(0)} = \frac{1}{4} s_{Is}^{(0)} (1+z)^{(D-1)\nu} \quad (3.19)$$

Коефіцієнт $1/4$ у (3.15) і (3.19) з'являється через співвідношення (2.12).

Крім того, значення критичної амплітуди в 2D випадку, яке впливає з даних [60]:

$$s_{LJ}^{(0)} \approx 1.318,$$

що недалеко від теоретичного значення $s_{LJ}^{(0)} = 4/3$. Таким чином, принаймні у випадку 2D, загальна ситуація із застосуванням (2.6 - 2.7) до цієї системи виглядає набагато кращою на відміну від інших теоретичних підходів, використаних у [60] для порівняння, оскільки вони не змогли відтворити як бінодаль, так і коефіцієнт поверхневого натягу.

Результати (3.19) узагальнено в таблиці 3.1. Там для порівняння наведені типові значення амплітуди, відомі з комп'ютерного моделювання для 3D флюїду Л-Дж. Зауважимо, що ці значення розсіяні в широкому інтервалі $2.1 \leq s_{LJ}^{(0)} \leq 2.94$. Така невизначеність зумовлена неточністю фіксації положення критичної точки, на що також впливає процедура обрізання потенціалу Л-Дж. Як зазначено у [52, 70] це має вирішальне значення для поверхневих властивостей просторово неоднорідних станів, ніж для об'ємних

Таблиця 3.1

Критичні амплітуди коефіцієнта поверхневого натягу для Л-Дж флюїду згідно з Вир. (3.19).

	Ising		LJ-fluid, Eq. (3.19)		LJ-fluid (simulations)	
	D=2	D=3	D=2	D=3	D=2	D=3
$s^{(0)}$	4 ^a	6.77 ^b	4/3	2.82	$\approx 1.32^g$	2.22 ^d
						2.60 \pm 0.04 ^e
						2.94 \pm 0.05 ^f

^a Onsager's solution

^d Ref. [72]

^g Ref. [60]

^b Ref. [73], [74]

^e Ref. [75]

^c Ref. [66]

^f Ref. [76]

термодинамічних властивостей гомогенних станів (див. також [71], де вивчалася 2D система). У той же час, здається, що незалежно від радіуса зрізання закон прямолінійного діаметра і лінійність Зено-лінії спостерігаються в комп'ютерному моделюванні для широкого набору модельних потенціалів, включаючи потенціали Мі (див. [25] і посилання там). Відношення (3.19) є прямим наслідком підходу глобального ізоморфізму та може бути корисним для порівняння результатів для ґраткових і флюїдних систем.

Аналогічне співвідношення можна отримати для критичних амплітуд будь-якої іншої термодинамічної величини відповідно до її визначення та з урахуванням (2.6). Наприклад, для амплітуди бінодалі густини B :

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{2\rho_c} = B^{(0)}|\tau|^\beta$$

це виглядає наступним чином :

$$B_{LJ}^{(0)} = (1 + z)^\beta B_{Is}^{(0)} \quad (3.20)$$

Відповідні оцінки амплітуди флюїду Л-Дж $B^{(0)}$ у 2D та 3D випадках наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Критичні амплітуди густини

$B^{(0)}$

	Ising		LJ-fluid, (3.20)	
	D=2	D=3	D=2	D=3
$B^{(0)}$	1.1 ^a	1.69 ^b	1.14	1.93

^a Onsager's solution

^c Ref. [66]

^b Ref. [77]

^d Ref. [72]

Крім того, щоб зв'язати ξ_{LJ} з ξ_{Is} , ми можемо використати універсальність співвідношення Фіска-Відома для критичної асимптотики коефіцієнта поверхневого натягу [50]:

$$W_- = \lim_{t \rightarrow t_c - 0} \frac{\sigma(t)}{t} \xi(t)^{D-1} \quad (3.21)$$

де ξ – кореляційна довжина. На основі точного результату Онзагера у 2-вимірному просторі $W_- = 0.310$ з (3.4) та (3.21) ми можемо отримати оцінку:

$$\xi_{eff}(t)/\xi(t) \rightarrow 1.515, \quad t \rightarrow t_c$$

Дійсно, з (3.19) ми отримуємо наступне співвідношення між критичними амплітудами кореляційної довжини $\xi^{(0)} = \xi |\tau|^\nu$, $\tau \rightarrow 0$:

$$\frac{\xi_{Is}^{(0)}}{\xi_{LJ}^{(0)}} = \left(\frac{s_{LJ}^{(0)} t_c / J}{s_{Is}^{(0)} T_c / \varepsilon} \right)^{\frac{1}{D-1}} = \frac{D+6}{6} \left(\frac{t_c / J}{4 T_c / \varepsilon} \right)^{\frac{1}{D-1}}$$

3.5. Аналіз парахор

Для широкого класу рідин проводиться аналіз характеристики, яка вміщує у собі коефіцієнт поверхневого натягу рідини з густинами рідини і пари, і називається парахор. Це було запропоновано ще на початку 20-го століття [53], і для речовин з молярною масою M визначається наступним чином:

$$Par = \sigma^{1/4} M / (\rho_{liq} - \rho_{vap})$$

Дана характеристика майже не залежить від температури у досить широкому діапазоні температур (див. Рис. 3.5). Аналітична формула, що використовується нами для розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу двовимірних систем не відповідає подібному перетворенню. Також модельний закон для тривимірних систем матиме складніший вигляд, ніж просто пропорційність поверхневого натягу деякому ступеню різниці густин рідини і пари. Але спочатку продемонструємо це на прикладі 2D систем. На Рис. 3.6 зображена температурна залежність відношення $\sigma^a / (\rho_l - \rho_v)$ від зведеної температури для двовимірного флюїду, характеристики якого отримані з

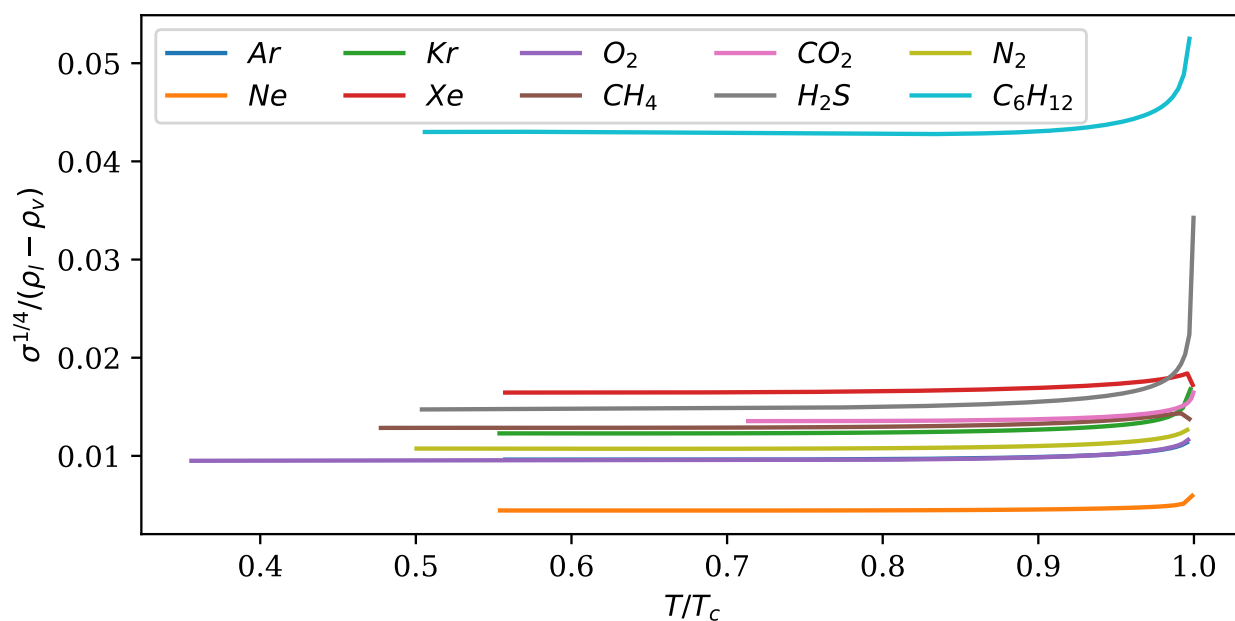


Рис. 3.5. Значення парахора для деяких простих 3D флюїдів

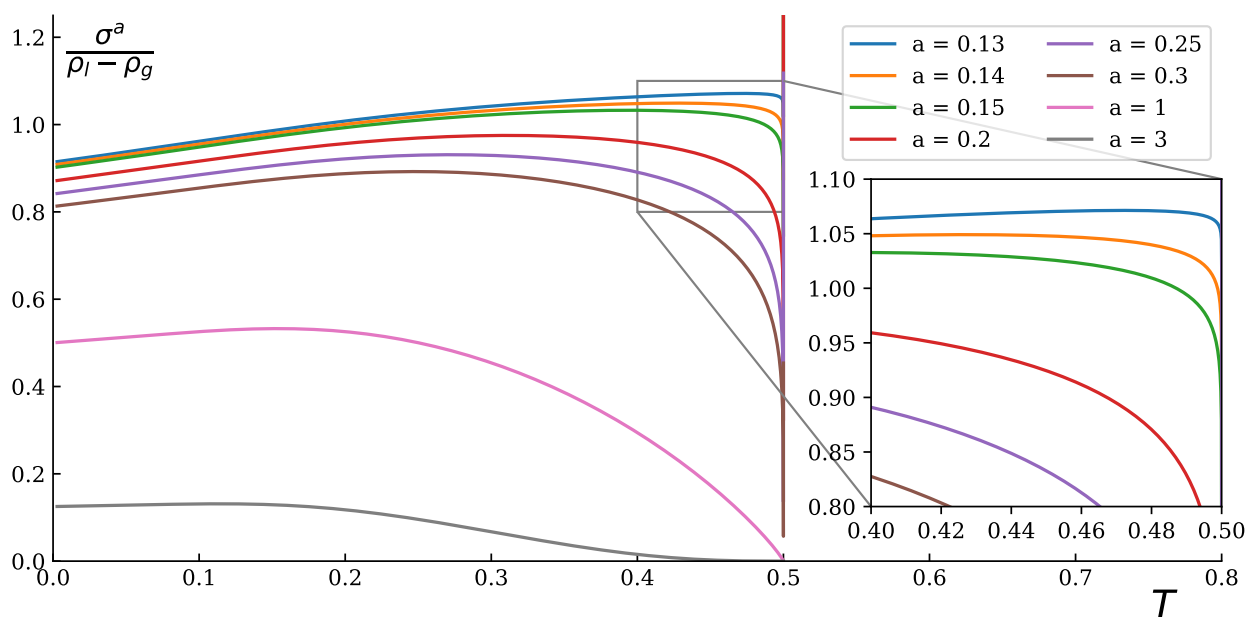


Рис. 3.6. Визначення показника a при коефіцієнті поверхневого натягу для існування парахора у 2D.

граткової моделі. Дійсно на інтервалі температур від потрібної точки до критичної можна ввести такий показник a , при якому двовимірний парахор буде майже незмінним, але в цілому не спостерігається просторового масштабування для парахори як у випадку точного розв'язку, так і у формулі Кірквуда-Бафа.

Загалом парахор широко використовується у фізичній хімії як зручна характеристика для підгонки коефіцієнтів поверхневого натягу різноманітних сумішей, але все ж перетворення Γ дозволяють краще відтворити температурну поведінку термодинамічних властивостей у широкому інтервалі температур.

3.6. Пряме зіставлення з тривимірними флюїдами

Даних для коефіцієнтів поверхневого натягу різноманітних речовин існує достатньо у випадку тривимірних систем. Для порівняння нашого підходу у якомога більш широкому інтервалі температур, ми використаємо

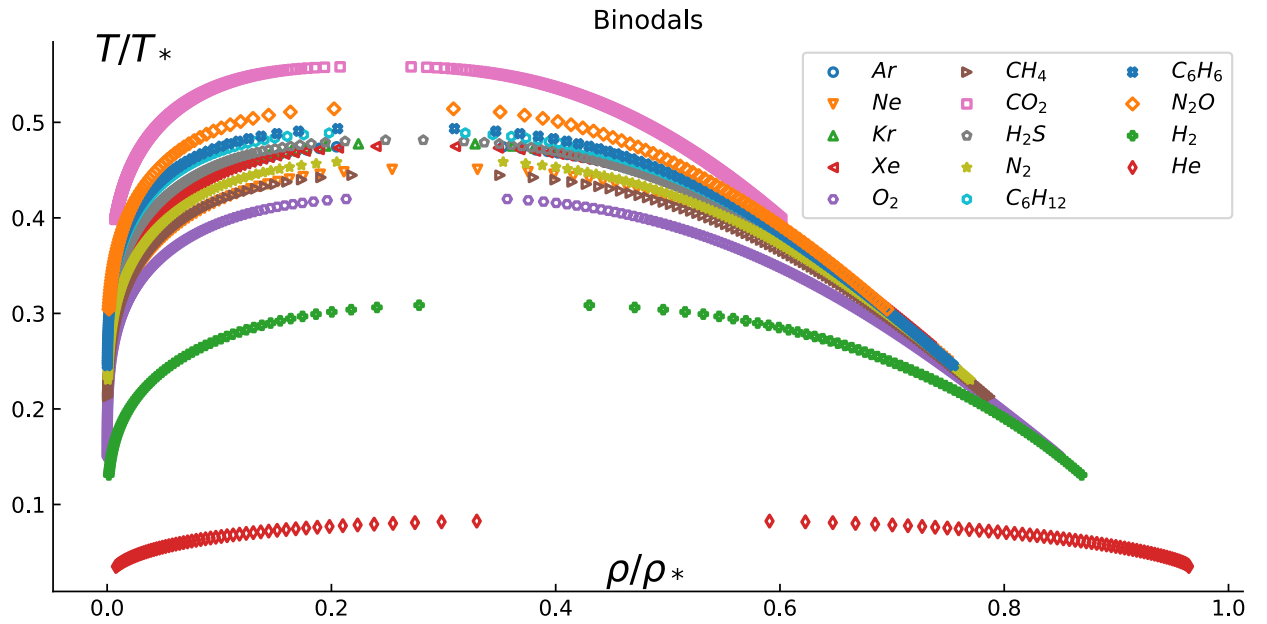


Рис. 3.7. Криві співіснування у зведених до T_* та ρ_* координатах.

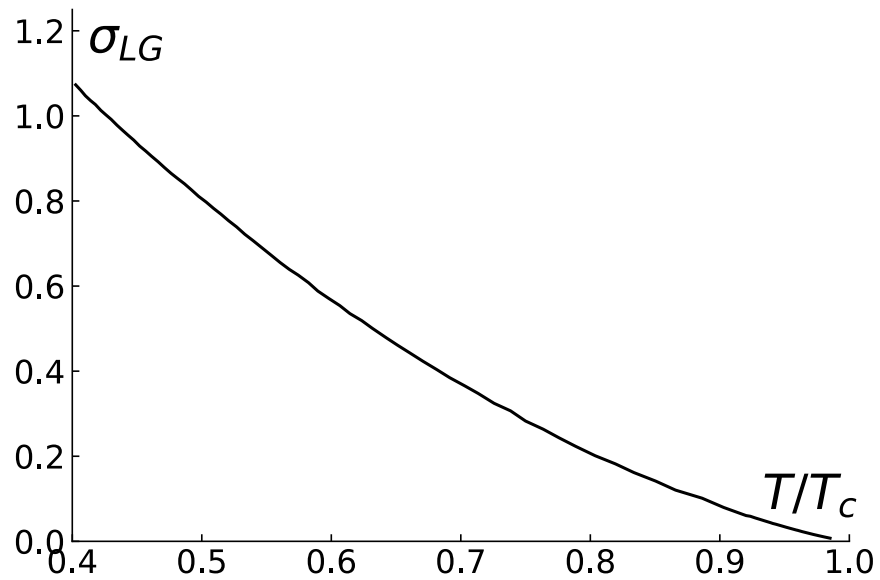


Рис. 3.8. Коефіцієнт поверхневого натягу ґраткового газу від температури з роботи [78].

дані з NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>). Проведемо перевірку на прикладі деяких простих флюїдів. В майбутньому для перетворень (2.6-2.7) константи для флюїдів ρ_* , T_* , z розрахуємо з кривих співіснувань для них (див. Рис. 3.7).

Для використання перетворень ізоморфізму з моделлю Ізінга потрібна модель для поверхневого натягу ґраткового газу σ_{LG} , але точного розв'язку навіть для найпростішої ґратки у 3D поки що не існує. Але є роботи, в яких розглянуто термодинамічні властивості ґраткового газу чисельно. Наприклад, у роботі [78] є залежність $\sigma_{LG}(\beta)$ у діапазоні температур від $[0.4t_c, t_c]$, там $\beta_c = 0.221652(3)$, тобто $t_c \approx 4.51$. Ми використаємо ці дані, використавши з перетворень ізоморфізму лише ту частину, що стосується температури: $\sigma_{LG}(t) \rightarrow \sigma_{fl} = \sigma_{LG}(T(t))$.

Графічно залежність коефіцієнта поверхневого натягу від температури можна побачити на Рис. 3.8. Спробуємо застосувати перетворення (2.6) до T , і порівняємо значення для ряду речовин з бази даних NIST. Коефіцієнт поверхневого натягу, як і інші фізичні величини зведемо до безрозмірного вигляду через ε/d^2 . Дані, використані у нормуванні, взято з Табл. 3.3.

Зобразимо температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу від температури для деяких флюїдів. На Рис. 3.9 очевидно постає проблема нормування σ , адже майже всі криві мають різні низькотемпературні безрозмірні амплітуди та відповідні амплітуди в околі критичної точки. Припускаємо, що параметри потенціалу Леннарда-Джонса, знайдені для наведених флюїдів, недостатньо точно описують реальний закон взаємодії.

Спробуємо звести коефіцієнт поверхневого натягу до безрозмірного вигляду іншим чином. Замість констант ε та d потенціалу Леннарда-Джонса використаємо лише параметри флюїда, які відомі для кривої співіснування. Оскільки параметр відстані d подібний до розміру молекули, то логічно його пов'язати з $d_* = (\rho_*/N_A)^{-1/3}$, в свою чергу енергія взаємодії ε може бути подібна до такої характеристики флюїду $\varepsilon^* = \frac{k_B T_c}{Z_c^{fl}}$, де Z_c^{fl} – фактор

Речовина	$d, \text{Å}$	$\varepsilon/k_B, \text{K}$	Z_c^{fl}	T_c, K	T_*, K	$\rho_*, \text{mol/L}$
Ar	3.54	93.3	0.29	150.7	316.0	48.3
Ne	2.82	32.8	0.30	44.4	98.0	82.5
Kr	3.65	178.9	0.29	209.5	438.0	39.7
Xe	4.05	231.0	0.29	289.7	610.0	30.7
O ₂	3.47	106.7	0.29	154.6	367.0	47.9
CH ₄	3.76	148.6	0.29	190.6	427.0	35.7
CO ₂	3.94	195.2	0.27	304.1	545.0	44.5
H ₂ S	3.62	301.1	0.28	373.1	775.0	38.4
N ₂	3.8	71.4	0.29	126.2	274.0	40.2
C ₆ H ₁₂	6.18	297.1	0.27	553.6	1129.0	12.5
C ₆ H ₆	5.35	412.3	0.27	562.0	1137.0	15.2
N ₂ O	3.83	232.4	0.27	309.5	601.0	40.4
H ₂	2.83	59.7	0.30	33.1	107.0	43.9
He	2.66	10.2	0.30	5.2	62.0	37.8

Таблиця 3.3

Константи Л-Дж, обчислені з даних про в'язкість [79], та параметри ГІ ρ_* , T_* (див. Рис. 3.7).

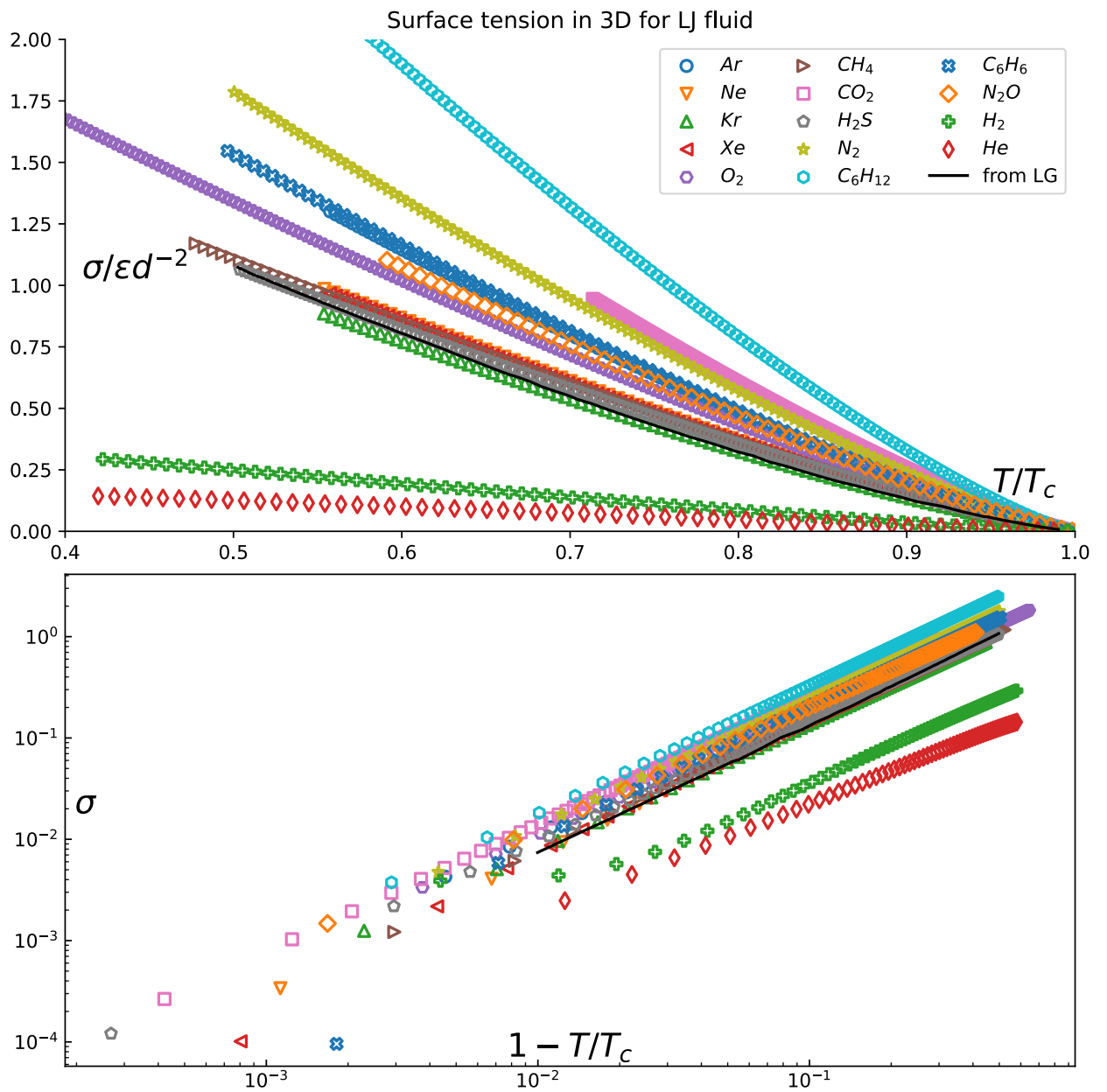


Рис. 3.9. Коефіцієнт поверхневого натягу різноманітних флюїдів. Суцільна крива – теорія з прямої підстановки $\sigma = \sigma_{LG}(T(t))$

стисливості у СР. Продемонструємо доречність такої заміни для різних флюїдів за допомогою Рис. 3.10. Бачимо, що заміна може відбутися, так як майже для всіх речовин величини відповідно пропорційні. Побудуємо графіки для по-новому нормованого коефіцієнта поверхневого натягу від температур, нормованих на критичну T/T_c для флюїдів З Рис. 3.11 видно, що значення коефіцієнта поверхневого натягу можуть бути асимптотично продовжені в область низьких температурах, тобто можемо умовно визначити значення $\sigma(0)$, яке, звичайно, у реальному випадку недосяжне, адже потрібна точка з переходом у тверду фазу спостерігатиметься раніше. У Табл. 3.4 наведено ці значення, видно, що для більшості флюїдів це значення приблизно однакове і дорівнює 0.44.

Для гелію та водню бачимо значні відхилення, пов'язуємо це з необхідністю знання рівняння стану для правильного обчислення T_* та ρ_* з бінодалі для даних флюїдів, а не просто спираючись на дотичність зено-елементу. Також відхилення можливі через вагомість вкладу від квантових ефектів. В майбутньому для узагальнення нормуватимемо значення коефіцієнта поверхневого натягу флюїду до його значення у потрібній точці – тоді, коли реально спостерігається найбільше значення коефіцієнта поверхневого натягу для більшості речовин.

Зазначимо, що переважно чисельно розраховують коефіцієнт поверхневого натягу через тензор тиску з попереднім моделюванням профілю густини на межі «рідина-пар». Тому, по-перше, крива співіснування є додатковим фактором, що може бути використана нами у майбутньому, по-друге, окрім поверхневого натягу є логічним аналізувати ширину міжфазної гра-

Ar	Ne	Kr	Xe	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	N ₂ O	H ₂	He
0.44	0.42	0.44	0.44	0.37	0.41	0.53	0.44	0.42	0.44	0.45	0.48	0.29	0.09

Таблиця 3.4

Нормоване асимптотичне значення σ при $T = 0$.

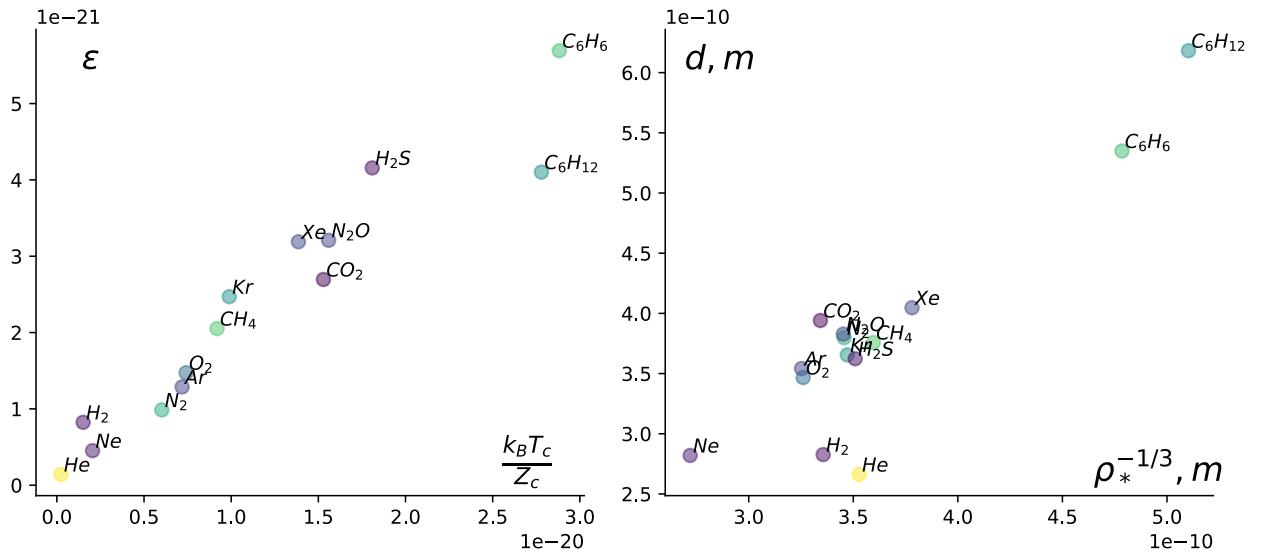


Рис. 3.10. Порівняння параметрів знерозмірювання для енергії (зліва) та довжини (справа).

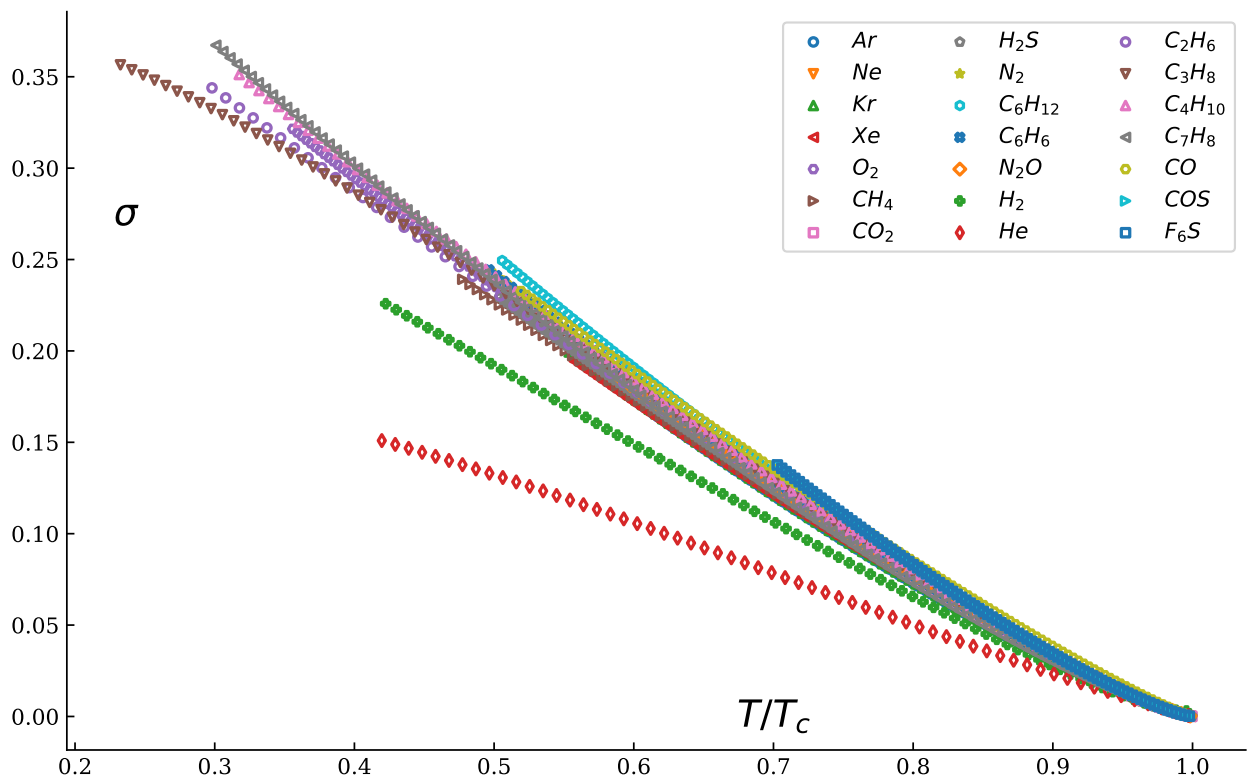


Рис. 3.11. Знерозмірений коефіцієнт поверхневого натягу для флюїдів від температури T/T_c .

ниці. Більш детальний розгляд цього питання зроблено у наступному розділі, де дається узагальнення виразу (3.4).

3.7. Висновки до розділу 3

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

- Поверхнева складова термодинамічних потенціалів відокремлюється від об'ємної, тому може бути розглянутою незалежно, тобто пропонуємо коефіцієнт поверхневого натягу флюїду шукати через ізоморфізм з гратковим газом, визначивши спочатку коефіцієнт поверхневого натягу в моделі Ізінга. Ми просто «прирівнюємо» відповідні термодинамічні параметри систем з поправкою на перетворення (2.6 - 2.7).
- Об'ємні характеристики Леннард-Джонсонівського флюїду досить точно відтворюються за допомогою простої кубічної моделі граткового газу із взаємодією найближчих сусідів. Зокрема, отримано значення критичних параметрів для фактора стисливості і фугітивності, і продемонстровано їх універсальність.
- Перевірено перетворення глобального ізоморфізму на прикладі двовимірних систем з використанням точного розв'язку Онзагера, і отримано майже точну відповідність між моделюванням і результатами аналітичних обчислень.
- На прикладі Ленгмюрівської проби продемонстровано невідповідність моношару з 3D системи двовимірним моделям.
- Проаналізовано узагальнений вираз Вудбарі для коефіцієнта поверхневого натягу у просторі будь-якої розмірності, вказано на проблему неточності у відтворенні критичної асимптотики. Застосовано наближення Брегга-Вільямса до вказаного підходу для відтворення критичних показників.
- Виявлено, що парахора не є адекватним параметром для аналізу

фазових переходів, і використання парахори для глобального ізоморфізму не є виправданим, хоча вираз для цієї фізичної характеристики є досить простим і інтуїтивним. Показано, що двовимірний флюїд не має просторового масштабування для парахори, як і точна формула Кірквуда-Бафа.

- З доступних результатів симуляцій або чисельних розв'язків інтегральних рівнянь найновіші результати для коефіцієнта поверхневого натягу повністю узгоджуються з нашою теорією при її застосуванні у двовимірному просторі. Часто дані розрахунків переоцінюють критичну точку форму бінодалі у 2D випадку в околі критичної температури.
- Продемонстровано широкий розкид значень для коефіцієнта поверхневого натягу при прямому зіставленні реальних флюїдів зі значеннями флюїдів, нормованими на константи Леннарда-Джонса. На заміну їм запропоновано нормування через термодинамічні параметри T_c та ρ_* флюїду, що вже дозволяє майже всі флюїди звести в один клас речовин. Значні відхилення, що спостерігаються для водню та гелію можуть вказувати на важливість врахування квантових ефектів у теорії.
- Отримано результати для критичних амплітуд коефіцієнта поверхневого натягу та густини флюїду, що показують адекватність застосування ґраткових моделей через глобальний ізоморфізм.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ ГЛОБАЛЬНОГО ІЗОМОРФІЗМУ ДО ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РЕАЛЬНИХ ФЛЮЇДІВ

4.1. Модифікований вираз Вудбарі

У попередніх розділах ми перевірили валідність застосування ГІ до двовимірних систем за допомогою точного розв'язку Онзагера для 2D моделі Ізінга. Щоб адаптувати рівняння для тривимірного простору, ми мусимо звернутися до існуючих спроб розв'язків тривимірної ґратки – таким є, наприклад, вираз Вудбарі (3.4). Недоліком даного наближення є невідповідність критичних показників дійсності. Дійсно, критична поведінка з (3.4): $\sigma \propto \Delta \rho^2 \propto (t_c - t)^1$, коли потрібно $\sigma \propto \Delta \rho^{3.8} \propto (t_c - t)^{1.287}$. Ми спробуємо знайти просту модифікацію виразу Вудбарі, що відповідатиме правильній критичній асимптотиці, використовуючи формулу Тріценберга – Цванціґа [80] з флуктуаційної теорії поверхневого натягу у локальному наближенні для прямої кореляційної функції:

$$\sigma = kT \iint dz_1 dz_2 \frac{d\rho(z_1)}{dz_1} K_2(z_1, z_2) \frac{d\rho(z_2)}{dz_2}. \quad (4.1)$$

Тут ядро

$$K_2(z_1, z_2) = \frac{1}{4} \int dz_1 dz_2 d^{D-1} \mathbf{R} R^2 C_2(z_1, z_2; R), \quad (4.2)$$

де у 3D випадку $\mathbf{R} = (x, y)$ – вектор вздовж плоскої межі, а C_2 – пряма кореляційна функція для відповідного неоднорідного стану [43].

Як відомо з [81], вираз (4.1) еквівалентний виразу знаходження коефіцієнта поверхневого натягу через тензор тиску Кірквуда – Бафа:

$$\sigma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz [\langle p^z(R) \rangle - \langle p^r(R) \rangle] \quad (4.3)$$

Обидві теорії (4.1) та (4.3) претендують на аналітичну точність у всьому діапазоні температур.

В теорії квазітермодинаміки профіль густини можна представити наступним чином :

$$\rho(z) = \rho_0 - \frac{\Delta\rho}{2} f(z), \quad \rho_0 = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_g),$$

де $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$, $\Delta\rho \sim \tau^\beta$, а функція профілю має такі властивості, при умові існування перехідного проміжку розміром L :

$$f(z) \rightarrow \begin{cases} +1, & z \rightarrow +L/2 \\ -1, & z \rightarrow -L/2 \end{cases} \quad \left. \frac{df}{dz} \right|_{L/2} = 0 \quad \left. \frac{df}{dz} \right|_{-L/2} = 0.$$

Квадратний градієнт ван дер Ваальсового наближення дає результат

$$\sigma_{vdW} = \frac{b}{2} \int_{-L/2}^{+L/2} \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 dz$$

з $b = -\frac{1}{3} \int r^2 u(r) d\mathbf{r} = \text{const}$ впливає з (4.1) у локальному наближенні для ядра $K_2 \sim \delta(z_1 - z_2)$, це у свою чергу призводить до неточної критичної асимптотики $\sigma_{vdW} \propto |\tau|^{2\beta+\nu}$ замість $\sigma \propto |\tau|^{(D-1)\nu}$. Знайдемо інше наближення для ядра $K_2(z_1, z_2)$.

Проаналізуємо можливості для вигляду C_2 у (4.2). Зауважимо, що основний внесок у критичну поведінку коефіцієнта поверхневого натягу в (4.1) зумовлений симетричною частиною функції C_2 . Оскільки коефіцієнт поверхневого натягу σ дорівнює нулю в критичній точці, його критична поведінка визначається надмірною (понад критичне значення) частиною C_2 . Використовуючи стандартне співвідношення у наближенні Орнштейна-Церніке отримуємо:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \int C_2(\rho; \mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_{12} \quad (4.4)$$

і критичну асимптотику $\left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_T \propto |\tau|^\gamma$, для надмірної частини C_2 з (4.4) ми

отримуємо:

$$C_2^{(ex)}(\rho; \mathbf{r}_{12}) \propto |\tau|^{2-\alpha+\gamma} \propto \frac{1}{\xi^{D+2-\eta}}$$

Припускається, що характерний розмір області інтегрування в (4.4) має порядок кореляційної довжини ξ принаймні в околі критичної точки. Тому ядро K_2 масштабується в основному як

$$K_2(z_1, z_2) = \frac{1}{4} \int d^{D-1} \mathbf{R} R^2 C_2(z_1, z_2; R) \propto \frac{\xi^{D+1}}{\xi^{D+2-\eta}} \propto \frac{1}{\xi^{1-\eta}}$$

що дає вклад у критичну асимптотику коефіцієнта поверхневого натягу. Підстановка цього результату в (4.1) дає стандартний результат масштабування для σ :

$$\sigma \propto \frac{\Delta\rho^2}{\xi^{1-\eta}} \propto |\tau|^{2\beta+\nu(1-\eta)} = |\tau|^{(D-1)\nu} \quad (4.5)$$

У випадку флюїду існує невизначеність стосовно параметра ξ , оскільки існує цілий ряд параметрів, пов'язаних з поверхневими явищами: наприклад, довжина капілярної хвилі, довжина Толмана, дві кореляційні довжини об'ємних фаз (в моделі Ізінга дві об'ємні кореляційні довжини збігаються через симетрію «частинка-пустота»), а також ширина самої поверхні розділу, що може визначатися як частина просторового параметру L , де густини на профілю відрізняються від об'ємних значень ρ_l та ρ_g , наприклад, на $10\% \Delta\rho$. Беручи це до уваги, ми модифікуємо формулу Вудбарі наступним чином:

$$\sigma_{latt} = \frac{\sigma_0}{4} \frac{t}{\xi_{\text{eff}}^{1-\eta}} \frac{1-2x_{gas}}{x_c} \ln \frac{1-x_{gas}}{x_{gas}} \quad (4.6)$$

Тут $x_c = 1/2$, а довжину ξ_{eff} можна розглядати як ефективну товщину межі розділу в одиницях молекулярного розміру. Далі ми використовуємо безрозмірні одиниці для масштабу довжини. Коефіцієнт амплітуди σ_0 визначається шляхом узгодження з деякою опорною точкою і далі буде використовуватися як параметр обробки. Зазначимо, що вираз (4.6) має правильну критичну асимптоту для коефіцієнта поверхневого натягу $\sigma \propto |\tau|^{(D-1)\nu}$ за умови, що ефективна ширина поверхні поводить як $\xi_{\text{eff}} \propto |\tau|^{-\nu}$. Відтепер

формулу (4.6) можна використати для отримання коефіцієнта поверхневого натягу флюїду Л-Дж, якщо ми доповнимо її співвідношеннями глобального ізоморфізму (2.6). Але спочатку надамо фізичний зміст параметру ξ_{eff} .

4.2. Визначення ширини міжфазної поверхні флюїду

Поняття ширини Δ межі розділу разом із поверхневим натягом є важливою інтегральною характеристикою співіснування фаз і пов'язаного з ним неоднорідного стану. Поблизу критичної точки вона розходиться так само швидко, як кореляційна довжина ξ системи. Саме визначення міжфазної поверхні супроводжується часто ускладненнями, пов'язаними з неможливістю її локалізації у відсутності стабілізуючого поля, наприклад, такого як слабкого гравітаційного. Тобто внаслідок великих відхилень міжфазної поверхні з площею $A \rightarrow \infty$ від рівноважного положення (так званої поверхні Гіббса - положення нульової адсорбції) середня густина $\rho(z)$ на будь-якій висоті z являє собою середнє між густинами двох фаз, а сама міжфазна поверхня виявляється нескінченно великою. У околі критичної точки це не є проблемою, адже тоді при прямуванні кореляційної довжини до нескінченності при кінцевому розмірі систем всі частинки є скорельованими, але при інших температурах без поля часто є нестабільність. Якщо ж зафіксувати площу або додати гравітацію, то товщина поверхні тепер буде параметризована A та g , і не буде по змісту властивістю фазової рівноваги. У свій час Еванс [82] вніс ясність у це питання, і показав, що хоча профіль у відсутності гравітації не може локалізуватися у просторі, але має кінцеву товщину при граничному переході $g \rightarrow 0$.

Спробуємо визначити ширину межі розділу як характеристику профілю густини з основ теорії рідинного стану. Розглянемо співвідношення Орнштейна–Церніке, подібне до (1.10), між повною та прямою парними

кореляційними функціями G_2 та C_2 відповідно в неоднорідному стані [43]:

$$G_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \int C_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) G_2(\vec{r}_3, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_3) d\vec{r}_3 \quad (4.7)$$

Вводимо оператор вигляду (4.8)

$$\hat{G}_2 = \hat{C}_2 + \hat{Q}[\rho]. \quad (4.8)$$

Тут оператор \hat{Q} як наслідок такий

$$\hat{Q} = \hat{C}_2 \star \hat{G}_2$$

де \star означає згортку. У просторово однорідному випадку єдиної об'ємної фази з однорідною рівноважною густиною $\rho_{eq} = 1/v_{eq}$ співвідношення (4.7) можна розглядати за допомогою Фур'є-представлення у більш компактній формі

$$\hat{C}_2(\mathbf{k}) = \frac{\hat{G}_2(\mathbf{k})}{1 + \rho_{eq} \hat{G}_2(\mathbf{k})} \quad (4.9)$$

Вираз (4.9) можна записати як співвідношення між деякими конкретними об'ємами, визначеними повною та прямою кореляційними функціями:

$$\frac{1}{\tilde{C}_2(\mathbf{k})} = \frac{1}{\tilde{G}_2(\mathbf{k})} + \frac{1}{v_{eq}} \quad (4.10)$$

просто з міркувань розмірності. Звернімо увагу, що для молекулярних рідин в околицях критичної точки G_2 є довгодіючими навіть при кінцевому радіусі потенціалу взаємодії, коли C_2 в свою чергу залишаються короткодіючими функціями відповідно [43]. З фізичної точки зору це означає, що функція C_2 описує відгук на локальне збудження густини, коли функція G_2 відповідає за розповсюдження впливу локальної флуктуації густини на всю систему.

У випадку плоскої геометрії важливою є лише z -залежність, перпендикулярна до плоскої поверхні, і тому співвідношення Орнштейна-Церніке можна переписати як співвідношення між деякими характерними масшта-

бами, пов'язаними з відповідними кореляційними функціями. Тому ми можемо записати формальну обернену форму (4.8):

$$\hat{Q}^{-1}\hat{G}_2 = \rho(z) + \hat{Q}^{-1}\hat{C}_2 \quad (4.11)$$

Щоб визначити масштаб довжини, пов'язаний із шириною поверхні, домножимо праву і ліву частини (4.11) на площу, отриману за рахунок диференціювання по z та інтегрування за об'ємом dV , тоді з (4.11) отримуємо:

$$\int \partial_z \hat{Q}^{-1} \hat{G}_2 dV = \int \partial_z \rho dV + \int \partial_z \hat{Q}^{-1} \hat{C}_2 dV \quad (4.12)$$

Очевидно, що всі члени (4.12) мають розмірність оберненої довжини. Позначимо

$$\Lambda \equiv \int \partial_z \left(\hat{Q}^{-1} \hat{G}_2 \right) dV \quad (4.13)$$

Відзначимо, що доданок з густиною у (4.12) та величина (4.13) мають такий самий локальний характер, так як Λ визначається просторовою поведінкою прямої кореляційної функції G_2 , яку можна побачити при порівнянні з (4.10). Вони відрізняються у більшому масштабі, який ідентифікується з характерною довжиною повного члена кореляційної функції в виразі (4.12), який можна переписати в еквівалентній формі:

$$1 = \Lambda^{-1} \int \partial_z \rho dV + \Lambda^{-1} \int \partial_z \left(\hat{Q}^{-1} \hat{C}_2 \right) dV \quad (4.14)$$

Перший доданок у (4.14) являє собою “подвійний” мікроскопічний масштаб довжини, який пов'язаний із прямою кореляційною функцією C_2 , оскільки вона залишається короткочасною навіть у критичній точці, а її інтеграл по відстані визначається густиною. Для нього введемо

$$\xi_0^{-1} = \Lambda^{-1} \int \partial_z \rho dV \quad (4.15)$$

Як було зазначено вище, інший доданок у (4.14) визначається довгостроковою кореляційною функцією, і може бути пов'язаний з ξ_w :

$$\xi_w^{-1} = \Lambda^{-1} \int \partial_z \left(\hat{Q}^{-1} \hat{C}_2 \right) dV. \quad (4.16)$$

Вираз (4.16) природнім чином визначає характерну міжфазну ширину, яка розходиться в критичній точці так само, як і кореляційна довжина. Таким чином, (4.14) приймає вигляд

$$\frac{1}{\xi_0(T)} + \frac{1}{\xi_w(T)} = 1. \quad (4.17)$$

Зазначимо, що довжини (4.16) та (4.15) є безрозмірними з точки зору молекулярного розміру. Очевидно, що припускається, що $\xi_0(T_c) = 1$ при $\xi_{eff}(T_c) \rightarrow \infty$ та $\xi_w(T) > (\gg)1$. З фізичної точки зору можна очікувати, що для флюїдів $\xi_w(T) > \xi_0(T)$, оскільки ξ_0 пов'язана з просторовою поведінкою прямої кореляційної функції, яка проявляється лише на малих відстанях. Враховуючи монотонне зменшення міжфазної ширини ξ_w для простих рідин, де орієнтаційні кореляції досить слабкі, можна на базі (4.17) вивести нижню оцінку температури потрійної точки T_{tr} у вигляді нерівності:

$$\xi_w(T_{tr}) \geq 2 \quad (4.18)$$

В результаті запропоноване визначення міжфазної ширини ξ_w не залежить від довільності правила “ $p/(1-p)$ ” або конкретного експоненціального коефіцієнта, який визначає профіль густини. Зауважимо, що оскільки величина ξ_w пов'язана з власною шириною міжфазної поверхні та враховує визначення ξ_{eff} , ми можемо вважати, що $\xi_{eff}(T_{tr}) > \xi_w(T_{tr})$, оскільки поверхневий натяг включає внесок капілярної хвилі, що збільшує значення коефіцієнта поверхневого натягу та розширює міжфазний профіль, особливо поблизу потрійної точки. В подальшому ми перевіримо дійсність (4.18), а поки що зосередимося на більш детальному формуванні виразу для коефіцієнта поверхневого натягу, вважаючи, що ξ_{eff} подібна до кореляційної довжини.

4.3. Ефективна ширина у випадку ґраткового газу

Як ми зазначали раніше, визначення міжфазної ширини поверхні не є строго фіксованим в різних дослідженнях про аналіз співіснування декількох фаз. Найчастіше це просто ширина профілю густини, для якої вибір кількісної міри залежить від його конкретної функціональної форми (див., наприклад, [83]). Вираз моделі для розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу флюїду (4.6) узгоджується з основною формулою Трітценберга – Цванціґа для поверхневого натягу (4.1). На цій основі перевірено, що рівняння має правильну асимптотичну поведінку

$$\sigma \propto \frac{\Delta\rho^2}{\xi_{eff}^{1-\eta}} \propto |\tau|^{2\beta+\nu(1-\eta)} = |\tau|^{(D-1)\nu}, \quad \xi_{eff} \propto \xi \quad (4.19)$$

подібну до того, що випливає з базового результату (4.1).

Очевидно, щоб розширити вираз (4.19) на широкий діапазон температур, потрібна модель для ξ_{eff} . У попередніх розділах було показано, як можна визначити цю величину власним чином прямо зі співвідношення Орнштейна-Церніке, а також було запропоновано вираз (4.6) для поверхневого натягу ґраткового газу. Нагадуємо, що останній вираз базується на наближенні Бреґга-Вільямса для власного вектора Вудбарі об'ємного представлення поверхневого натягу ґраткового газу [48]. У позначеннях через намагніченість (див. Рис. 4.2) $0 \leq M(t) \leq 1$:

$$\sigma_{latt} = \sigma_0 \frac{t}{\xi_{eff}^{1-\eta}} M(t) \ln \frac{1 + M(t)}{1 - M(t)} \quad (4.20)$$

Тут характерна довжина ξ_{eff} розглядається як ефективна ширина межі розділу в одиницях інтервалу ґратки, вважатимемо, що вона пропорційна безрозмірній кореляційній довжині $\xi_{eff} = a_\xi \xi$. Знайдемо коефіцієнт пропорційності a_ξ . Зазначимо, що розв'язок Вудбарі (3.4) взагалі пропонувався не лише для застосування у 3D просторі, але і у 2D, тому наше рівняння (4.20) використаємо тепер як визначення для ξ_{eff} , та застосуємо до відомих результатів з 2D та 3D моделі Ізінґа.

Оскільки у нас є готовий аналітичний вираз (3.15) для обчислення коефіцієнта поверхневого натягу двовимірного флюїду, ми можемо використати (4.6) як визначення ефективної міжфазної товщини ξ_{eff} на основі наближення Брегга-Вільямса у 2D випадку (m беремо з (3.10)):

$$\xi_{\text{eff}} = \left(\frac{\sigma_0}{2} \frac{m(t)}{\sigma_{LG}(t)} t \ln \frac{1+m(t)}{1-m(t)} \right)^{\frac{1}{1-\eta}} \quad (4.21)$$

Враховуючи співвідношення між температурними змінними (3.11) у 2D, ми отримуємо ефективну товщину флюїду Л-Дж як $\xi_{\text{eff}}(t(T))$.

Тепер ми порівнюємо $\xi_{\text{eff}}(t(T))$ з доступними даними з [84] для кореляційної довжини та міжфазної товщини 2D-флюїду Л-Дж. Так на Рис. 4.1 можна побачити різні величини, обернені до довжини — результат про прямування функцій до нуля у критичній точці є очевидним. Тут для порівняння наведено температурні залежності товщини міжфазної межі, отримані з NVE- і NVT-моделювань згідно з правилом “10-90” [85], але здається, що лише значення кореляційної довжини [84] найкраще відповідають теоретичній кривій.

Важливо, що в цьому випадку ми не маємо жодних апроксимуючих параметрів, тому що всі величини, які ми отримали раніше, базуються ви-

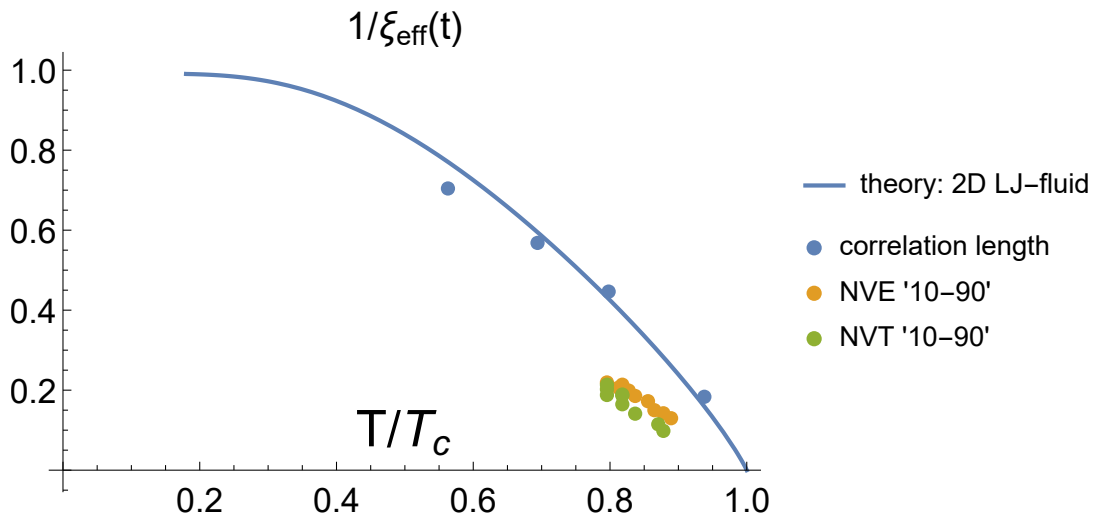


Рис. 4.1. Ефективна ширина поверхні для 2D-флюїду Л-Дж з Вир. (3.15) та (4.21) при $\sigma_0 = 1/2$, $\eta = 1/4$.

ключно на основі моделі ґраткового газу.

Зауважимо, що теоретична крива для 2D-флюїду Л-Дж має сенс лише в інтервалі між потрійною та критичною точками, що є досить вузьким інтервалом температур: $0.41 < T/\varepsilon < 0.5$ [36, 58, 86]. Тепер ми можемо оцінити температуру потрійної точки на основі нерівності (4.18) і розв'язання рівняння $\xi_{eff}(T_{tr}) = 2$. Розв'язок дає значення $T_t \approx 0.38$, яке є досить близьким до значення $T_{tr} \approx 0.41$, отриманого під час моделювання [87, 88]. Як ми зазначали вище, $\xi_{eff} > \xi_w$ і оцінка, заснована на наближеній рівності $\xi_{eff}(T_{tr}) = 2$, дійсно недооцінює температуру потрійної точки.

На основі цього результату ми бачимо, що кореляційна довжина моделі ізоморфної ґратки може бути ототожнена з ефективною товщиною поверхні для флюїду в (4.6).

Перевіримо застосування формули (4.20) як визначення ефективної товщини у 3D випадку для простої кубічної (SC = simple cube) решітки моделі Ізінга. Для цього використаємо дані про намагніченість та кореляційну довжину у тривимірній моделі Ізінга, отримані чисельними методами [89].

З огляду на критичну асимптотику, а також амплітуди фізичних характеристик, що наведені авторами [89], ми шукатимемо апроксимувальну

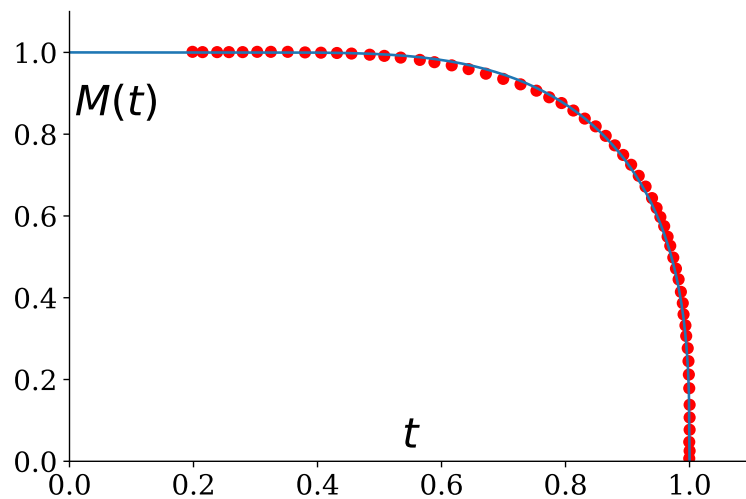


Рис. 4.2. Намагніченість для простої кубічної ґратки. Тут критичний показник $\beta = 0.3305$, $t_{c3D} \approx 4.512$, параметр апроксимації з (4.22) $t_0 = 19.6237$

функцію до даних моделювання (див. Рис. 4.2) у наступному вигляді:

$$M(t) = \left(1 - \exp \left(\frac{t_0}{t_c} (1 - 1/t) \right) \right)^\beta \quad (4.22)$$

В даному випадку ми використовуємо лише 1 параметр апроксимації t_0 , щоб звести числові дані для магнетизації у простій кубічній ґратці до безрозмірного вигляду, не втрачаючи функціональної залежності.

Для порівняння теоретичної залежності для ξ_{eff} з даними ґраткової моделі використовуємо результати робіт [74] та [89]. У якості функції, що апроксимує результати, беремо наступну залежність:

$$\xi/a = 0.25 \cdot |\tau|^{-\nu} + b, \quad 2\nu = 1.267. \quad (4.23)$$

Теоретичні залежності мусять відповідати правильним критичним амплітудам та експонентам. Зазначимо, що деяка невизначеність виникає з вибором b у (4.23) у області низьких температур – експериментальні точки там відсутні, тому аналіз проводимо лише за точками у діапазоні температур

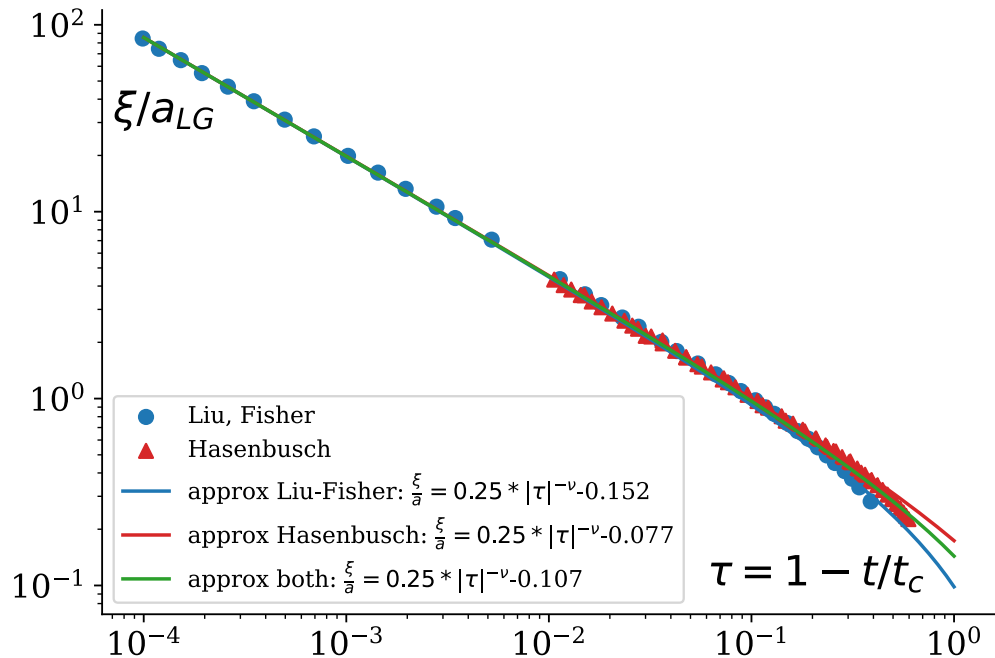


Рис. 4.3. Кореляційна довжина для моделі Ізінга на простій кубічній (SC) ґратці, нормована в одиницях довжини ґратки a_{LG} . Дані [74] та [89], а також апроксимувальні функції (4.23).

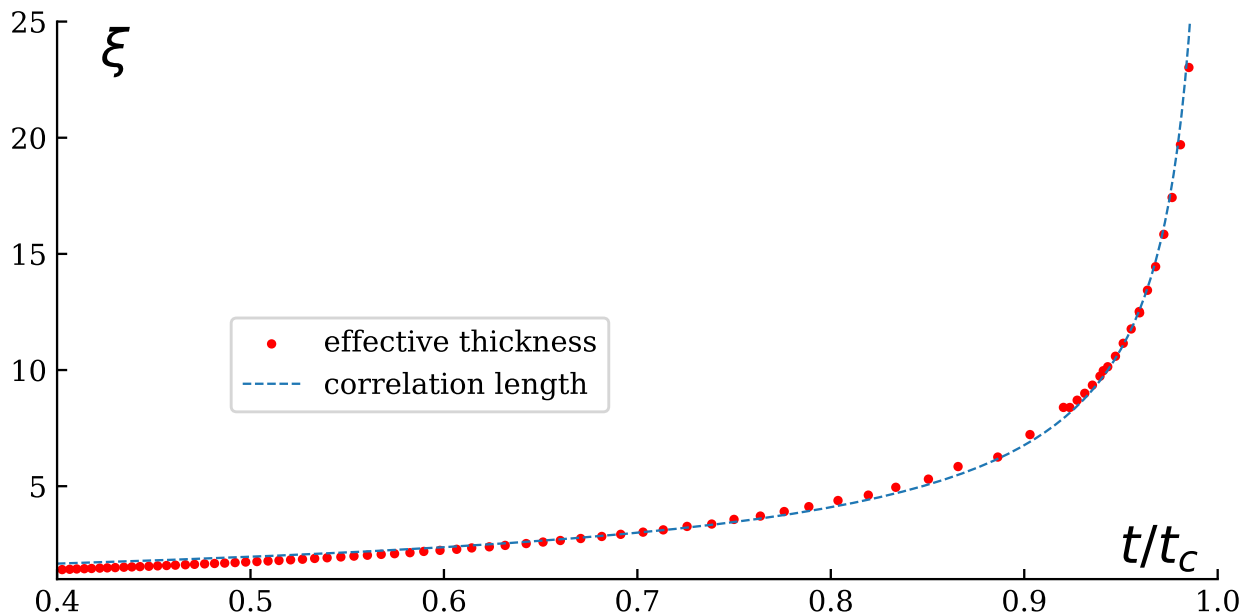


Рис. 4.4. Ефективна товщина поверхні для 3D моделі Ізінга на кубічній ґратці при $\sigma_0 \approx 0.45$, $\eta \approx 0.03$ – червоні точки; нормоване наближення (4.23) для кореляційної довжини при $b \approx 0.1$.

$0.4 \leq t/t_c \leq 1$, та вибираємо значення, яке найкраще узгоджується з обома обчисленнями. Результати апроксимації можна побачити на Рис. 4.3.

Зауважимо, що у вище зазначених роботах абсолютні значення кореляційної довжини, нормовані на деяку величину ґратки a_{LG} , тому у нашому випадку, щоб провести знерозмірювання, ми нормуємо їх на значення $\xi(0)$, і так в подальшому порівнюємо ці значення з ефективною шириною з (4.20). У якості значень коефіцієнта поверхневого натягу моделі Ізінга використаємо вже висвітлені у попередній главі значення на Рис. 3.8. В результаті порівняння ефективної товщини з кореляційною довжиною єдиним параметром апроксимації виступає коефіцієнт σ_0 , для якого отримане значення $\sigma_0 \approx 0.45$, що майже узгоджується з двовимірним випадком, для якого $\sigma_0 = 0.5$. Таким чином використання кореляційної довжини у якості параметра ефективної товщини ми вважаємо правомірним, і застосовуватимемо це у наступному аналізі.

Що стосується потрійної точки, то її оцінка через $\xi(T_{tr}) = 2$ з (4.18)

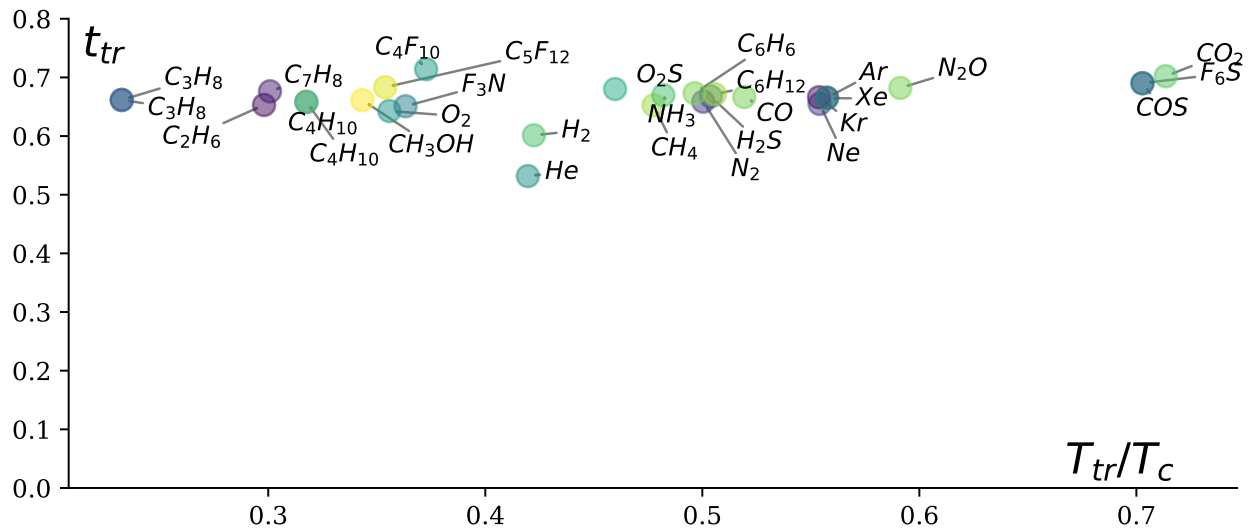


Рис. 4.5. Значення $t(T_{tr})$ для різних речовин

дає результат $t_{tr} \approx 0.51 \div 0.55$. На Рис. (4.5) показані значення для $t(T_{tr})$ ґраткового газу для різноманітних флюїдів, обчислені з використанням перетворень (2.6 - 2.7). Бачимо, що всі значення вище за 0.5, що показує справедливність нашої оцінки (4.18) знизу, хоч для даної вибірки речовин мода становить приблизно 0.66 для t_{tr} , що є дещо більшим значенням. Це не суперечить міркуванням про недооціненість товщини у потрібній точці, викладеним раніше.

4.4. Поверхневий натяг флюїду Леннарда-Джонса

У попередній главі вже застосовано перетворення ПІ до двовимірного флюїду Л-Дж, тепер опишемо поверхневий натяг у 3D системі. Щоб отримати коефіцієнт поверхневого натягу флюїду Л-Дж на основі рівняння (4.20), ми використовуємо числові дані для намагніченості тривимірної моделі Ізінга. Результат розрахунку показано на Рис. 4.6 разом із даними моделювання MD Galliero та ін. [55] для порівняння. Ми вибрали ці дані, тому що для них критична температура $T_c^{(MD)} \approx 1.31$ і критичний індекс $2\nu = 1.26$. Ці значення близькі до оцінки, отриманої з перетворень (2.6 - 2.7) $T_c = 4/3$ і значення експоненти $2\nu = 1.25$ [78], яке ми використовували

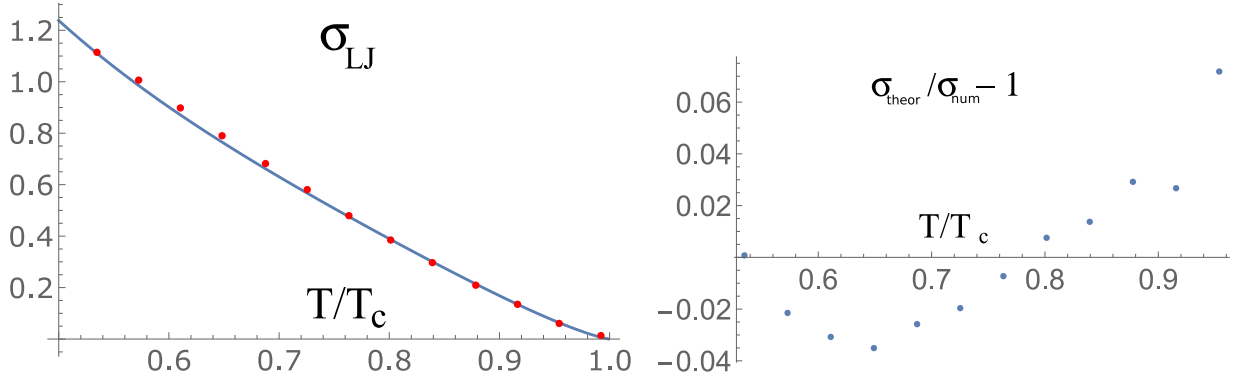


Рис. 4.6. Коефіцієнт поверхневого натягу флюїду Л-Дж відповідно до (4.26). Точки представляють дані [55]. Справа показано відносні відхилення від числових даних.

для кореляційної довжини $\xi(t)$ 3D моделі Ізінга. Звичайно, різниця між (4.6) і даними зростає в міру наближення до критичної точки, але за межами асимптотичної області різниця не перевищує 5%. Звернімо увагу, що згідно з результатом глави 3.4 ми встановили критичну амплітуду коефіцієнта поверхневого натягу $s_{LJ}^{(0)} \approx 2.82$, налаштувавши параметр масштабування $a \approx 0.3$. Будь-які додаткові параметри обробки не були введені, щоб узгодити дані (див. Рис. 4.6) Galliero та ін. [55] про 3D-флюїд Л-Дж, оскільки всю необхідну інформацію ми отримали з результатів моделі Ізінга. На Рис. 4.7 поведінка ефективної амплітуди коефіцієнта поверхневого натягу

$$s_{eff} = \sigma(T) (1 - T/T_c)^{-2\nu} \quad (4.24)$$

показана, оскільки багато авторів використовують просту формулу масштабування (3.18) для обробки даних. Видно, що зміни значення ефективної амплітуди не перевищують 10%. В цілому співвідношення, що стосуються поверхневого натягу та товщини поверхні, ми перевіряли на наявних даних робіт [60, 66, 76, 90–97].

Повернімося знову до аналізу теоретичної формули для обчислення коефіцієнта поверхневого натягу (3.4), доповнивши перетвореннями (2.7):

$$\sigma_{LJ} = \frac{\sigma_0}{4 \xi_{eff}^{1-\eta}} \frac{t_c}{z} \frac{T/T_*}{(1 - T/T_*)^2} \frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_*} \ln \frac{\rho_l}{\rho_g}$$

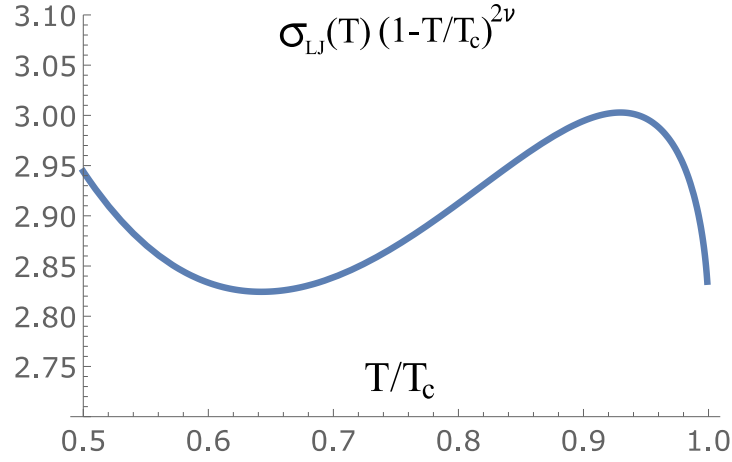


Рис. 4.7. Графік ефективної амплітуди коефіцієнта поверхневого натягу(4.24).

Залежна від густини частина виразу пов'язана з апроксимацією середнього поля Брегга-Вільямса (див. [48]). Коефіцієнт амплітуди σ_0 можна зафіксувати низькотемпературною асимптотою в безрозмірному вигляді:

$$\sigma_{latt}(t) \rightarrow 2, \quad \xi_{eff} \rightarrow 1, \quad t \rightarrow 0$$

Тут ми використовуємо природне припущення, що зі зниженням температури міжфазна ширина прагне до свого мінімального значення – кроку ґратки. Для ґраткової моделі з взаємодією найближчого сусіда це призводить до $\sigma_0 = 1/4$, оскільки $x_{gas} \rightarrow e^{-8J/t}$ при $t \rightarrow 0$.

Незалежно від результатів попереднього розділу застосуємо модифікований вираз (4.6) для пошуку ефективної товщини поверхні у тривимірних моделях для флюїду Л-Дж, тобто ще раз спробуємо продемонструвати достовірність того, що величина ξ_{eff} , яку ми ввели в (4.6), пропорційна кореляційній довжині в моделі Ізінга. Для цього використовуємо дані, отримані в [94] для ефективної міжфазної ширини Δ межі розділу рідина-пара Л-Дж. Використаємо класичний ван дер Ваальсів профіль густини:

$$\rho(z) = \rho_d - \frac{\rho_l - \rho_g}{2} \tanh\left(\frac{2z}{\Delta}\right)$$

для обробки даних. Щоб пов'язати значення міжфазної ширини Δ з кореляційною довжиною моделі Ізінга (див. Рис. 4.3), ми використовуємо просте

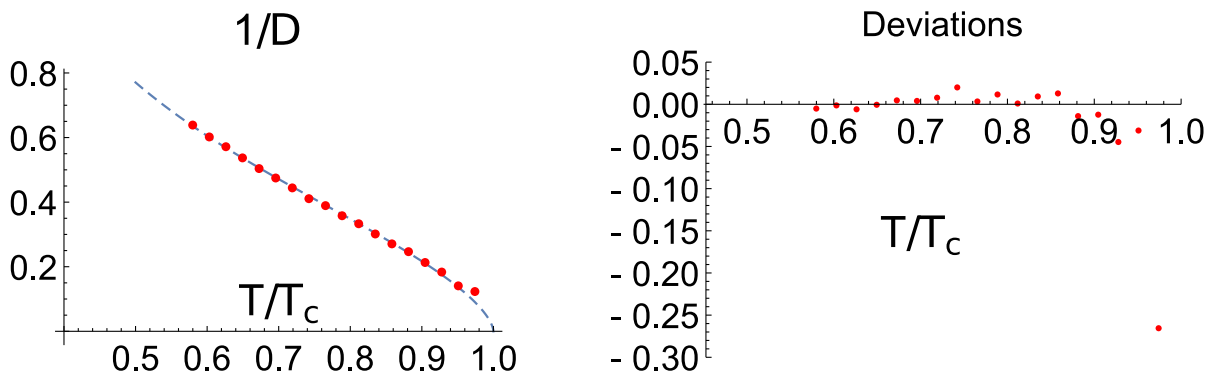


Рис. 4.8. Результат найкращого наближення (пунктирна крива) (4.25) з $a_{\Delta} \approx 0.173$ до даних міжфазної ширини [94] (точки) разом із відносним відхиленням (4.25) від даних (правий графік).

масштабне перетворення:

$$\Delta(T) = \xi_{Is}(t(T))/a_{\Delta} \quad (4.25)$$

і налаштуємо параметр a_{Δ} , щоб знайти найкращу відповідність даним [94]. Тут ми беремо до уваги співвідношення (2.6) між температурними змінними моделі Ізінга та флюїдом Л-Дж для $D = 3$ з $z = 1/2$. Результат показано на Рис. 4.8 із найкращим значенням $a_{\Delta} = 0.173$. Там також представлені відносні відхилення. Ці відхилення зростають при наближенні до флуктуаційної області, де кореляційна довжина істотно зростає. Останнє разом із урізанням потенціалу призводить до більших похибок.

Таким чином у рамках ГІ єдиним розумним вибором для ξ_{eff} буде величина пропорційна кореляційній довжині відповідної моделі ґраткового газу ξ_{Is} . Ми розглядаємо результат щодо міжфазної ширини, представлений на Рис. 4.8, як аргумент на користь цього вибору.

4.5. Застосування глобального ізоморфізму до реальних флюїдів

Тепер ми можемо використовувати модель (4.6) для відтворення даних коефіцієнта поверхневого натягу флюїду Л-Дж з інформації на бінодалі.

Відповідно до виразів (2.6) та (2.10) у випадку 3D:

$$t(T) = \frac{1}{z} \frac{T}{T_* - T}, \quad z = \frac{T_c}{T_* - T_c} \quad \text{та} \quad 2 \frac{\rho_c}{\rho_*} + \frac{T_c}{T_*} = 1.$$

Підставляючи ці співвідношення, а також проективне перетворення для густини (2.6) у (4.6) ми отримуємо

$$\sigma/\sigma_{tr} = \frac{\sigma_0}{2 \xi_{\text{eff}}^{1-\eta}} \frac{t_c}{z} \frac{T/T_*}{(1 - T/T_*)^2} \frac{\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{gas}}}{\rho_*} \ln \frac{\rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{gas}}} \quad (4.26)$$

де $\rho_{\text{liq}}, \rho_{\text{gas}}$ — густини співіснуючих фаз вздовж бінодалі. На відміну від 2D випадку, розглянутого вище, ми не маємо універсальної низькотемпературної асимптотики. Ми використовуємо значення коефіцієнта поверхневого натягу в потрійній точці $\sigma(T_{tr})$ як природний масштабний коефіцієнт, тому що монотонне зростання $\sigma(T)$ і, отже, зменшення $\xi_{\text{eff}}(T)$ спостерігається зі зниженням температури по кривій насичення. Важливо, що залежність густини в (4.26) визначається відповідною апроксимацією для ґраткової моделі і не використовує жодної апроксимації для парної кореляційної функції системи флюїду.

Щоб перевірити наш підхід у якомога більш широкому інтервалі температур для цілого ряду речовин, ми використовуємо відповідні дані NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>). Очікується, що результати, засновані на підході глобального ізоморфізму, будуть узгоджені з даними для простих флюїдів, таких як благородні гази та CO_2 , CH_4 , і ми демонструємо це нижче.

Як впливає з результатів вище, ми ототожнюємо ξ_{eff} з кореляційною довжиною моделі Ізінга. Для цього ми використовуємо результати [78] для кореляційної довжини ξ_{Is} тривимірної моделі Ізінга на основі низькотемпературного розширення [98] в інтервалі $0.01 \leq 1 - t/t_c \lesssim 1$ (див. Рис. 4.9). Зазначимо, що дані NIST мають більшу похибку в безпосередній близькості від критичної точки. Це можна побачити з аналізу поведінки масштабування $\sigma \propto \tau^{2\nu}$ (див. Рис. 4.10 і Табл. 4.1). Тому ми вже не будемо аналізувати

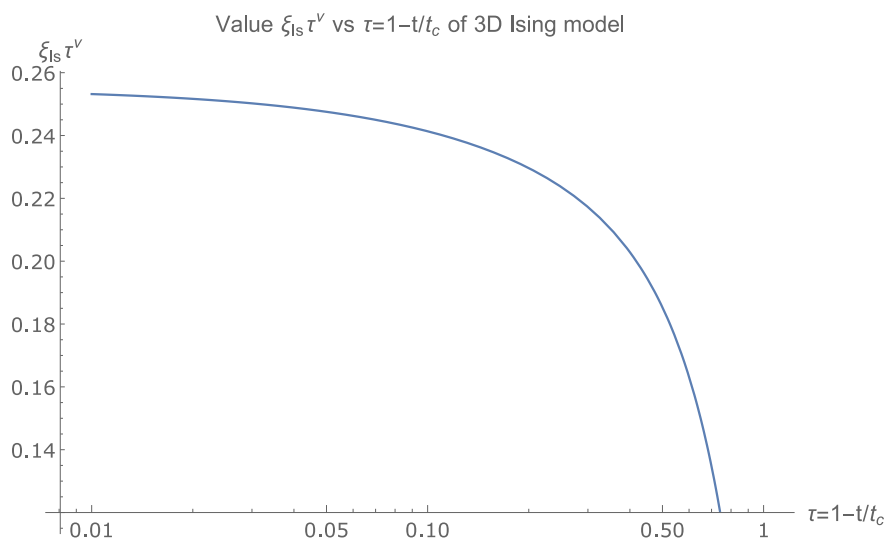


Рис. 4.9. Значення $\xi \tau^\nu$, $\nu = 0.625$ для 3D моделі Ізінга, отримані з низько-температурного розширення (див. [78]).

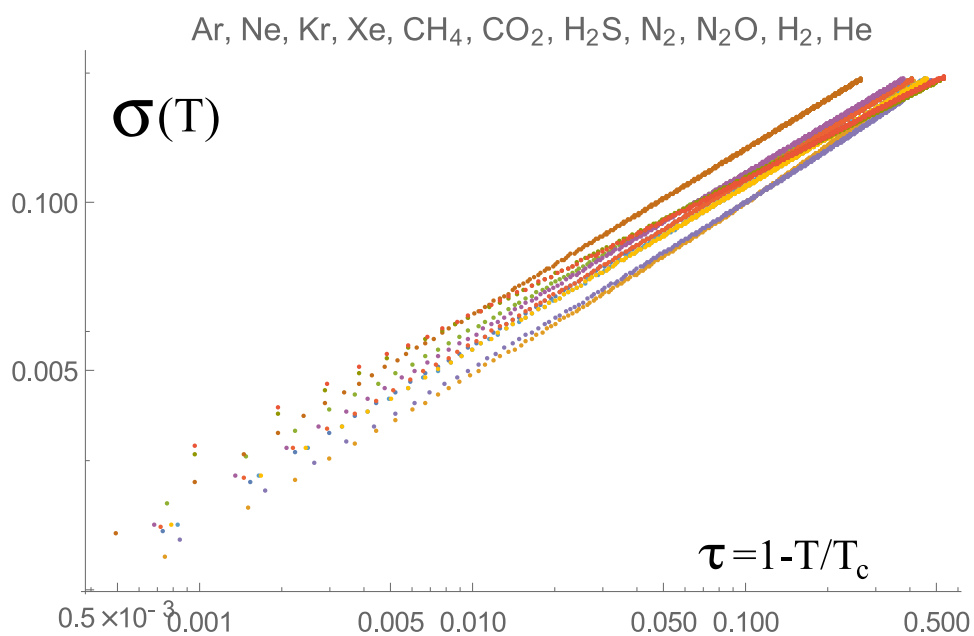


Рис. 4.10. Логарифмічний (Log-log) графік даних коефіцієнта поверхневого натягу $\sigma(T)$.

fluid	Ar	Ne	Kr	Xe	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	H ₂ O	H ₂	He
ν	0.64	0.7	0.65	0.63	0.66	0.64	0.63	0.63	0.63	0.72	0.69

Таблиця 4.1

Ефективний критичний показник ν , отриманий з даних для поверхневого натягу на основі асимптотики $\sigma \propto \tau^{2\nu}$, обчисленої з логарифмічного масштабу на Рис. 4.10.

критичну асимптотику. Таким чином, усі експоненти слід розглядати як ефективні, а не як точні асимптотичні значення [99, 100].

Тепер ми перевіряємо дійсність (4.26) разом із припущенням, що ширина $\xi_{eff}(T)$ може бути безпосередньо пов'язана із кореляційною довжиною моделі Ізінга в області співіснування до потрійної точки (див. Вир. (4.27)). Маючи це на увазі, ми поклали $\eta = 0$ в (4.26).

Використовуючи бінодальні дані, ми визначили $\xi_{eff}(T)$ з (4.6) і тепер ми можемо порівняти це з кореляційною довжиною моделі Ізінга. Для цього ми виконали додаткове *однорідне*, тобто незалежне від температури, перетворення кореляційної довжини моделі Ізінга ξ_{Is} :

$$\xi_{Is}^{-1} \rightarrow \xi_{eff}^{-1}(T) = a \xi_{Is}^{-1}(t(T)) + \varkappa_0 \quad (4.27)$$

Параметр масштабу a походить від перетворення масштабу між просторовими масштабами граткового газу та флюїду. Параметр зсуву \varkappa_0 враховує флуктуаційний зсув критичної точки через неточність даних, які ми опустили близько до неї через різницю між ефективним показником ν у флюїді та $\nu_{Is} = 0.625$, що використовується у [78] (див. також Рис. 4.9). Відповідні значення a і \varkappa_0 наведено в Табл. (4.2). Результати обробки даних коефіцієнта поверхневого натягу на основі рівнянь (4.6), (4.27) показані на рисунках 4.11-4.21 разом із відповідними відхиленнями.

Значення σ_0 визначається з (3.16), як і раніше. З отриманих результатів ми бачимо, що для простих речовин, які прийнято розглядати як флюїди з Леннард-Джонсонівським типом взаємодії між частинками, від-

fluid	Ar	Ne	Kr	Xe	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	H ₂ O	H ₂	He
a	0.08	0.09	0.07	0.08	0.06	0.11	0.06	0.06	0.07	0.08	0.13
$\varkappa_0 \times 10^{-2}$	-0.3	3.5	-2.0	-0.2	1.1	-0.7	-1.3	-0.9	-0.8	-4.2	-2.0

Таблиця 4.2

Параметри апроксимації для трансформації (4.27)

хилення не перевищують 6% (див. Табл. 4.3). Тут ми відзначаємо надзвичайно низьке відхилення ($< 1\%$) від даних коефіцієнта поверхневого натягу для вуглекислого газу CO₂. Цей флюїд можна розглядати як “канонічний” приклад “ізнгівського” флюїду не тільки через тип взаємодії Леннарда-Джонса, а й через добре відомий факт, що її кристалічна фаза має кубічну симетрію, а тому вона ідеально збігається з кубічною моделлю Ізнга, яка використовується як модель ізоморфної ґратки. Отримані результати дозволяють проаналізувати значення міжфазної ефективної ширини в потрібній точці $\xi_{eff}(T_{tr})$. Для класичних флюїдів Л-Дж ми отримуємо $\xi_{eff}(T_{tr}) \approx 3.4 d$ (див. Табл. 4.4).

Усі вони задовольняють нерівність (4.18), за винятком випадку гелію з $\xi_{eff}(T_{tr}) \approx 1.43 d$ (див. Рис. 4.27). Останнє вказує на необхідність врахування квантових поправок.

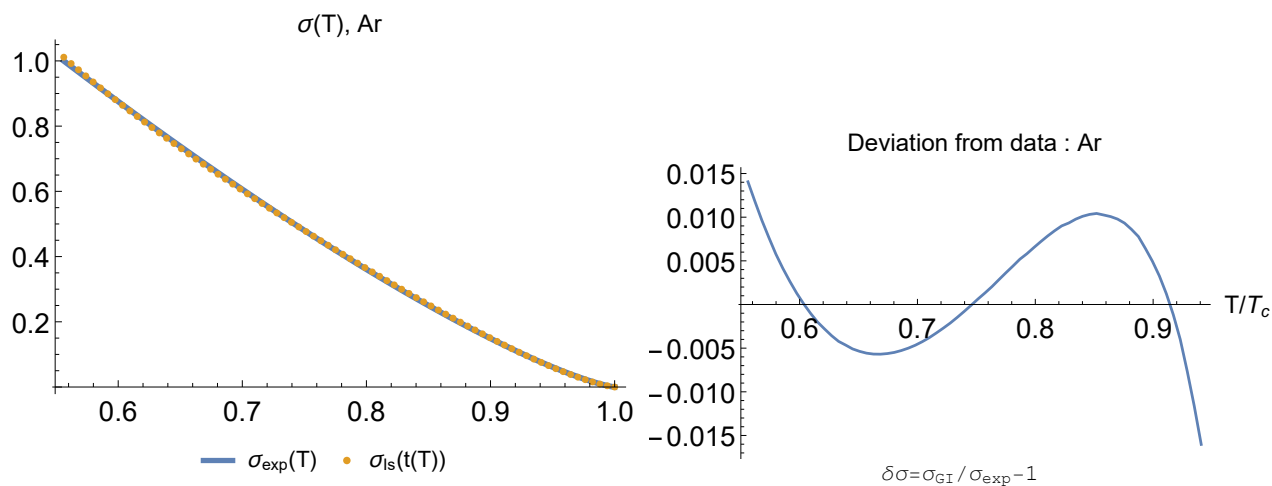


Рис. 4.11. Результати для Ar

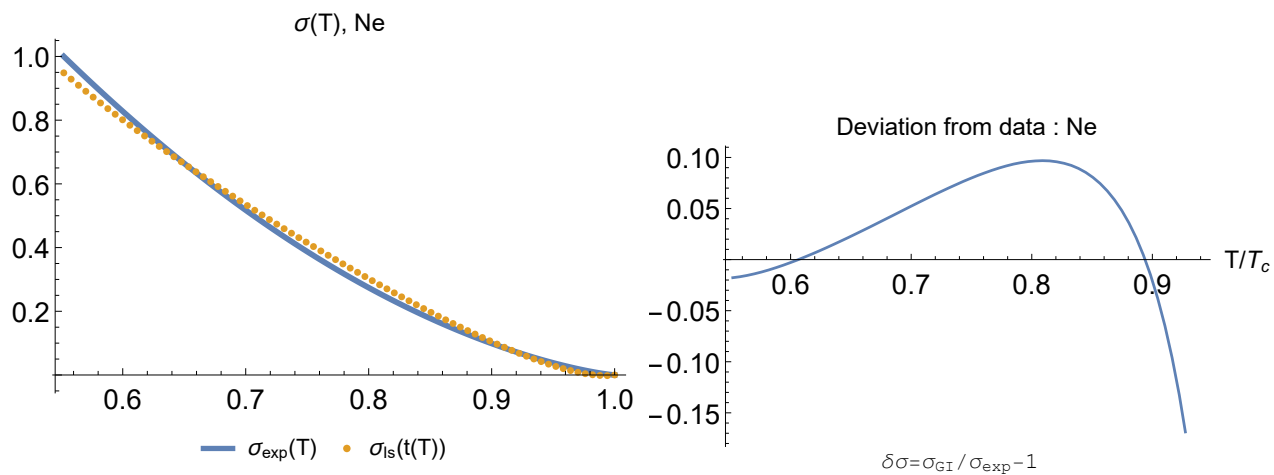


Рис. 4.12. Результаты для Ne

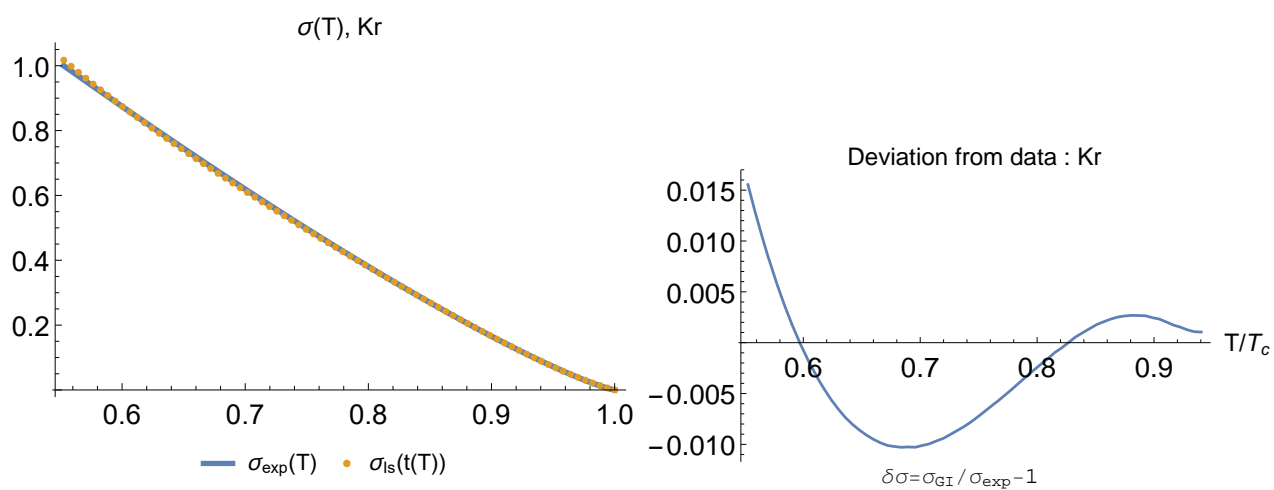


Рис. 4.13. Результаты для Kr

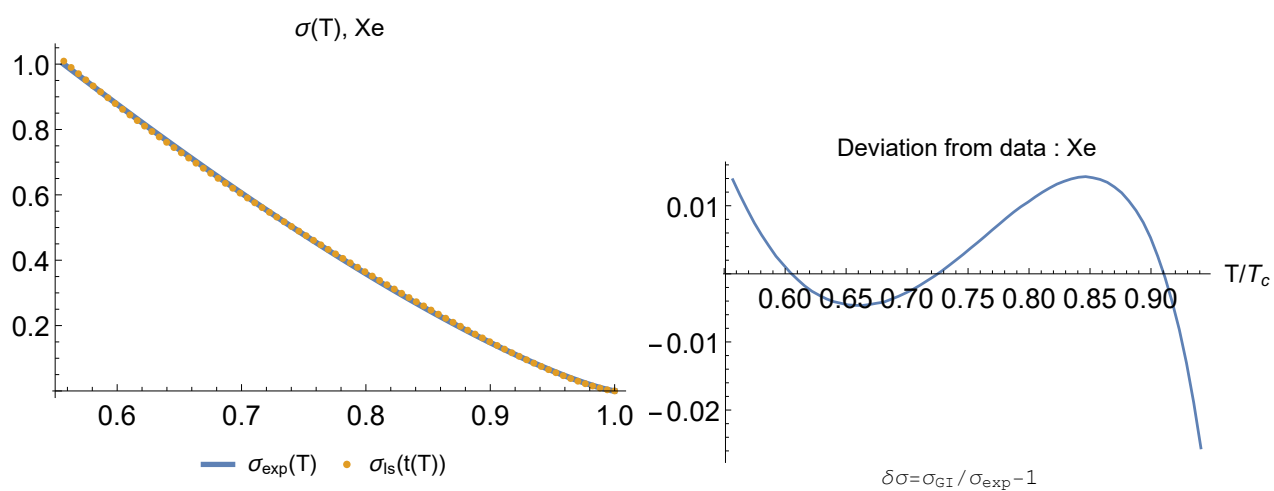
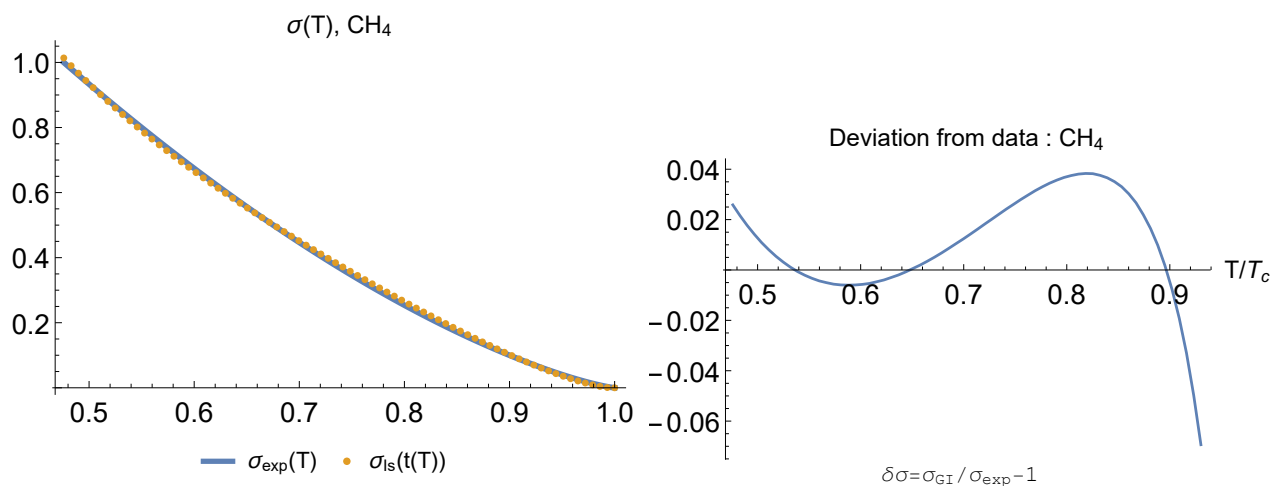
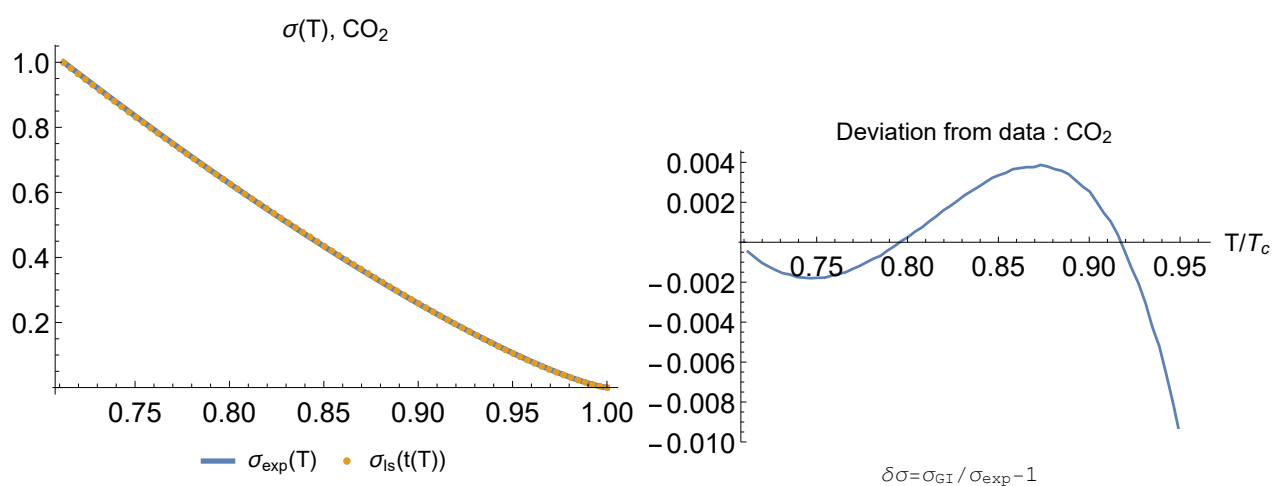
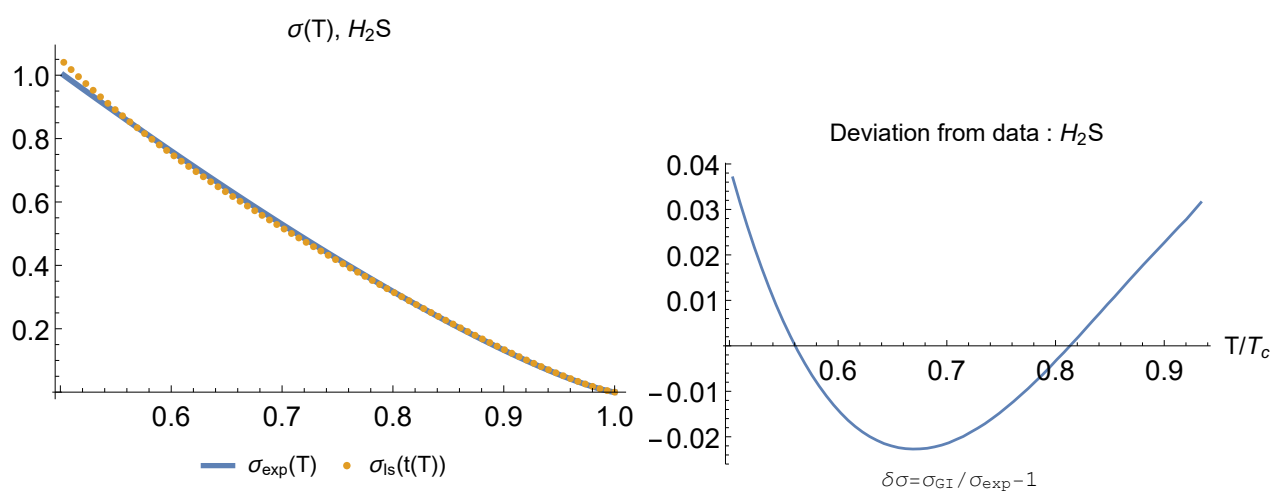
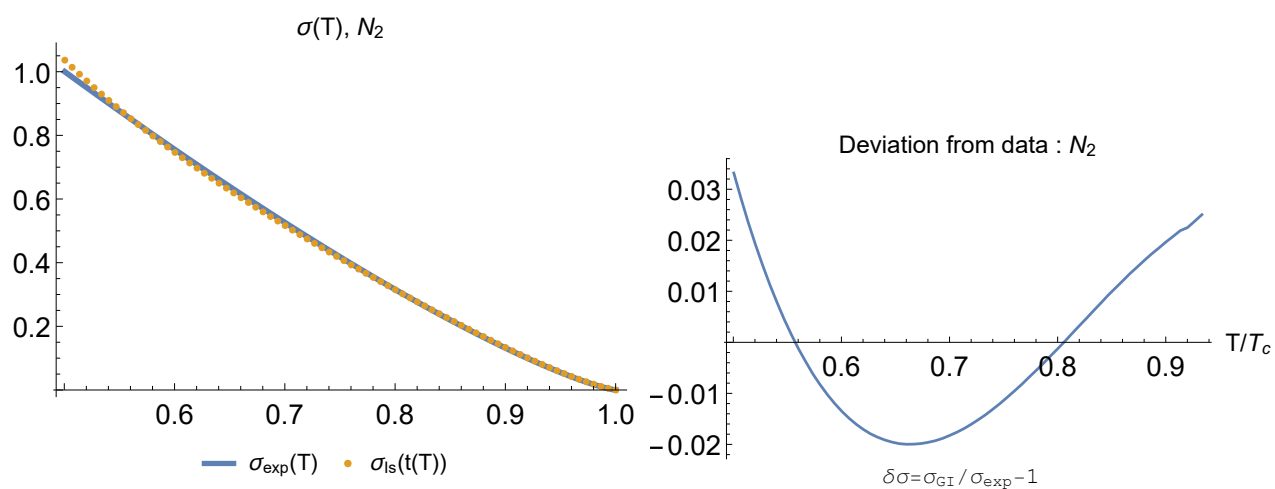
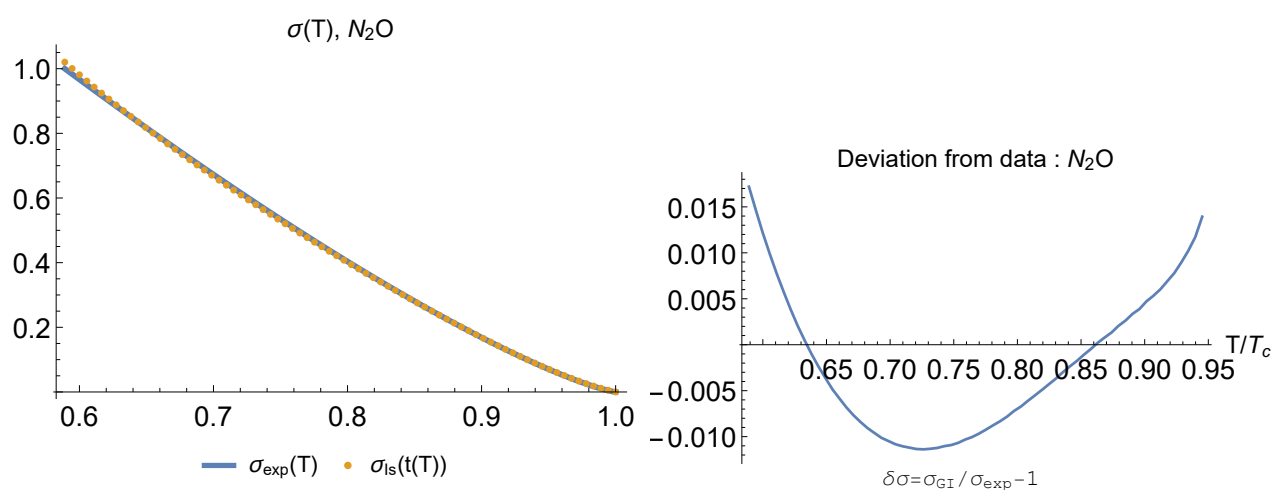
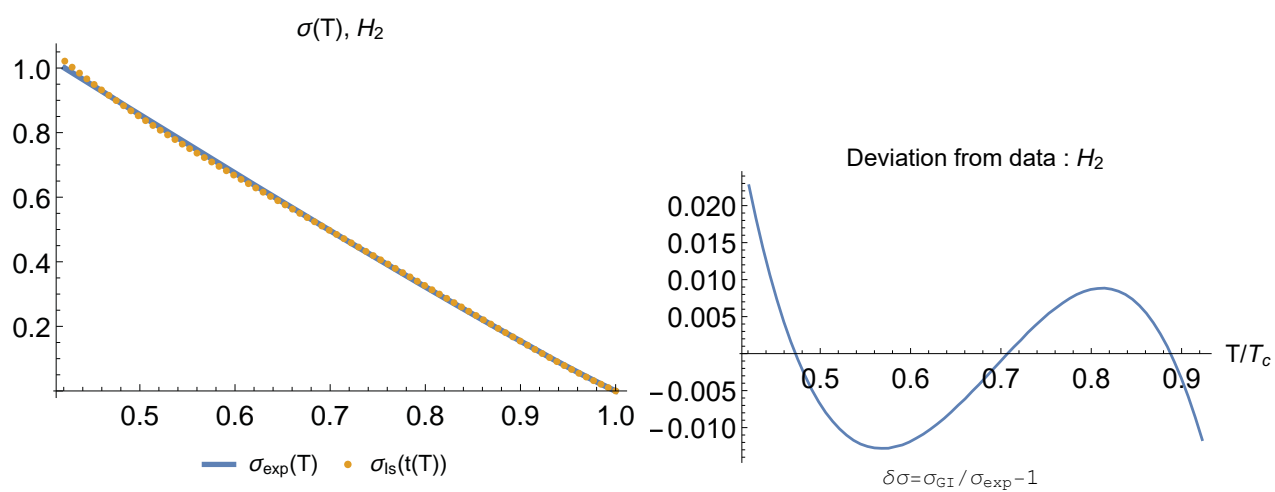


Рис. 4.14. Результаты для Xe

Рис. 4.15. Результаты для CH_4 Рис. 4.16. Результаты для CO_2 Рис. 4.17. Результаты для H_2S

Рис. 4.18. Результаты для N_2 Рис. 4.19. Результаты для N_2O Рис. 4.20. Результаты для H_2

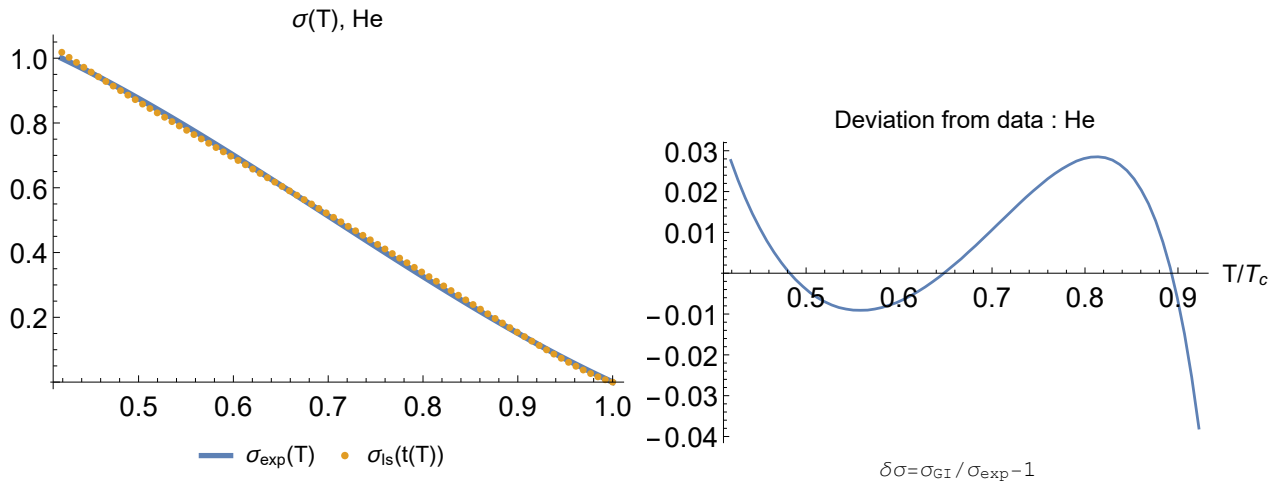
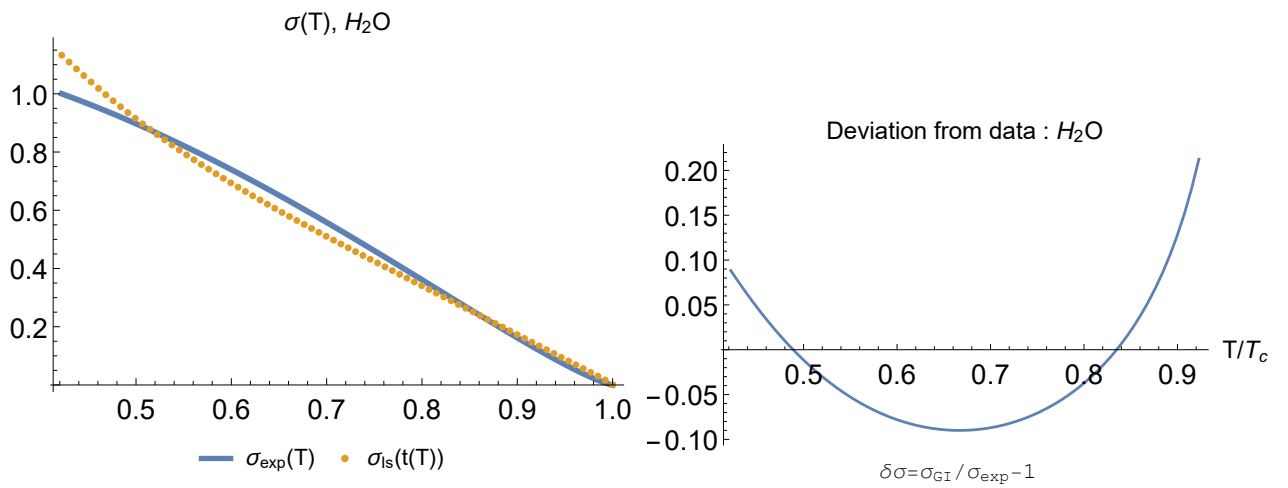
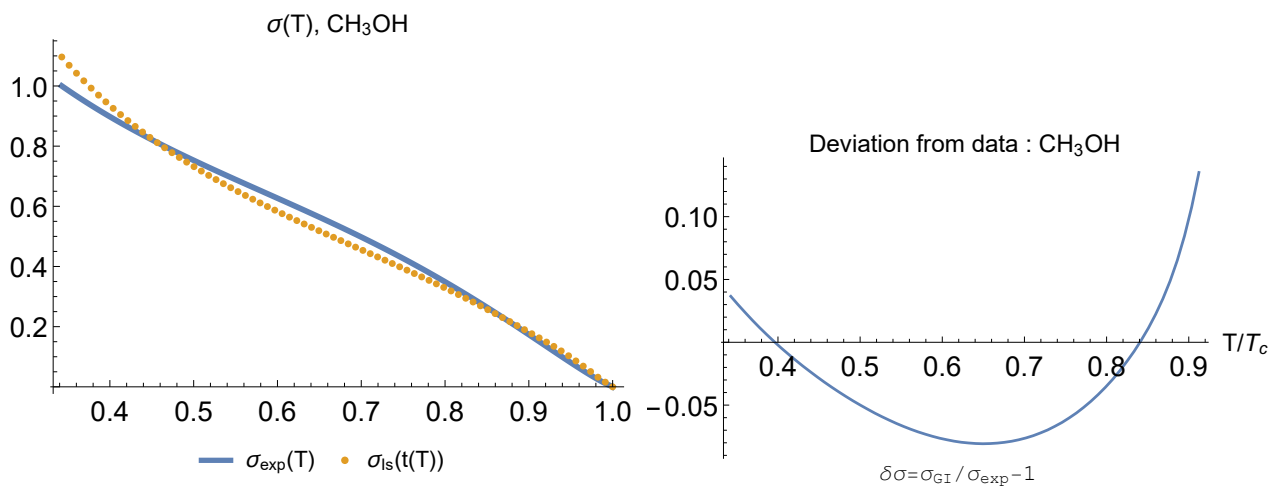
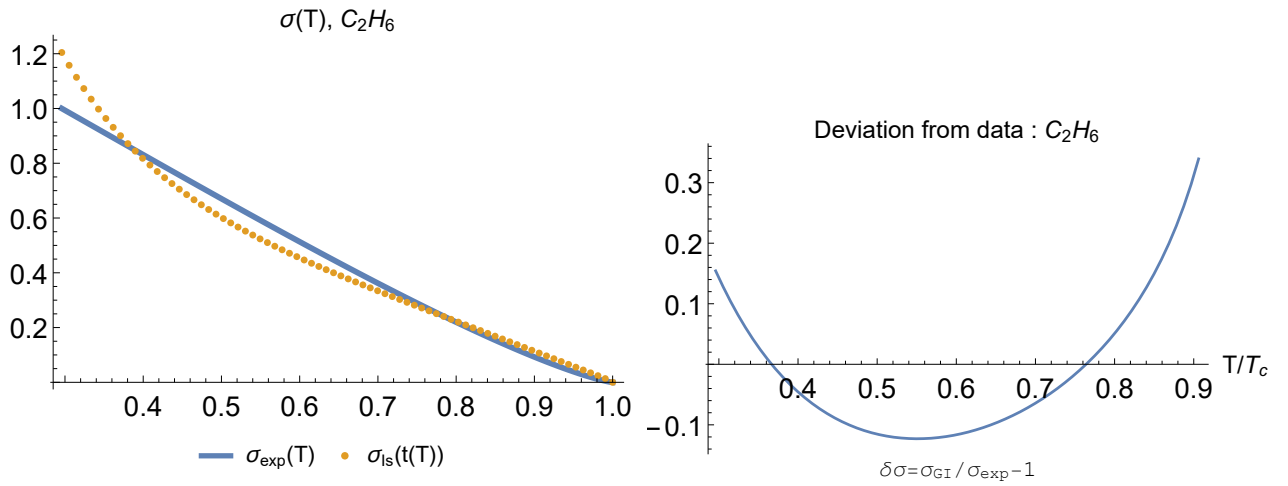
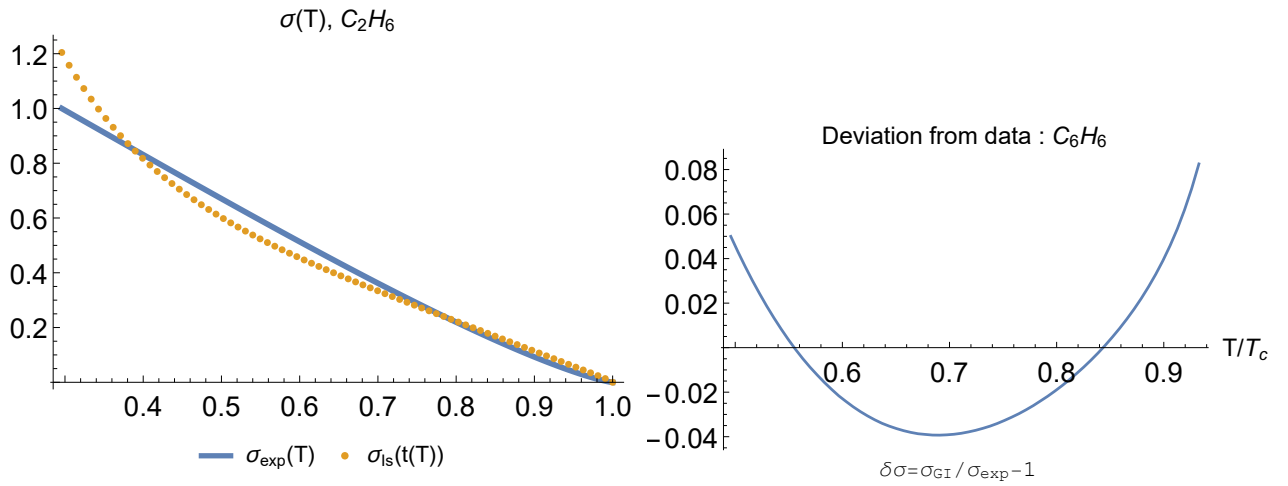
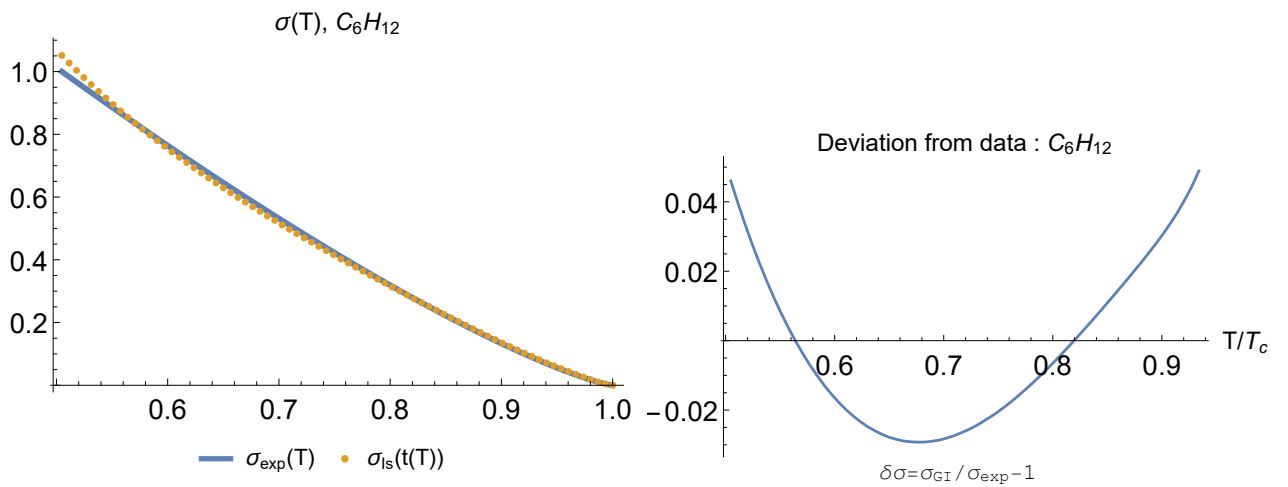


Рис. 4.21. Результаты для He

Рис. 4.22. Результаты для H_2O Рис. 4.23. Результаты для CH_3OH

Рис. 4.24. Результаты для C_2H_6 Рис. 4.25. Результаты для C_6H_6 Рис. 4.26. Результаты для гексана (C_6H_{12})

Флюїд	середнє відхилення, %	діапазон T/T_c
Ar	0.57	(0.556, 0.940)
Ne	6.0	(0.552, 0.940)
Kr	0.52	(0.553, 0.940)
Xe	0.71	(0.557, 0.941)
CH ₄	1.78	(0.475, 0.930)
CO ₂	0.28	(0.712, 0.962)
H ₂ S	1.57	(0.503, 0.934)
N ₂	1.37	(0.50, 0.933)
C ₆ H ₁₂	2.06	(0.505, 0.934)
C ₆ H ₆	2.8	(0.496, 0.933)
N ₂ O	0.71	(0.589, 0.945)
H ₂	0.75	(0.421, 0.923)
He	1.34	(0.419, 0.923)

Таблиця 4.3

Значення середньої похибки для флюїдів Л-Дж та відповідного температурного інтервалу даних.

Можна помітити, що для речовин з відхиленням від сферичної симетрії взаємодій спостерігається кореляція з більшим значенням міжфазної ширини, і тому можна очікувати, що $\xi_{eff}(T_{tr}) \gtrsim 4$. Хоча в такій ситуації модель (4.26) на основі Ізінга стає неадекватною, і ми не можемо стверджувати, що значення $\xi_{eff}(T_{tr})$ правильні. Справді, результати застосування моделі Ізінга показують кореляційну довжину в (4.26) для поверхневого натягу молекулярних рідин, таких як вода, метанол, додекан, як $\xi_{eff}(T_{tr}) > 5$, що також дає набагато більші відхилення для коефіцієнта поверхневого натягу порядку 20%: див. Рис. 4.22 для води та Рис. 4.23 - 4.24 для CH₃OH і C₂H₆ відповідно. Зазначимо, що зено-лінія у воді та бінодальний діаметр мають помітну кривину в області низьких температур потрійної точки [101]. Тому

fluid	Ar	Ne	Kr	Xe	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	H ₂ O	H ₂	He
$\frac{\xi_{eff}(T_{tr})}{d}$	3.2	3.0	3.3	3.3	3.5	3.4	3.9	3.6	3.8	2.2	1.4

Таблиця 4.4

Значення $\xi_{eff}(T_{tr})$ для флюїду Л-Дж.

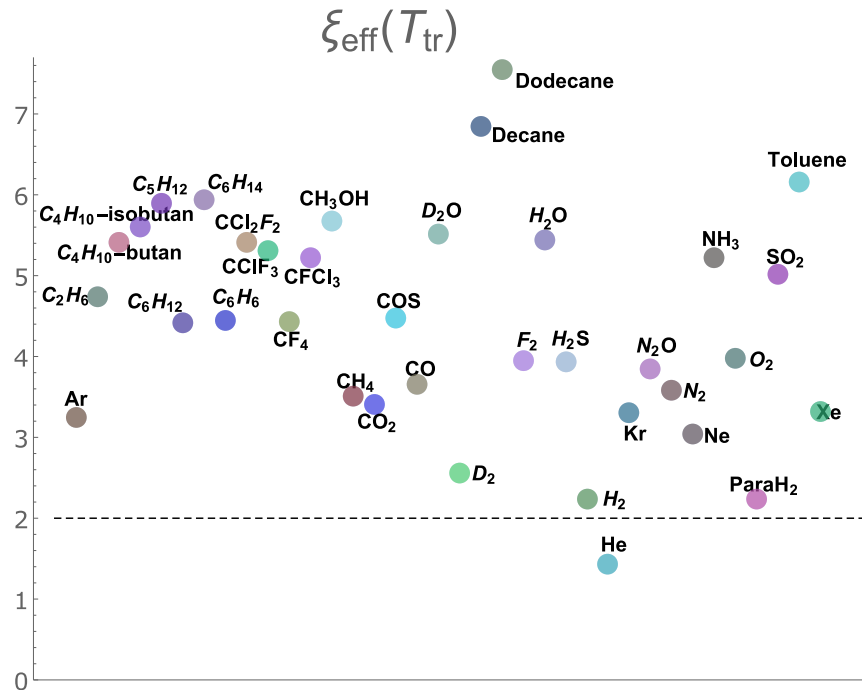


Рис. 4.27. Результати для ефективної товщини $\xi_{eff}(T_{tr})$

прості проєктивні перетворення (2.6) не є адекватними, а модель ізоморфної ґратки для таких флюїдів складніша за стандартну модель Ізінга. Це можна пояснити тим, що орієнтаційні кореляції є важливими для таких флюїдів. Зазначимо, що в цілому застосування сферосиметричного потенціалу для несиметричних молекул не є проблемою, адже для температур далеких від точки кипіння обертальні ступені вільності збуджуються досить швидко, і характерний час обертання набагато менший характерного часу зіткнення молекул. Це призводить до осереднення пза напрямками несферичних взаємодій [102].

Цікаво порівняти $\xi_{eff}(T_{tr})$ з іншою характерною шкалою – середньою

Fluid	Ar	Ne	Kr	Xe	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	N ₂ O	H ₂	He
$\frac{\xi_{eff}(T_{tr})}{\xi_{tr}}$	1.2	1.35	1.14	1.06	1.2	1.14	1.36	1.26	1.31	0.85	0.53

Таблиця 4.5

Відношення $\xi_{eff}(T_{tr})/\xi_{tr}$ для простих флюїдів

відстанню між частинками в рідкій фазі

$$\xi_{tr} = \left(\frac{3}{4\pi\rho_{liq}(T_{tr})} \right)^{1/3}$$

Відношення між $\xi_{eff}(T_{tr})$ та ξ_{tr} показано у Табл. 4.5 для типових флюїдів. Це демонструє, що флюїди, узгоджені з моделлю ґраткового газу, типово мають $\xi_{eff}(T_{tr})/\xi_{tr} \simeq 1$. Кореляція між $\xi_{eff}(T_{tr})$ і ξ_{tr} показана на Рис. 4.28.

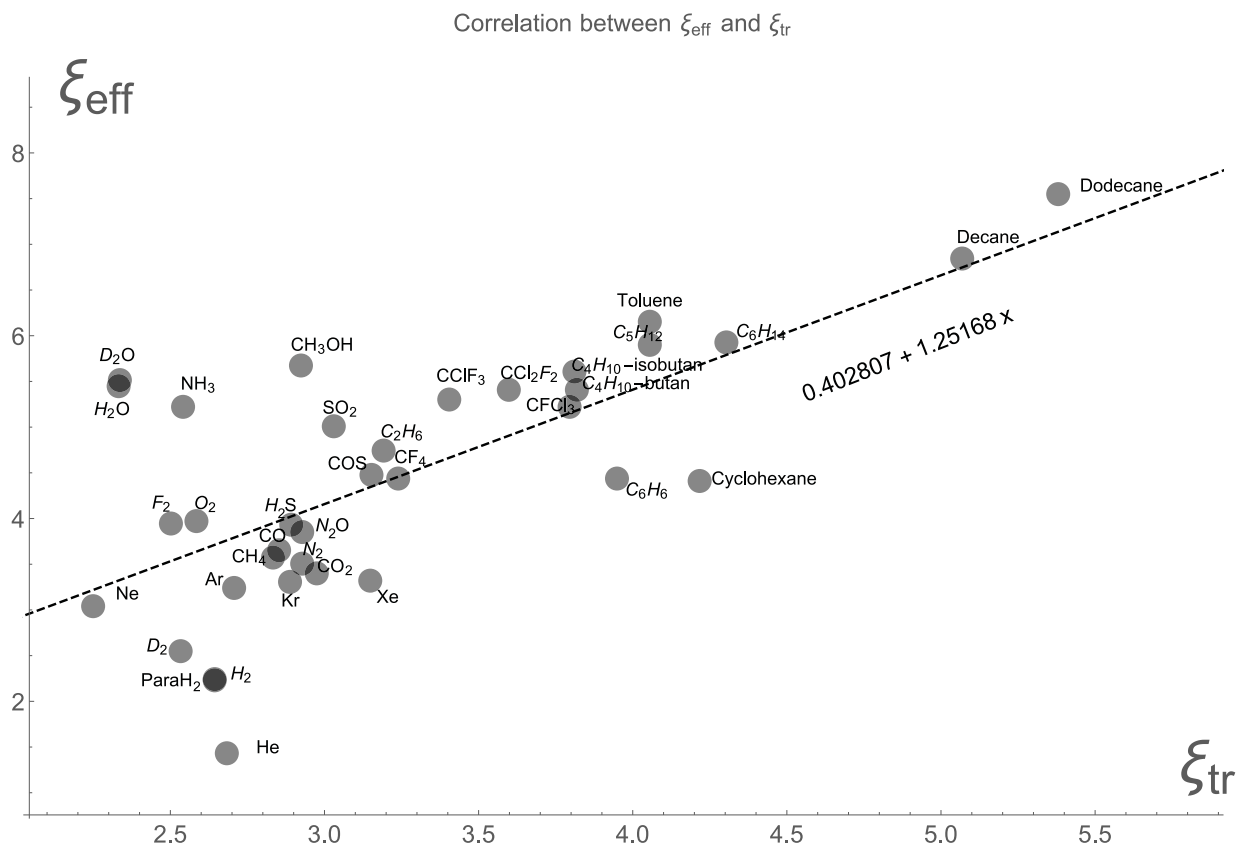


Рис. 4.28. Кореляція між $\xi_{eff}(T_{tr})$ і міжчастинковою відстанню в рідкій фазі в потрійній точці $\xi_{tr} = \left(\frac{3}{4\pi\rho_{liq}(T_{tr})} \right)^{1/3}$. Ізінгівські флюїди знаходяться нижче лінії.

Це демонструє, що “ізінгівські” флюїди відокремлені від більш складних

(вище пунктирної лінії).

Як видно, що для таких речовин, як вода, метанол і аміак, де орієнтаційні кореляції через водневі зв'язки важливі, співвідношення приймає більші значення. Також ми бачимо, що крім стандартних простих флюїдів існують дві речовини: бензол C_6H_6 і циклогексан C_6H_{12} , які характеризуються меншим значенням $\xi_{eff}(T_{tr})$, ніж інші речовини з тим самим значення ξ_{tr} . Ці дві речовини демонструють досить хорошу відповідність між моделлю (4.26) на основі Ізінга та даними (див. Рис. 4.25 - 4.26).

Бачимо, що лише тоді, коли внесок орієнтаційних ступенів свободи незначний, ізотропна модель Ізінга може служити дійсною ізоморфною моделлю ґраткового газу.

Ацентричний фактор Пітцера ω зазвичай використовується як міра несферичності [103]. У роботах [104] і [38] було продемонстровано, як включити ω у підхід глобального ізоморфізму. Оскільки ω визначено феноменологічно, тепер ми не можемо пов'язати його з деяким параметром моделі ізоморфної ґратки. Це дозволило б розширити підхід для випадку флюїдів з короткими лінійними ланцюжками Леннарда-Джонса, оскільки їх поверхневий натяг відповідає універсальній аргоноподібній поведінці згідно з результатами [56].

Ми також зазначаємо, що наші результати для C_6H_{12} (гексану) і N_2 можна порівняти за помилками (див. Табл. 4.3) з результатами [93], де використовувалися напівемпіричні рівняння, які включають ацентричний фактор Пітцера.

4.6. Висновки до розділу 4

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

- Продемонстровано, що підхід глобального ізоморфізму, заснований на найпростішій формі проєктивних перетворень, може бути застосований не тільки для дослідження об'ємних властивостей співіснуючих фаз, але й для опису поверхневих властивостей. Це свідчить про те, що термодинамічні параметри в рідинах типу Леннарда-Джонса можна отримати на основі інформації про модель Ізінга.
- Для тривимірної моделі ґраткового газу недостатньо використати вираз Вудбарі. Його модифікація для відтворення критичної асимптотики була отримана з використанням формули Тріценберга-Цванціга.
- Було запропоновано поняття “ефективної товщини” поверхні для обчислення коефіцієнта поверхневого натягу ґраткового газу та встановлено, що вона пов'язана з кореляційною довжиною моделі Ізінга нижче критичної точки. Таким чином усувається двозначність, пов'язана з різницею кореляційних довжин співіснуючих фаз, через відновлення симетрії співіснування фаз. Уніфікація термодинамічних властивостей, а також поверхневого натягу вздовж кривої насичення для простих рідин цілком природна в рамках такого підходу.
- Незалежно від ґраткових моделей встановлено асимптотику ефективної ширини поверхні для флюїду за допомогою співвідношення Орнштейна–Церніке у “наївній” формі. Також виявлено, що на роль даного параметра найбільш природно претендує кореляційна довжина.
- Коефіцієнт поверхневого натягу Леннарда-Джонсонівського флюїду відтворено через ґратковий газ із застосуванням глобального ізоморфізму у тривимірному просторі. Дані теорії з мінімальною кіль-

кістю параметрів обробки узгоджуються у широкому діапазоні температур з результатами симуляцій.

- Застосовано перетворення глобального ізоморфізму до молекулярних флюїдів. Для багатьох простих флюїдів відхилення не перевищують 6% у всьому діапазоні доступних температур. Виявлені більші розбіжності для речовин зі значним відхиленням симетрії від сферичної, як наслідок, параметр ширини поверхні яких має бути перевизначено.

ВИСНОВКИ

Основні висновки з результатів роботи наступні.

1. Застосовано перетворення ізоморфізму флюїду з ґратковим газом для опису поверхневих властивостей системи.
2. Перевірено величину паракори для флюїдів, та не підтверджена її масштабованість.
3. Отримана повна відповідність між результатами теоретичного обчислення коефіцієнта поверхневого натягу та симуляцій у двовимірному та тривимірному просторі.
4. Для відтворення правильної критичної асимптотики вдосконалено підхід Вудбарі за допомогою наближення Бреґга-Вільямса до обчислення коефіцієнта поверхневого натягу ґраткового газу будь-якої розмірності простору.
5. Введено поняття «ефективної» товщини поверхні, як ще одного параметра для опису просторової неоднорідності на границі «рідина - пар». Показано, що на роль даного параметру довжини може претендувати кореляційна довжина. Перевірено аналітично та за допомогою комп'ютерних моделювань валідність використання кореляційної довжини у якості ефективної товщини поверхні.
6. Застосовано перетворення ГІ для аналізу критичних амплітуд поверхневого натягу, густини, а також кореляційних довжин Леннард-Джонсонівського флюїду та моделі Ізінга.
7. Отримано теоретичну формулу для обчислення поверхневого натягу флюїду через ізоморфізм з ґратковим газом.
8. Проведено оцінку для потрійної точки флюїду через ефективну товщину поверхні.

9. Приблизно визначено множину “ізингівських” флюїдів, для яких перетворення (2.6) та (2.7) виконуються з високою точністю.

Загалом, підхід, що базується на ізоморфізмі з ґратковим газом, дозволяє усунути необхідність розв’язувати інтегро-диференціальні рівняння і дає хороші результати для «класичних» флюїдів Леннарда-Джонса, таких як благородні гази та вуглекислий газ, а також частинок з майже ідеальною сферичною симетрією їх взаємодії. Зауважимо, що простого ізоморфізму з простою кубічною ґраткою недостатньо для більш складних рідин, таких як вода та бутан. Хоча загальний алгоритм побудови моделі ізоморфної решітки для даного класу рідин не є відомим, деякі основні фізичні міркування, такі як значення критичного коефіцієнта стисливості і топологічна еквівалентність фазових діаграм, є вказівками для побудови відповідних ізоморфних ґраткових ізингівських моделей для складних рідин.

Наявність точних результатів для ґраткових моделей має велике значення для перевірки підходу глобального ізоморфізму. Наприклад, можна міркувати про аналог симетрії Крамерса-Ванье для двовимірного флюїду Леннарда-Джонса як копії відповідної симетрії 2D моделі Ізинга. У такому випадку має існувати відповідність між термодинамічними властивостями вздовж бінодальної медіани вище та нижче критичної точки. Цей інтригуючий прямий наслідок глобального ізоморфізму можна перевірити в майбутньому.

ПОДЯКИ

Насамкінець, хочу висловити найщирішу подяку: моєму науковому керівнику, професору, д. ф.-м. н. Кулінському Володимирі Леонідовичу, численні поради та сприяння якого уможливили виконання даної роботи, за приклад наполегливості вченого на шляху до пошуку фундаментальних законів природи;

завідувачу кафедри фізики та астрономії ОНУ імені І. І. Мечникова, професору, д. ф.-м. н. Гоцунському Володимирі Яковичу, за дбайливий адміністративний супровід під час навчання;

к. ф.-м. н. Панченку Дмитру Юрійовичу, за допомогу при підготовці L^AT_EX-макета дисертації;

директору Рішельєвського наукового ліцею, к. ф.-м. н. Колебошину Валерію Яковичу, ліцейській родині, моїм учням, за розуміння та підтримку під час роботи в аспірантурі;

всім співробітникам кафедри теоретичної фізики та астрономії ОНУ ім. І. І. Мечникова за підтримку та регулярні обговорення результатів дисертації на наукових семінарах та при особистому спілкуванні;

та всій моїй родині за всебічну моральну підтримку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] van der Waals J. D. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung // Zeitschrift für Physikalische Chemie. — 1894. — Vol. 13U, no. 1. — Pp. 657–725. — URL: <https://doi.org/10.1515/zpch-1894-1338>.
- [2] Rowlinson J.S., Widom B. Molecular Theory of Capillarity. — Oxford: Claredon Press, 1982. — P. 352.
- [3] Barker J. A., Henderson J. R. Generalized Van der Waals Theories and the Asymptotic form of the Density Profile of a Liquid–Vapor Interface // J. Chem. Phys. — 1982. — Vol. 76, no. 12. — Pp. 6303–6307. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/76/6303/1>.
- [4] Luab B. Q., Evans R., Telo da Gama M.M. The Form of the Density Profile at a Liquid-Gas Interface. Dependence on the Intermolecular Potential. // Mol. Phys. — 1985. — Vol. 55. — Pp. 1319–1338. — URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268978500102041>.
- [5] Tolman Richard C. The effect of droplet size on surface tension // The journal of chemical physics. — 1949. — Vol. 17, no. 3. — Pp. 333–337.
- [6] Kondo Sohei. Thermodynamical fundamental equation for spherical interface // The Journal of Chemical Physics. — 1956. — Vol. 25, no. 4. — Pp. 662–669.
- [7] Triezenberg DG. Capillary waves in a diffuse liquid-gas interface. — 1973.
- [8] Lovett Ronald, Mou Chung Yuan, Buff Frank P. The structure of the liquid–vapor interface // The Journal of Chemical Physics. — 1976. — Vol. 65, no. 2. — Pp. 570–572. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.433110>.
- [9] Buff Frank P. Spherical interface. II. Molecular theory // The Journal

- of Chemical Physics. — 1955. — Vol. 23, no. 3. — Pp. 419–427. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1742005>.
- [10] Buff Frank P. Some considerations of surface tension // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. — 1952. — Vol. 56, no. 4. — Pp. 311–313. — URL: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19520560413>.
- [11] McLellan AG. The stress tensor, surface tension and viscosity // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1953. — Vol. 217, no. 1128. — Pp. 92–96. — URL: <https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0047>.
- [12] Harasima A. Molecular theory of surface tension // Adv. Chem. Phys. — 1958. — Vol. 1. — Pp. 203–237.
- [13] Kirkwood John G, Buff Frank P. The statistical mechanical theory of surface tension // The Journal of Chemical Physics. — 1949. — Vol. 17, no. 3. — Pp. 338–343. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1747248>.
- [14] Rowlinson JS. Limits of the third virial coefficient at low and high temperatures for a Lennard-Jones potential // Molecular Physics. — 1963. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 75–83. — URL: <https://doi.org/10.1080/00268976300100081>.
- [15] Frenkel Daan, Smit Berend. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. — Elsevier, 2023.
- [16] Baxter Rodney J. Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. — New York: Dover, 2007. — December.
- [17] van der Waals Johannes Diderik. De Constinuitet van den Gas - En Floeistoestand: Ph.D. thesis / Leiden University. — 1873.
- [18] Pitzer Kenneth S. Corresponding States for Perfect Liquids // J. Chem. Phys. — 1939. — Vol. 7, no. 8. — Pp. 583–590. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/7/583/1>.
- [19] Cailletet L., Mathias E.C. // C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. — 1886. —

- Vol. 102. — P. 1202.
- [20] Guggenheim E. A. The Principle of Corresponding States // J. Chem. Phys. — 1945. — Vol. 13, no. 7. — Pp. 253–261. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/13/253/1>.
- [21] Ross Marvin, Hensel Friedrich. A Modified Van der Waals Model for the Coexistence Curve of Expanded Metals // J. Phys.: Condens. Matter. — 1996. — Vol. 8, no. 12. — P. 1909. — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/8/12/006>.
- [22] 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>.
- [23] 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>.
- [24] Apfelbaum E., Vorob'ev V. A New Similarity Found from the Correspondence of the Critical and Zeno-Line Parameters // J. Phys. Chem. B. — 2008. — Vol. 112. — Pp. 13064–13069. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8066487>.
- [25] Apfelbaum E., Vorob'ev V. The Confirmation of the Critical Point-Zeno-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>.
- [26] 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>.

- [27] 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>.
- [28] 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>.
- [29] 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>.
- [30] Landau L. D., Lifshitz E. M. *Statistical Physics (Part 1)*. — Pergamon Press, 1980.
- [31] Kulinskii V. The Critical Compressibility Factor Value: Associative Fluids and Liquid Alkali Metals // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 141, no. 5. — P. 054503. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/141/5/10.1063/1.4891806>.
- [32] Okumura H., Yonezawa F. Liquid–Vapor Coexistence Curves of Several Interatomic Model Potentials // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 113, no. 20. — Pp. 9162–9168. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/113/9162/1>.
- [33] 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>.
- [34] 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>.
- [35] Huang Kerson. *Statistical Mechanics*, 2nd Edition. — 2 edi-

- tion. — URL: <http://www.amazon.com/exec/obidos/redirect?tag=citeulike07-20&path=ASIN/0471815187>.
- [36] Smit B., Frenkel D. Vapor–Liquid Equilibria of the Two-Dimensional Lennard-Jones Fluid(s) // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 94, no. 8. — Pp. 5663–5668. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/94/5663/1>.
- [37] Panagiotopoulos A. Z. Direct Determination of Fluid Phase Equilibria by Simulation in the Gibbs Ensemble: A Review // *Mol. Phys.* — 1992. — Vol. 9, no. 7. — Pp. 1–23.
- [38] 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>.
- [39] 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.
- [40] 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>.
- [41] Domb C., Sykes M. F. On Metastable Approximations in Co-Operative Assemblies // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1956. — Vol. 235, no. 1201. — Pp. 247–259. — URL: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/235/1201/247.abstract>.
- [42] Sanchez I. C., Boening K. L. Universal Thermodynamics at the Liquid–Vapor Critical Point // *J. Phys. Chem. B.* — 2014. — Vol. 118, no. 47. — Pp. 13704–13710. — PMID: 25369319. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp510096e>.

- [43] Hansen Jean-Pierre, McDonald I. R. Theory of Simple Liquids, Third Edition. — Academic Press, 2006. — P. 428.
- [44] Binder Kurt. Simulations of Interfacial Phenomena in Soft Condensed Matter and Nanoscience // J. Phys.: Conf. Ser. — 2014. — Vol. 510, no. 1. — P. 012002. — URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/510/i=1/a=012002>.
- [45] Universal Scaling Behaviour of Surface Tension of Molecular Chains / F. J. Blas, F. J. Martínez-Ruiz, A. I. Moreno-Ventas Bravo, L. G. MacDowell // J. Chem. Phys. — 2012. — Vol. 137, no. 2. — P. 024702. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/137/024702/1>.
- [46] Woodbury George W. Jr. Surface Tension in Lattice Models // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 53, no. 9. — Pp. 3728–3732. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/53/3728/1>.
- [47] Woodbury George W. Jr. Surface Tension Calculations for the Hard Square Lattice Gas // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 57, no. 2. — Pp. 847–851. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/57/847/1>.
- [48] Woodbury George W. Jr. General Equation for the Surface Tension of the Lattice Gas // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51, no. 3. — Pp. 1231–1235. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/51/1231/1>.
- [49] Widom B. Surface Tension and Molecular Correlations near the Critical Point // J. Chem. Phys. — 1965. — Vol. 43, no. 11. — Pp. 3892–3897. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/43/3892/1>.
- [50] Fisk S., Widom B. Structure and Free Energy of the Interface Between Fluid Phases in Equilibrium near the Critical Point // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 50, no. 8. — Pp. 3219–3227. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1671544>.
- [51] Fisher I. Z. Statistical Theory of Liquids. — University of Chicago Press, 1964.
- [52] Tail Corrections to the Surface Tension of a Lennard-Jones Liquid-Vapor

- Interface / E.M. Blokhuis, D. Bedeaux, C.D. Holcomb, J.A. Zollweg // Mol. Phys. — 1995. — Vol. 85, no. 3. — Pp. 665–669. — URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268979500101371>.
- [53] Sugden Samuel. CXLII.—A relation between surface tension, density, and chemical composition // Journal of the Chemical Society, Transactions. — 1924. — Vol. 125. — Pp. 1177–1189. — URL: <https://doi.org/10.1039/CT9242501177>.
- [54] Macleod D. B. On a Relation Between Surface Tension and Density // Trans. Faraday Soc. — 1923. — Vol. 19. — Pp. 38–41. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9231900038>.
- [55] Interfacial Properties of the Mie $n - 6$ Fluid: Molecular Simulations and Gradient Theory Results / G. Galliero, Manuel M. Piñeiro, B. Mendiou et al. // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 130, no. 10. — P. 104704. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/130/104704/1>.
- [56] Galliero G. Surface Tension of Short Flexible Lennard-Jones Chains: Corresponding States Behavior // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 133, no. 7. — P. 074705. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/133/074705/1>.
- [57] 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>.
- [58] 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>.
- [59] Zeng X. C. Gas–Liquid Nucleation in Two-Dimensional Fluids // J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 104, no. 7. — Pp. 2699–2704. — URL:

- <http://link.aip.org/link/?JCP/104/2699/1>.
- [60] Santra M., Bagchi B. Line Tension of a Two Dimensional Gas-Liquid Interface // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 131, no. 8. — P. 084705. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/131/084705/1>.
- [61] 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>.
- [62] Abraham Farid F. Evidence for Two-Dimensional Liquid–Vapor Coexistence: A Monte Carlo Computer Simulation // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 72, no. 2. — Pp. 1412–1413. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/72/1412/1>.
- [63] 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>.
- [64] Fisher Michael E., Ferdinand Arthur E. Interfacial, Boundary, and Size Effects at Critical Points // Phys. Rev. Lett. — 1967. — Jul. — Vol. 19. — Pp. 169–172. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.19.169>.
- [65] Rottman Craig, Wortis Michael. Exact Equilibrium Crystal Shapes at Nonzero Temperature in Two Dimensions // Phys. Rev. B. — 1981. — Dec. — Vol. 24. — Pp. 6274–6277. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.6274>.
- [66] Hunter John E., Reinhardt William P. Finite-Size Scaling Behavior of the Free Energy Barrier Between Coexisting Phases: Determination of the Critical Temperature and Interfacial Tension of the Lennard-Jones Fluid // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 103, no. 19. — Pp. 8627–8637. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/>

- [journal/jcp/103/19/10.1063/1.470121](https://doi.org/10.1063/1.470121).
- [67] Santra Mantu, Bagchi Biman. Line tension of a two dimensional gas-liquid interface // The Journal of chemical physics. — 2009. — Vol. 131, no. 8. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3206735>.
- [68] Gas-liquid phase equilibrium of a model Langmuir monolayer captured by a multiscale approach / Ahmad Moghimikheirabadi, Leonard MC Sagis, Martin Kröger, Patrick Ilg // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2019. — Vol. 21, no. 5. — Pp. 2295–2306. — URL: <https://doi.org/10.1039/C8CP05447A>.
- [69] Errington Jeffrey R. Direct calculation of liquid-vapor phase equilibria from transition matrix Monte Carlo simulation // The Journal of chemical physics. — 2003. — Vol. 118, no. 22. — Pp. 9915–9925. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1572463>.
- [70] Trokhymchuk Andrij, Alejandro José. Computer Simulations of Liquid/Vapor Interface in Lennard-Jones Fluids: Some Questions and Answers // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 111, no. 18. — Pp. 8510–8523. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/111/8510/1>.
- [71] Santra M., Chakrabarty S., Bagchi B. Gas-Liquid Nucleation in a Two Dimensional System // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 129. — P. 234704. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3037241>.
- [72] Orea P., Reyes-Mercado Yuri, Duda Y. Some Universal Trends of the Mie(n,m) Fluid Thermodynamics // Phys. Lett. A. — 2008. — Vol. 372, no. 47. — Pp. 7024 – 7027. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960108015417>.
- [73] Zinn S., Fisher M. Universal Surface-Tension and Critical-Isotherm Amplitude Ratios in Three Dimensions // Physica A. — 1996. — Vol. 226, no. 1-2. — Pp. 168–180. — URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(95\)00382-7](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(95)00382-7).
- [74] Hasenbusch Martin. Direct Monte Carlo measurement of the surface ten-

- sion in Ising models // J. Phys. I France. — 1993. — Vol. 3, no. 3. — Pp. 753–765. — URL: <https://doi.org/10.1051/jp1:1993160>.
- [75] Potoff Jeffrey J., Panagiotopoulos Athanassios Z. Surface Tension of the Three-Dimensional Lennard-Jones Fluid from Histogram-Reweighting Monte Carlo Simulations // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 112, no. 14. — Pp. 6411–6415. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/112/6411/1>.
- [76] Test-Area Simulation Method for the Direct Determination of the Interfacial Tension of Systems with Continuous or Discontinuous Potentials / Guy J. Gloor, George Jackson, Felipe J. Blas, Enrique de Miguel // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 123, no. 13. — P. 134703. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/123/134703/1>.
- [77] 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>.
- [78] Hasenbusch M., Pinn K. Surface Tension, Surface Stiffness, and Surface width of the 3-Dimensional Ising Model on a Cubic Lattice // Physica A. — 1993. — Vol. 192. — Pp. 342–374. — URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(93\)90043-4](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(93)90043-4).
- [79] Benitez Jaime. Principles and modern applications of mass transfer operations. — John Wiley & Sons, 2011.
- [80] Triezenberg Donald G., Zwanzig Robert. Fluctuation Theory of Surface Tension // Phys. Rev. Lett. — 1972. — May. — Vol. 28. — Pp. 1183–1185. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.28.1183>.
- [81] Schofield P. The Statistical Theory of Surface Tension // Chem. Phys. Lett. — 1979. — Vol. 62, no. 3. — Pp. 413 – 415. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFN-44WK6YT-1/2/e52d8161a380188c55c1c15adc98c418>.
- [82] Evans Robert. The nature of the liquid-vapour interface and other topics

- in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids // *Advances in physics.* — 1979. — Vol. 28, no. 2. — Pp. 143–200. — URL: <https://doi.org/10.1080/00018737900101365>.
- [83] Lekner J., Henderson J R. Theoretical Determination of the Thickness of a Liquid-Vapor Interface // *Physica A.* — 1978. — Vol. 94. — Pp. 545–558. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378437178900869>.
- [84] Two-Dimensional Lennard-Jones Liquid-Vapor Interphase. A Functional Perturbation Approach / L. Mederos, E. Chacon, G. Navascues, M. Lombardero // *Mol. Phys.* — 1985. — Vol. 54, no. 1. — Pp. 211–224. — URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268978500100181>.
- [85] Chen L.-J., Robert M., Shukla K. P. Molecular Dynamics Study of the Temperature Dependence of the Interfacial Thickness in Two-Dimensional Fluid Phases // *J. Chem. Phys.* — 1990. — Vol. 93, no. 11. — Pp. 8254–8259. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/93/8254/1>.
- [86] Tang Jing, Ge Guanglu, Brus Louis E. Gas-Liquid-Solid Phase Transition Model for Two-Dimensional Nanocrystal Self-Assembly on Graphite // *J. Phys. Chem. B.* — 2002. — Vol. 106. — Pp. 5653–5658.
- [87] Barker J.A., Henderson D., Abraham F.F. Phase Diagram Of The Two-Dimensional Lennard-Jones System; Evidence For First-Order Transitions // *Physica.* — 1981. — Vol. 106A. — Pp. 226–2387.
- [88] Phillips James M., Bruch L. W., Murphy R. D. The Two-Dimensional Lennard-Jones System: Sublimation, Vaporization, and Melting // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 75, no. 10. — Pp. 5097–5109. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/75/10/10.1063/1.441901>.
- [89] Liu Andrea J, Fisher Michael E. The three-dimensional Ising model revisited numerically // *Physica A: Statistical Mechanics and its Ap-*

- plications. — 1989. — Vol. 156, no. 1. — Pp. 35–76. — URL: [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(89\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90109-X).
- [90] Yi Huili, Tian Jianxiang. Corresponding States Correlation for Temperature Dependent Surface Tension of Normal Saturated Liquids // *Int. J. Mod. Phys. B*. — 2014. — Vol. 28. — P. 1450169.
- [91] Singh Jayant K., Kofke David A., Errington Jeffrey R. Surface tension and vapor-Liquid Phase coexistence of the square-well fluid // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119, no. 6. — Pp. 3405–3412. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/119/6/10.1063/1.1590313>.
- [92] Najafi Mohsen, Maghari Ali. Surface and bulk properties of square-well fluid with variable range // *J. Stat. Mech.* — 2009. — Vol. 2009, no. 02. — Pp. P02041+. — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-5468/2009/02/P02041>.
- [93] Interfacial Tensions of Industrial Fluids from a Molecular-Base Square Gradient Theory / José Matías Garrido, Andrés Mejía, Manuel M. Piñeiro et al. // *AIChE J.* — 2016. — Vol. 62, no. 5. — Pp. 1781–1794. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.15190>.
- [94] Comprehensive Study of the Vapour-Liquid Coexistence of the Truncated and Shifted Lennard-Jones Fluid Including Planar and Spherical Interface Properties / Jadran Vrabec, Gaurav Kumar Kedia, Guido Fuchs, Hans Hasse // *Mol. Phys.* — 2006. — Vol. 104, no. 9. — Pp. 1509–1527. — URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268970600556774>.
- [95] Ghosh Satinath, Ghosh Swapan K. Density functional theory of size-dependent surface tension of Lennard-Jones fluid droplets using a double well type Helmholtz free energy functional // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 135, no. 12. — P. 124710. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/135/124710/1>.
- [96] Simultaneous description of bulk and interfacial properties of fluids by

- the Mie Potential / Stephan Werth, Katrin Stöbener, Martin Horsch, Hans Hasse // *Mol. Phys.* — 2016. — Vol. 0, no. 0. — Pp. 1–14. — URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2016.1206218>.
- [97] Armas-Pérez Julio C., Quintana-H Jacqueline, Chapela Gustavo A. Liquid-vapor equilibrium and interfacial properties of square wells in two dimensions // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 138, no. 4. — P. 044508. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/138/044508/1>.
- [98] Arisue H., Fujiwara T. High Order Calculation of the Strong Coupling Expansion for the Mass Gap in Lattice Gauge Theory // *Nuclear Physics B.* — 1987. — Vol. 285. — Pp. 253 – 263. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0550321387903373>.
- [99] Kouvel James S., Fisher Michael E. Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point // *Phys. Rev.* — 1964. — Dec. — Vol. 136. — Pp. A1626–A1632. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A1626>.
- [100] Crossover Approach to Global Critical Phenomena in Fluids / M. A. Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers, S. Tang // *Physica A.* — 1992. — Vol. 188, no. 4. — Pp. 487 – 525. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVG-46FX59J-H8/2/df5b493fdd7bc6f7b4a5f594e16a9acf>.
- [101] Reagan M. T., Tester J. W. The Zeno ($Z=1$) Behavior of Water: A Molecular Simulation Study // *Int. J. Thermophys.* — 2001. — Vol. 22, no. 1. — Pp. 149–160. — URL: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006763804414>.
- [102] Lebowitz Joel L., Percus Jerome K. Sphericalization of nonspherical interactions // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 79, no. 1. — Pp. 443–444. — URL: <http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JCPA6000079000001000443000001&idtype=cvips&gifs=yes>.
- [103] Pitzer Kenneth S., Curl R. F. The Volumetric and Thermodynamic Prop-

erties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient // J. Am. Chem. Soc. — 1957. — Vol. 79, no. 10. — Pp. 2369–2370. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01567a007>.

- [104] 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>.

Додаток А
Список публікацій здобувача

Результати даної дисертаційної роботи представлено у 2-х статтях, що опубліковані у провідних фахових журналах:

1. V. L. Kulinskii and **A. M. Maslechko**, [Surface Tension of the Liquid-Vapor Interface of the Lennard-Jones Fluids from the Ising Model](#), *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) pp. 8790–8803. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02083>.
2. **A. M. Maslechko**, K. Glavatskiy and V. L. Kulinskii, [Surface tension of molecular liquids: Lattice gas approach](#), *J. Mol. Liq.* **235** (2017) pp. 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.103>.

Додатково, результати дисертації представлено в тезах наступних наукових конференцій:

3. Maslechko A. M. The application of the global isomorphism to the surface tension of the liquid-vapor interface of the Lennard-Jones fluids / Maslechko A. M. and Kulinskii V. L.// 7-th International Workshop and Summer School on Nonequilibrium Thermodynamics, July 5–10, 2015, Hilvarenbeek, Netherlands. Book of abstracts. — Hilvarenbeek, 2015.
4. Maslechko A. M. Global isomorphism: from bulk to surface / Maslechko A. M. and Kulinskii V. L.// 8-th International Conference “Physics of Liquid Matter. Modern Problems“, May 18–22, 2018, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. — Kyiv, 2018.

5. А. Маслечко Застосування моделі граткового газу до поверхневого натягу молекулярних рідин / А. Маслечко // 22-га Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 24–25 листопада, 2022, Львів. Збірник тез. — Львів, 2022.
6. Maslechko A. Application of the lattice gas model to the surface tension of molecular fluids / A. Maslechko // HEUREKA: International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, May 16-18, 2023, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. — Lviv, 2023.

Додаток Б

Апробація результатів дисертації

Результати, отримані в ході роботи над дисертацією, були представлені дисертантом як усними так і стендовими доповідями на 5-х наукових конференціях:

- 7-th International Workshop and Summer School on Nonequilibrium Thermodynamics. Hilvarenbeek (Netherlands), July 5–10, 2015;
- MOLSIM: Understanding Molecular Simulation – Winter school at Amsterdam Center for Multiscale Modeling. Amsterdam (Netherlands), January 4–15, 2016;
- 8-th International Conference “Physics of Liquid Matter. Modern Problems“. Kyiv (Ukraine), May 18–22, 2018;
- 22 Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 24–25 листопада, 2022;
- HEUREKA: International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, Lviv (Ukraine), May 16-18, 2023.