

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ДОБУШ Оксана Андріївна



УДК 538.9, 536.71, 536.4

## РІВНЯННЯ СТАНУ КОМІРКОВОЇ МОДЕЛІ ПЛИНУ

01.04.02 – теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Козловський Михайло Павлович**, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України (м. Львів), головний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор  
**Булавін Леонід Анатолійович**, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (м. Київ), завідувач кафедри молекулярної фізики;

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Костробій Петро Петрович**, Національний університет “Львівська політехніка” (м. Львів), завідувач кафедри прикладної математики.

Захист відбудеться 18 вересня 2019 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:  
79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

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

Автореферат дисертації розісланий 5 серпня 2019 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,  
доктор фіз.-мат. наук



А.М. Швайка

### Актуальність теми.

Поведінка багаточастинкових систем як в газовій, так і в рідинній фазах привертає увагу науковців вже понад століття. Проте опис фазових переходів у рідинах залишається вагомим об'єктом досліджень у статистичній фізиці як на макроскопічному, так і мікроскопічному рівні [Hansen J.-P., McDonald I.R., *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*, 4-th ed., Academic Press, 2013].

Останнім часом більшість підходів до опису фазових переходів і критичних явищ у рідинах ґрунтуються на ідеях скейлінгу, гіпотезі універсальності, методах ренормалізаційної групи. Серед них варто відзначити наступні: методи, що ґрунтуються на врахуванні флуктуацій в теорії Ван-дер-Ваальса [A. Wyczkowska, et al., *Physica A*, 2004, **334**, 482]; теоретико-польовий підхід, який виявився потужним засобом опису магнітних систем; підхід складного скейлінгу [C.E. Bertrand, et al., *Phys. Rev. E*, 2012, **85**, 031131], що є, по суті, феноменологічною теорією; методи інтегральних рівнянь, зокрема самоузгоджене наближення Орнштейна-Церніке(SCOZA) [C.-L. Lee, et al., *J. Mol. Liq.*, 2004, **112**, 13]; розклади теорії збурень, наприклад, ієрархічна базисна теорія [A. Parola, L. Reatto, *Mol. Phys.*, 2012, **110**, 2859], підхід непертурбативної ренормалізаційної групи [J.-M. Caillol, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 1931]; методи, що базуються на дослідженні поведінки віріального рівняння стану з екстрапольованими коефіцієнтами [A. J. Schultz, D. A. Kofke, *Fluid Phase Equilibria*, 2016, **409**, 12]; метод колективних змінних [I.R. Yukhnovskii, *Theoret. and Math. Phys.*, 2018, **194**, 224]; числові методи та комп'ютерне моделювання.

Побудова теоретичних підходів передбачає використання певних моделей. Серед них і коміркові моделі [J.A. Barker, *Lattice Theories of the Liquid State* (MacMillan, New York, 1963)], які активно застосовувалися в 40-ві - 70-ті роки минулого століття для вивчення фазових переходів першого роду в рамках канонічного ансамблю, де число частинок використовувалося як незалежна змінна. Для них було запропоновано декілька способів розрахунку рівняння стану, які суттєво залежали від кількості частинок в комірі. Це дозволило досягти прогресу в описі фазової поведінки простих систем, однак такі підходи передбачають використання певних феноменологічних формулювань чи припущень. Проблеми, що виникають у разі створення загального теоретичного методу розрахунку, який працює не лише для малих (газових), але й для великих (рідинних) густин, призвело до відмови на довгі роки від використання коміркових моделей в теорії рідин. Новий етап розвитку коміркових моделей завдячує використанню великого канонічного розподілу. Такий підхід якісно змінює саме формулювання коміркової моделі, адже в ньому зникає потреба постулювання кількості частинок в системі та використання цього для побудови теорії. У цьому напрямку слід відзначити використання моделі коміркового газу [A.L. Rebenko, *Rev. of Math. Phys.*, 2013, **25**, 133006], для якої було вста-

новлено, що її термодинамічні та кореляційні функції, а також вільна енергія є близькими до відповідних величин неперервних систем, коли спрямувати розмір комірки до нуля. По суті, модель коміркового газу є неперервним аналогом ґраткового газу. Натомість модель коміркового плинину є певним узагальненням моделі коміркового газу, оскільки не має обмежень щодо кількості частинок у комірці. Можливість обміну частинками системи з термостатом дозволила розвинути загальний метод опису фазової поведінки простих взаємодіючих систем у формалізмі колективних змінних з допомогою нового способу означення системи відліку, яка необхідна для розрахунку явного вигляду якобіана переходу від густинних до колективних змінних.

Упродовж останніх десятиліть зацікавлення надкритичними плинами (НКП) неухильно зростає. Вони володіють унікальними властивостями, які виявляються ефективними для хімічних, технологічних та промислових застосувань [R. Marr, T. Gamse, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2000, **39**, 19]. НКП можуть мати як газоподібні, так і рідиноподібні властивості залежно від термодинамічних умов, а їхні термофізичні та транспортні властивості можна миттєво регулювати. Критичні аномалії навколо критичної точки, як і надкритична границя газ-рідина, тобто лінія Відома [B. Widom, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 3898], активно досліджуються фізиками, хіміками та використовуються інженерами. Надкритична границя газоподібної та рідиноподібної структур в околі критичної точки має велике значення з погляду фундаментальних аспектів та практичного застосування для створення нових технологій.

Поведінка НКП інтенсивно досліджується в експериментах, методами комп'ютерного моделювання та розробкою теоретичних підходів. Ці напрямки досліджень добре описані в недавніх оглядах Стаббса [J.M. Stubbs, *J. Supercrit. Fluids*, 2016, **108**, 104], Юна, Лі [T.J. Yoon, Y.W. Lee, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, **134**, 21] та Веги [L.F. Vega, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, **134**, 41]. Більшість теоретичних підходів до опису надкритичних плинів представлені статистично-механічними теоріями, такими як метод інтегральних рівнянь, зокрема, однорідне рівняння Орнштейна-Церніке, наближення Перкуса-Євіка, гіперланцюгове наближення, а також флуктуаційна теорія сполук. З іншого боку, теорія ренормалізаційної групи (РГ) [K.G. Wilson, *Phys. Rev. B*, 1971, **4**, 3174] виявилась успішною для опису властивостей систем поблизу їх критичної точки. Кожна з цих теорій в певному, характерному для неї, діапазоні густини, температури та тиску.

Актуальність теми даної дисертаційної роботи визначає потреба розвитку єдиного теоретичного підходу до опису фазової поведінки систем взаємодіючих частинок та побудови рівняння стану в широкому діапазоні густини і температури, що включає надкритичну область.

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

Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України “Про розвиток теоретичних підходів опису флюїдів, ґраткових та складних систем поблизу точок фазового переходу” (2013-2017 рр., номер держреєстрації 0112U007763), “Нові концепції статистичного опису і їх застосування до теорії багаточастинкових систем” (2017-2019 рр., номер держреєстрації 0117U002093), “Методи і моделі статистичної фізики для опису виникнення структур та пояснення скейлінгу у складних системах” (2018-2019 рр., номер держреєстрації 0118U003012), за підтримки проекту співпраці FP7 EU IRSES 612669 “Structure and Evolution of Complex Systems with Application in Physics and Life Sciences”.

**Метою даної дисертації** є розвиток методу розрахунку великої статистичної суми в просторі колективних змінних, одержання термодинамічних функцій, рівняння стану коміркової моделі, а також критичних показників і лінії Відома в надкритичній області.

*Завданнями роботи є:*

- кількісний опис фазового переходу першого роду в неперервній системі із взаємодією Кюрі-Вейса;
- розробка методу отримання загального функціонального представлення великої статистичної суми коміркової моделі плинну з використанням різних способів розрахунку якобіана переходу від густинних до колективних змінних;
- отримання явного вигляду великого термодинамічного потенціалу моделі плинну з ґратковим аналогом потенціалу взаємодії Морзе;
- розрахунок та дослідження рівняння стану моделі в широкому діапазоні густини та температури;
- вивчення особливостей поведінки коміркової моделі плинну в надкритичній області.

**Об'єктом дослідження** є коміркова модель плинну з різними типами потенціалів взаємодії.

**Предметом дослідження** дисертаційної роботи є опис фазової поведінки цієї моделі та її властивостей в надкритичній області.

**Методи дослідження.** У роботі застосовуються аналітичні методи дослідження, зокрема, метод колективних змінних, метод Лапласа, наближення середнього поля, метод ренормалізаційної групи.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі побудовано ефективний метод опису фазової поведінки системи взаємодіючих частинок із використанням коміркової моделі плинну. Запропонований метод дозволив провести точний розрахунок моделі із взаємодією Кюрі-Вейса. Встановлено наявність для неї каскаду фазових переходів першого роду. Запропоновано спосіб розрахунку рівняння стану для систем із потенціалом взаємодії,

що залежить від віддалі. Здійснено як спрощений опис поведінки досліджуваної системи в області температур поза критичною точкою (наближення нульової моди), так і розширений, який враховує вплив довгохвильових флуктуацій і відображає поведінку системи в безпосередньому околі критичної точки. Розширений опис дозволив встановити наявність лінії, яка є границею розділу газоподібної та рідиноподібної структур надкритичного плинину.

Можна вказати на кілька головних аспектів **практичного і наукового значення одержаних результатів**. Отримані у даній дисертаційній роботі результати мають практичне значення для подальших теоретичних досліджень. Вони дозволяють проводити розрахунок кривих співіснування для цілого ряду фізичних систем, використовуючи відомі з числових розрахунків значення параметрів потенціалів взаємодії. Результати, отримані в дисертації, які стосуються рівняння стану коміркового плинину в надкритичній області, можуть бути використані для покращення вже існуючих та розробки нових технологій у хімічній промисловості. Окремі фрагменти дисертаційної роботи можуть бути використані у лекціях з теорії конденсованих середовищ для магістрів і аспірантів.

#### **Особистий внесок здобувача.**

Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи доктор фізико-математичних наук, професор М. П. Козловський. У спільних публікаціях авторці дисертації належить:

- виконання розрахунку великої статистичної суми загальним [1,2] та прямим [3,4] способом;
- одержання рівняння стану моделі в широкому діапазоні температури вище і нижче критичної точки [2,3] в наближенні типу середнього поля моделі  $\rho^4$ ;
- отримання кривих співіснування без використання будь-яких феноменологічних припущень [2,3,4];
- отримання фазової діаграми моделі, яка крім кривої співіснування, містить лінію, що обмежує область існування рідинної фази [3];
- здійснення дослідження поведінки коміркової моделі плинину в околі критичної точки з використанням методу ренормалізаційної групи [5];
- розрахунок явного вигляду термодинамічного потенціалу із врахуванням впливу флуктуацій та рівняння стану у надкритичній області, а також дослідження ізотермічної стисливості та побудова лінії Відома [5].

Обговорення та інтерпретацію отриманих результатів в публікаціях співавтори виконували разом.

**Апробація роботи.** Ключові результати досліджень доповідались на конференціях: Complex Analysis and Dynamical Systems VII (Нагарія, Ізраїль, 2015 р.), МЕСО-41 (Відень, Австрія, 2016 р.), PLMMP-2016 та PLMMP-2018 (Київ, 2016 та 2018 рр), STATHYS-2019 (Львів, 2019 р.), XV, XVI, XVIII та

ХІХ Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2015, 2016, 2018 та 2019 рр.), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

**Результати**, викладені в дисертації, **опубліковано** в п'яти статтях [1–5], розділі колективної монографії [6], а також в тезах дев'яти конференцій [7–15].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, розділу з оглядом літератури та трьох розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертантки, а також загальних висновків, списку використаної літератури, 7 додатків, 55 рисунків та 1 таблиці. Робота викладена на 148 сторінках (повний обсяг разом з літературою та додатками – 179 сторінок), бібліографічний список містить 138 найменування публікацій у вітчизняних та закордонних виданнях.

## ЗМІСТ РОБОТИ

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

**У першому розділі** проведено огляд літератури, що стосується даної роботи. Обговорено сучасний стан та методи досліджень спрямованих на опис фазової поведінки простих рідинних систем, окреслено низку вже існуючих і відомих коміркових та ґраткових моделей. Обґрунтовано доцільність використання великого канонічного розподілу для опису фазових переходів першого роду, включаючи надкритичну область, і, як наслідок, потреби нового формулювання коміркової моделі плинину для опису фазової поведінки та розрахунку рівняння стану однокомпонентних систем взаємодіючих частинок.

**Другий розділ** дисертації стосується точного розрахунку великої статистичної суми (ВСС) та рівняння стану неперервної однокомпонентної системи із потенціалом взаємодії Кюрі-Вейса в деякому об'ємі  $V$ , для якої наведене строге означення коміркової моделі плинину. Комірковий плин є узагальненням коміркового газу, у якому немає обмеження кількості частинок, що можуть перебувати в одній комірці. Модель визначається поділом об'єму  $V$  на однакові кубічні комірки  $\Delta_l = (-c/2, c/2]^3 \subset \mathbb{R}^3$  об'ємом  $v = c^3$ , де  $c$  – ребро комірки. Отже,  $V$  є сукупністю  $N_v$  нез'єднаних комірок  $\Delta_l$ .

Загальний вираз ВСС неперервної системи має вигляд

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int_V (dx)^N \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{x,y \in \eta} \Psi_{N_v}(x,y) \right). \quad (1)$$

Тут  $N$  – число частинок,  $z = \exp(\beta\mu)$  – активність,  $\mu$  – хімічний потенціал,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обернена температура ( $k_B$  – стала Больцмана), інтегрування за координатами частинок позначено як  $\int_V (dx)^N = \int_V dx_1 \dots \int_V dx_N$ , множина

координат усіх частинок –  $\eta = \{x_1, \dots, x_N\}$ , а координата  $i$ -тої частинки –  $x_i = (x_i^{(1)}, x_i^{(2)}, x_i^{(3)})$ . Енергія взаємодії багаточастинкової системи записується у вигляді енергії взаємодії коміркової моделі

$$\sum_{x, y \in \eta} \Psi_{N_v}(x, y) = \sum_{\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2 \in \Lambda} \Phi_{l_{12}} \rho_{\mathbf{l}_1}(\eta) \rho_{\mathbf{l}_2}(\eta), \quad (2)$$

де  $l_{12} = |\mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2|$  – це різниця двох коміркових векторів. Кожен  $\mathbf{l}_i$  приймає значення з множини  $\Lambda$ , означеної як

$$\Lambda = \left\{ \mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3) \mid l_i = cm_i; m_i = 1, 2, \dots, N_a; i = 1, 2, 3; N_v = N_a^3 \right\},$$

де  $N_a$  – число комірок вздовж кожної з осей. Число заповнення комірки  $\rho_{\mathbf{l}}(\eta)$  виражається через характеристичну функцію  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x)$

$$\rho_{\mathbf{l}}(\eta) = \sum_{x \in \eta} I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x). \quad (3)$$

Індикатор  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x) = 1$ , якщо  $x \in \Delta_{\mathbf{l}}$ , а інакше  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x) = 0$ . Для коміркового потенціалу  $\Phi_{l_{12}}$  маємо

$$\Phi_{l_{12}} = \begin{cases} -J_1/N_a, & x \in \Delta_{\mathbf{l}_1}, \quad y \in \Delta_{\mathbf{l}_2}, \quad \mathbf{l}_1 \neq \mathbf{l}_2; \\ J_2 \delta_{\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2}, & x, y \in \Delta_{\mathbf{l}_1}, \quad \mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_2. \end{cases} \quad (4)$$

Перший вклад із  $J_1 > 0$  у  $\Phi_{l_{12}}$  описує притягання. У підході Кюрі-Вейса, він є однаковим для всіх частинок. Другий вклад із  $J_2 > 0$  – описує відштовхування між двома частинками, що містяться лише у одній і тій самій комірці. Величини  $J_1$  та  $J_2$  у (4) мають бути такими, що задовольняють умову  $J_2 > J_1$ , яка забезпечує стійкість системи.

Подальший розрахунок виразу (1) виконується на множині колективних змінних  $\rho_{\mathbf{l}}$ . Відтак ВСС в такому представленні має наступний вигляд

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(z)^N}{N!} \int_V (dx)^N \int (d\rho_{\mathbf{l}})^{N_v} \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2 \in \Lambda} \Phi_{l_{12}} \rho_{\mathbf{l}_1}(\eta) \rho_{\mathbf{l}_2}(\eta) \right] J(\rho_{\mathbf{l}} - \rho_{\mathbf{l}}(\eta)), \quad (5)$$

із функцією переходу до  $\rho_{\mathbf{l}}$

$$J(\rho_{\mathbf{l}} - \rho_{\mathbf{l}}(\eta)) = \int (d\nu_{\mathbf{l}})^{N_v} \exp \left[ 2\pi i \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \nu_{\mathbf{l}} (\rho_{\mathbf{l}} - \rho_{\mathbf{l}}(\eta)) \right]. \quad (6)$$

Враховуючи (4), у підінтегральній експоненті фігуруватиме два доданки: із відштовхувальною та притягальною взаємодією, відповідно. Перетворення Стратоновича-Хаббарда для доданку з відштовхуванням (див. [5]) дає можливість здійснити точне інтегрування за координатами частинок в системі та підсумовування за їх числом. У результаті, отримується явний вираз для ВСС коміркового плинку з потенціалом (4)

$$\Xi = \int (d\rho_{\mathbf{l}})^{N_v} \exp \left[ \frac{p}{2N_v} \left( \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \rho_{\mathbf{l}} \right)^2 \right] e^{\beta \mu \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \rho_{\mathbf{l}}} \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda} J(\rho_{\mathbf{l}}), \quad (7)$$



де якобіан переходу до колективних змінних

$$J(\rho_1) = \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(v)^m}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} \delta(\rho_1 - m) \right] \quad (8)$$

має безмежну кількість доданків із загасаючим ваговим множником. Це суттєво відрізняє комірковий плин від ґраткового газу, коміркового газу чи тривимірної моделі Ізінга, де змінна  $\rho_1$  може приймати лише два значення. Для оптимізації термодинамічних змінних введено величини  $p = \beta J_1$ ,  $a = J_2/J_1$ . Базовим набором термодинамічних змінних вважається  $(p, \mu)$ , в той час як  $a$  та  $v$  є параметрами моделі.

Врахування виконаних вище перетворень, а також перетворення Стратоновича-Хаббарда для частини з притяганням, дозволяють отримати точний вираз для ВСС (7) у формі однократного інтеграла

$$\Xi = N_v / (2\pi p) \int_{-\infty}^{\infty} \exp [N_v E_0(y, p, \mu)] dy. \quad (9)$$

Результатом його асимптотичного розрахунку є

$$\Xi \simeq N_v / (2\pi p) \exp [N_v E_0(\bar{y}, p, \mu)] dy, \quad (10)$$

який одержується із використанням методу Лапласа. У цьому методі розрахунків (9) в границі великого  $N_v$  базується на знаходженні глобального максимуму  $E_0(y, p, \mu) = -\frac{y^2}{2p} + \ln K_0(y, p, \mu)$  як функції  $y \in \mathbb{R}$  (тобто, для фіксованих значень  $p > 0$  та  $\mu \in \mathbb{R}$ ). Значення  $\bar{y}$  змінної  $y$  є точкою екстремуму, звідки

$$\bar{y} = p \frac{K_1(\bar{y}, p, \mu)}{K_0(\bar{y}, p, \mu)}, \quad \left( K_n(\bar{y}, p, \mu) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} m^n e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{(\bar{y}+\beta\mu)m} \right). \quad (11)$$

Середньою густиною частинок у фазі є

$$\bar{n} = \frac{1}{N_v} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu} \Rightarrow \bar{n}(p, \mu) = \frac{\bar{y}(p, \mu)}{p}. \quad (12)$$

Фіксуючи значення параметрів  $a = 1.2$ ,  $v = 12$ , на Рис. 1 зображено графік  $\bar{\mu}(y)$ , що є функцією оберненою до (11). Монотонна зростаюча залежність  $\bar{\mu}(y)$  від  $y$  (Рис. 1а, Рис. 1б) відповідає однофазній області, причому  $p_c = 3.928236$  є критичним значенням параметра  $p$ . Відповідне значення критичної температури  $T_c(a) = J_1/p_c(a)$ . Для всіх  $p > p_c(a)$  кілька розв'язків  $\bar{y}$  відповідають одним і тим самим значенням  $\bar{\mu}(y)$ , як це показано на Рис. 1в. Використання методу Лапласа дозволяє отримати рівняння стану в змінних температура-хімічний потенціал  $P(p, \mu) = v^{-1} E_0(\bar{y}(p, \mu), p, \mu)$ . Щоб записати рівняння стану в змінних температура-густина  $P = \bar{P}(\bar{n}) = v^{-1} E(p\bar{n}, p, \bar{\mu}(p, \bar{n}))$ , необхідно обернути  $\bar{n}(p, \mu)$  так, щоб отримати функцію  $\bar{\mu}(p, \bar{n})$ . Тоді в діапазоні значень параметра  $p < p_c(a)$  одержується явна форма рівняння стану

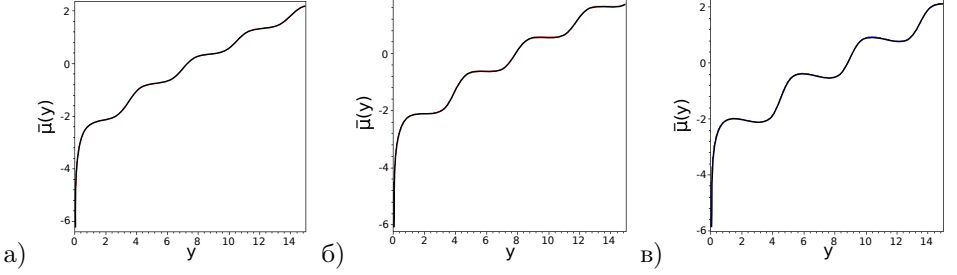


Рис. 1: Хімічний потенціал  $\bar{\mu}(y)$  як функція  $y$  для різних значень параметра притягання:  $p = 3.5$  (крива a),  $p = p_c = 3.928236$  (крива b),  $p = 4.5$  (крива c).

$$Pv = -\frac{1}{2}p\bar{n}^2 + \ln \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} \exp\left(-\frac{ap}{2}m^2\right) \exp(p\bar{n}m + \beta\mu(p, \bar{n})m), \quad (13)$$

тут  $\mu(p, \bar{n})$  є функцією температури та середньої густини. Рівняння стану в області температури  $T < T_c$  ( $p > p_c(a)$ ) та низької густини має такий вигляд

$$Pv = P_{\bar{n}}v\Theta(n_G - \bar{n}) + P_{n_G}v\Theta(\bar{n} - n_G)\Theta(n_L - \bar{n}) + P_{\bar{n}}v\Theta(\bar{n} - n_L)\Theta(n'_{21} - \bar{n}), \quad (14)$$

де використано позначення

$$P_{\bar{n}}v = -\frac{1}{2}p\bar{n}^2 + \ln \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{p\bar{n}m} e^{\beta\mu(p, \bar{n})m}, \quad (15)$$

а  $P_{n_G}v = P_{\bar{n}}v$ , якщо  $\bar{n} = n_G$  та  $\mu = \mu_c$ .

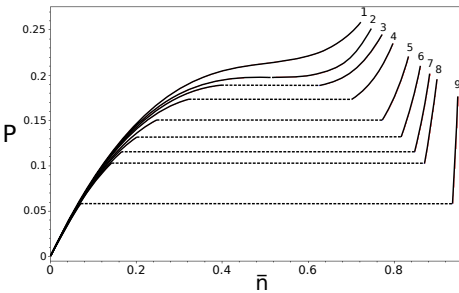


Рис. 2: Ізотерми тиску як функції густини. Крива 1 відповідає  $p = 3.8 < p_c$ . Криві 2–9 відповідають  $p \geq p_c$ :  $p = p_c$  (крива 2),  $p = 4$  (крива 3),  $p = 4.135$  (крива 4),  $p = 4.3647$  (крива 5),  $p = 4.5824$  (крива 6),  $p = 4.8$  (крива 7),  $p = 5$  (крива 8),  $p = 6$  (крива 9).

Величини  $n_G$ ,  $n_L$ ,  $n'_{21}$  – це значення густини, що відповідають верхній межі першого глобального максимуму функції  $E_0(\bar{y}, p, \mu)$ , нижній та верхній межі другого глобального максимуму цієї ж функції, відповідно. Перший член у (14) описує поведінку фази I із найнижчою густиною, третій член – фазу II, що має більшу густину, ніж фаза I для будь-яких  $T < T_c$ . Другий доданок вказує на те, що тиск залишається сталим на відрізок  $\bar{n} \in [n_G, n_L]$ . Якщо  $T = T_c$ , обидві фази мають однакові густини, і якщо  $T > T_c$ , існує лише одна густина, яка є монотонною функцією тиску (Рис. 2).

У розділі встановлено, що ріст хімічного потенціалу призводить до каскаду фазових переходів із фази  $f$  у фазу  $(f + 1)$  (Рис. 3). Кожен наступний перехід відповідає щораз більшим густинам. Модель має більше, ніж одну критичну точку. Кожна з них характеризується власною критичною температурою, критичною густиною і існує на відповідному переході каскаду.

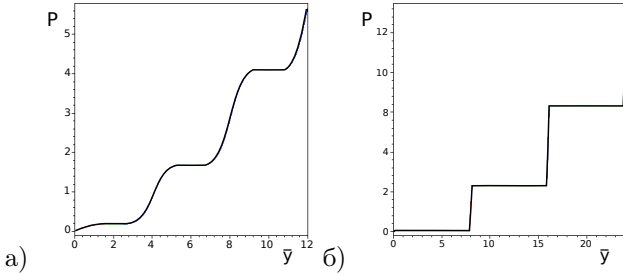


Рис. 3: Тиск як функція густини в області перших трьох максимумів залежності  $\bar{\mu}(y)$  при  $a = 1.2$ ,  $v = 12$ : а)  $p = 4$ , б)  $p = 8$ .

$$\begin{array}{ll}
 a = 1.2000 & \mu_{c_1}^{1.2} = -2.1050, \quad p_c(1.2) = 3.9282, \\
 a = 2.0000 & \mu_{c_1}^2 = -0.4866, \quad p_c(2) = 3.9973, \\
 a = 10.0000 & \mu_{c_1}^{10} = 15.5196, \quad p_c(10) = 4.0000.
 \end{array}$$

Це означає, що зі зростанням відштовхувальної частини потенціалу взаємодії (по відношенню до притягальної) фазовий перехід відбувається при набагато більших значеннях хімічного потенціалу.

**Третій розділ** присвячений узагальненню результатів попереднього розділу на випадок залежного від відстані потенціалу взаємодії. В якості потенціалу взаємодії вибрано потенціал Морзе, який успішно використовується [J.K. Singh, et al., Fluid Phase Equilibria, 2006, **248**, 1] у проведенні числових розрахунків, зокрема, кривих співіснування ряду металів. У дисертаційній роботі розвинуто теоретичний метод дослідження фазової поведінки простих систем з використанням коміркової моделі плинину. В основі цього методу є представлення колективних змінних, яке дозволяє працювати із залежними від віддалі потенціалами взаємодії, а також деяка особлива система відліку, яка формується із певної частини відштовхувальної компоненти потенціалу взаємодії. Фур'є-образ потенціалу взаємодії  $\tilde{U}(k) = \Psi(k) - U(k)$  зображається у вигляді двох доданків:

$$\tilde{U}(k) = -V(k) + \frac{\beta_c}{\beta} \chi \Psi(0), \quad V(k) = U(k) - \Psi(k) + \frac{\beta_c}{\beta} \chi \Psi(0), \quad (16)$$

Встановлено, що зміна значення  $a$  не впливає на існування каскаду фазових переходів у моделі, а лише веде до дещо інших абсолютних значень критичної температури. Проте, критичні значення хімічного потенціалу суттєво зростають, коли  $a$  збільшується ( $v = 12$ ):

де  $-V(k)$  відіграє роль ефективного потенціалу взаємодії. Оскільки потенціал взаємодії системи відліку  $\frac{\beta_c}{\beta} \chi \Psi(0) > 0$  є незалежним від віддалі, ентропійна частина ВСС буде аналогічна виразу для коміркової моделі плинину із потенціалом Кюрі-Вейса (8). Встановлено, що вираз для ВСС у представленні колективних змінних  $\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N_v}} \sum_{l \in \Lambda} \rho_l e^{i\mathbf{k}l}$  має вигляд

$$\Xi = \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \beta \mu \rho_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} V(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \prod_{l=1}^{N_v} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-pm^2} \delta(\rho_l - m) \right], \quad (17)$$

тут  $(d\rho)^{N_v} = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} d\rho_{\mathbf{k}}$ . Параметр системи відліку  $p = \frac{1}{2} \beta_c \chi \Psi(0)$ .

У розділі розвинуто два способи розрахунку виразу (17). **Перший** з них – загальний – не залежить від форми ефективного потенціалу взаємодії. Разом з тим він є більш громіздким, оскільки передбачає проміжне інтегрування в процесі розрахунку якобіана переходу. Схема такого розрахунку детально описана у розділі 3.2 дисераційної роботи. Наближення моделі  $\rho^4$ , дозволяє зобразити ВСС у вигляді

$$\Xi = g(\mu) \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ N_v^{\frac{1}{2}} M \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}_c} d(k) \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} - \frac{b_4}{4! N_v} \sum_{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_4} \rho_{\vec{k}_1} \dots \rho_{\vec{k}_4} \delta_{\vec{k}_1 + \dots + \vec{k}_4} \right], \quad (18)$$

тут використано позначення:  $g(\mu) \sim \exp[\mathbf{Mn}_c]$ ,  $M = \beta \mu - \tilde{b}_1$  – ефективний хім-потенціал,  $d(k) = \tilde{b}_2 - \beta V(k)$ . Коефіцієнти  $n_c$ ,  $b_n$  виражаються через спеціальні функції  $T_n(v, p)$  (21).

**Другий спосіб** розрахунку ВСС (17) – прямий – може бути використаний лише тоді, коли ефективний потенціал взаємодії є від’ємним для всіх значень хвильового вектора  $\mathbf{k}$  ( $-V(k) < 0$ ). Це означає, що включена до системи відліку частина потенціалу відштовхування повинна бути достатньо великою. Виконання такої додаткової умови дозволяє суттєво спростити розрахунки використавши перетворення Стратоновича-Хаббарда

$$\exp \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} V(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] = g_v \int (dt)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \frac{t_{\mathbf{k}} t_{-\mathbf{k}}}{V(k)} + \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} t_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right], \quad (19)$$

$$g_v = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} (2\pi \beta V(k))^{-\frac{1}{2}}.$$

Змінні  $t_{\mathbf{k}}$  є комплексними величинами  $t_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}}^{(c)} - it_{\mathbf{k}}^{(s)}$ , де  $t_{\mathbf{k}}^{(c)}$  та  $t_{\mathbf{k}}^{(s)}$  є дійсною та уявною частиною, відповідно. Для елемента фазового об’єму маємо

$$(dt)^{N_v} = dt_0 \prod'_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} dt_{\mathbf{k}}^{(c)} dt_{\mathbf{k}}^{(s)}.$$

Штрих біля знаку добутку означає, що  $\mathbf{k} > 0$ . Більше того, такий підхід дає можливість отримати точне представлення ВСС для системи з потенціалом Морзе у вигляді безмежного кумулянтного ряду

$$\Xi = g_V \exp \left[ - \left( c_0 + \frac{\beta \mu^2}{2V(0)} \right) N_v \right] \int (d\tilde{t})^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} \left( \frac{\mu}{V(0)} - c_1 \right) \tilde{t}_0 - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} D(\mathbf{k}) \tilde{t}_{\mathbf{k}} \tilde{t}_{-\mathbf{k}} - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{c_n}{n!} N_v^{\frac{1-n}{2}} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_c}} \tilde{t}_{\mathbf{k}_1} \dots \tilde{t}_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right]. \quad (20)$$

У цьому виразі  $-V(0)$  – це ефективний потенціал взаємодії при  $|\mathbf{k}| = 0$ ;  $D(\mathbf{k}) = c_2 + \frac{1}{V(\mathbf{k})\beta}$ ; змінні  $\tilde{t}_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}} + \beta\mu$ . Важливо, що функціональне представлення ВСС коміркової моделі плинину (20) є точним. Встановлено, що значення кумулянтів  $c_n$  та  $\tilde{c}_n$  виражаються через нові спеціальні функції, які є швидкозбіжними рядами

$$T_n(v, p) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} m^n e^{-pm^2}. \quad (21)$$

У наближенні моделі  $\rho^4$  ВСС (20) записується як

$$\Xi = G(\mu) \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ N_v^{\frac{1}{2}} M \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} d(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{c_4}{4! N_v} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right], \quad (22)$$

тут використано позначення:  $G(\mu) \sim \exp [-(\mathbf{M} + \tilde{c}_1)^2 + \mathbf{M}c_{34}]$ ,  $M = \frac{\mu}{V(0)} - \tilde{c}_1$  - ефективний хімпотенціал,  $d(\mathbf{k}) = \frac{1}{\beta V(\mathbf{k})} - \tilde{c}_2$ . Використання методу Лапласа дало можливість розрахувати вираз для ВСС в наближенні нульової моди, що передбачає врахування вкладів від змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} = 0$ .

$$\Xi_0 = G(\mu) \exp \left[ N_v E(\bar{\rho}_{0i}) \right] \quad E(\bar{\rho}_{0i}) = M \bar{\rho}_{0i} - d(0) \bar{\rho}_{0i}^2 - \frac{4}{4!} \bar{\rho}_{0i}^4.$$

Величини  $\bar{\rho}_{0i}$  є розв'язками рівняння на знаходження екстремумів функції  $E(\bar{\rho}_{0i})$ . Встановлено наявність деякої особливої температури  $T_c$  (критичної температури), такої, що для всіх  $T > T_c$  це рівняння має єдиний розв'язок. Наслідком цього є існування єдиної фази в системі. Для температур  $T < T_c$  виявлено можливість існування двох фаз із різними густинами за однакових значень температури та тиску. Саме це зумовлює існування фазового переходу в системі. Характерною особливістю коміркової моделі плинину є отримане в дисертації нелінійне рівняння на зв'язок хімічного потенціалу  $m_n$  та густини (див. Рис. 4).

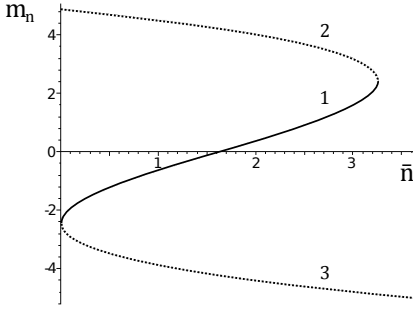


Рис. 4: Розв'язки  $m_n$  як функції середньої густини  $\bar{n}$ :  $m_1$  – крива 1,  $m_2$  – крива 2,  $m_3$  – крива 3.

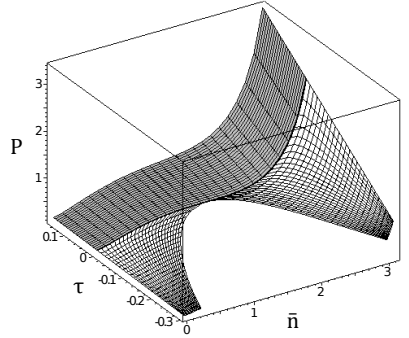


Рис. 5: Поверхня тиску як функції густини та відносної температури.

Розраховані рівняння стану коміркової моделі плинину (див. Рис. 5) отримані без використання розкладів за степенями густини чи активності. Окрім перерахованих вище результатів, прямий підхід до розрахунку ВСС дає можливість отримати фазову діаграму системи. Ця діаграма, крім лінії співіснування, містить лінію, що обмежує область існування рідинної фази. Наявність такої лінії не означає існування третьої фази із густиною, що вища, ніж густина рідинної фази, однак дозволяє стверджувати, що наслідком використання моделі  $\rho^4$  є обмеження на граничне значення густини у рідинній фазі.

У **четвертому розділі** приведені результати дослідження коміркової моделі плинину із ґратковим аналогом потенціалу Морзе в надкритичній області. Запропонована схема розрахунку великого термодинамічного потенціалу моделі вище критичної температури. Вона передбачає врахування вкладів до ВСС (22) від змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} \neq 0$ . Такий спосіб розрахунку є якісно іншим, ніж наближення нульової моди, і дає змогу враховувати вплив далекосяжних флуктуацій, необхідних для опису критичної поведінки. Представлення ВСС (22) із використанням параболічної апроксимації Фур'є-образу ефективного потенціалу взаємодії має вигляд

$$\Xi = G(\mu) \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} w_0 \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}} (r_0 + 2bk^2) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{u_0}{4! N_v} \sum_{\mathbf{k}_i \in \mathcal{B}} \rho_{\mathbf{k}_1} \cdots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right],$$

де використано позначення  $w_0 = M$ ,  $r_0 = 1 - \tilde{c}_2$ ,  $u_0 = c_4$ . У результаті поетапного інтегрування (23) за змінними  $\rho_{\mathbf{k}}$  із великими значеннями хвильового вектора отримується добуток парціальних статистичних сум. Поетапне інтегруван-

ня здійснюється до точки виходу із критичного режиму, тобто такого номера блочної структури  $n_p = -\frac{\ln(\tilde{h}^2 + h_c^2)}{2 \ln E_1} - 1$ , де  $\tilde{h} = M(\beta W(0))^{1/2}$ ,  $h_c \sim \tau^{p_0}$ , відносна температура  $\tau = (T - T_c)/T_c$ , критичний показник  $p_0 = \frac{\ln E_1}{\ln E_2} = 1.512$ , а  $E_n$  – власні значення лінеаризованих рекурентних співвідношень (РС), які виникають між коефіцієнтами розподілів суміжних блочних структур:

$$\begin{aligned} w_n &= w_0 E_1^n \\ r_n &= r^* + c_1 E_2^n + c_2 R E_3^n \\ u_n &= u^* + c_1 R_1 E_2^n + c_2 E_3^n \end{aligned}$$

Величини  $r^*$  та  $u^*$  є координатами фіксованої точки РС. Для коефіцієнтів  $c_1$  і  $c_2$  отримано

$$c_1 = [r_0 - r^* + (u^* - u_0)R]D^{-1} \quad (23)$$

$$c_2 = [u_0 - u^* + (r^* - r_0)R_1]D^{-1}, \quad (24)$$

де постійні величини  $R$ ,  $R_1$ ,  $D$  розраховані в розділі 4.2 дисертації. Із розв'язку рівняння  $c_1(T_c) = 0$  знайдено значення критичної температури (див. Табл. 1).

Розраховано температурний критичний показник  $\nu = 0.605$  кореляційної довжини  $\xi = \xi^\pm |\tau|^{-\nu}$  при  $M = 0$ , а також критичний показник  $\mu = \frac{2}{d+2}$ , який описує поведінку кореляційної довжини ( $\xi = \xi^{(c)} M^{-\mu}$ ) при  $T = T_c$ .

Знайдено явний вираз для великого термодинамічного потенціалу  $\Omega = \Omega_a + \Omega_s^{(+)}$ , що складається із аналітичної частини  $\Omega_a$

$$\Omega_a = -kTN_v (\gamma_{01} + \gamma_{02}\tau + \gamma_{03}\tau^2)$$

та суми неаналітичних вкладів  $\Omega_s^{(+)}$

$$\Omega_s^{(+)} = -kTN_v \left[ e_0^{(+)} \tilde{h} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} - e_2^{(+)} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d}{d+2}} \right].$$

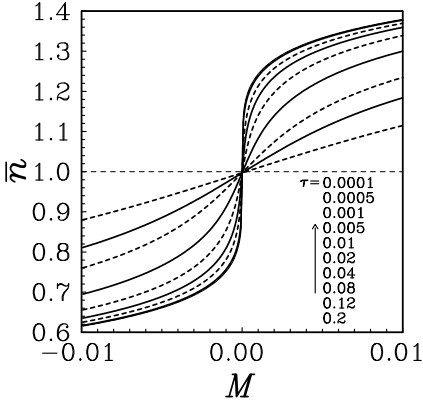


Рис. 6: Густина  $\bar{n}$  як функція хімічного потенціалу  $M$ .

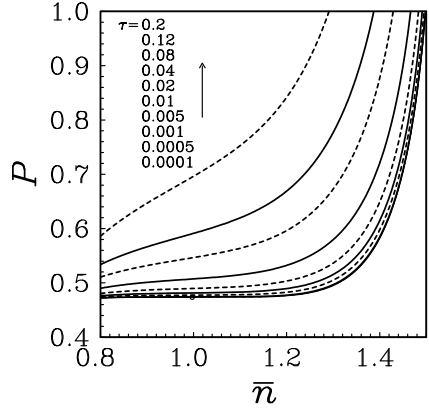


Рис. 7: Залежність тиску  $P$  від густини  $\bar{n}$  для різних температур.

Середнє число частинок розраховане на основі ф-ли (12). Отримані явні розв'язки рівняння, що пов'язує хімічний потенціал з густиною із використанням ренормгрупових співвідношень (див. Рис. 6). Для побудови графіків використано наступні значення мікроскопічних параметрів:  $\alpha_R^{-1} = 2.9544$  (що характерний для натрію (Na)),  $\chi = 1.1243$  ( $p = 1.8100$ ) та  $v = 2.4191$  [6].

Знайдено рівняння стану моделі у надкритичній області

$$\frac{Pv}{k_B T} = P_a(T) + E_\mu + \left( \frac{\bar{n} - \bar{n}_c}{\sigma_{00}^{(+)}} \right)^6 \left[ e_0^{(+)} \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2)^{1/2}} + \gamma_s^{(+)} - e_2^{(+)} \right], \quad (25)$$

де коефіцієнти  $\sigma_{00}^{(+)}$ ,  $e_0^{(+)}$ ,  $e_2^{(+)}$  та  $\gamma_s^{(+)}$  залежать від температури і скейлінгової змінної  $\alpha = \tilde{h}/h_c$ , і наведені в розділі 4.4 дисертації. Ізотерми рівняння стану зображені на Рис. 7. Табл. 1 містить обчислені значення параметрів критичної точки для натрію.

Розрахована ізотермічна стисливість та побудовані криві її залежності від густини (див. Рис. 8). Знайдено максимуми ізотермічної стисливості і показано, що вони утворюють на площині  $(P, T)$  криву типу лінії Відома (див. Рис. 9).



Табл. 1: Значення температури ( $T_c$ ), густини ( $\bar{n}_c$ ) і тиску ( $P_c$ ) в критичній точці з поточного дослідження (теорії), комп'ютерного моделювання та експерименту. Значення представлені у вигляді зведених безрозмірних одиниць, де температура  $k_B T = k_B T' / D$ , густина  $\bar{n} = \rho R_0^3$ , і тиск  $P = P' R_0^3 / D$  (величини  $T'$ ,  $\rho$ ,  $P'$  мають розмірність, наприклад,  $[T'] = [K]$ ,  $[\rho] = [1/m^3]$ ,  $[P'] = [Pa]$ ).

	$k_B T_c$	$\bar{n}_c$	$P_c$
Теорія (коміркова модель плинину)	4.028	0.997	0.474
Комп'ютерне моделювання (неперервна система з потенціалом Морзе) [J.K. Singh, et al., Fluid Phase Equilibria, 2006, <b>248</b> , 1]	5.874	1.430	2.159
Експеримент [F. Hensel, J. Phys.: Condens. Matter, 1990, <b>2</b> , SA33]	3.713	1.215	0.415

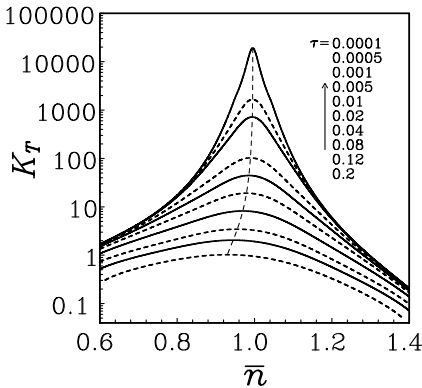


Рис. 8: Ізотермічна стисливість  $K_T$  як функція густини  $\bar{n}$  для різних значень відносної температури  $\tau$ .

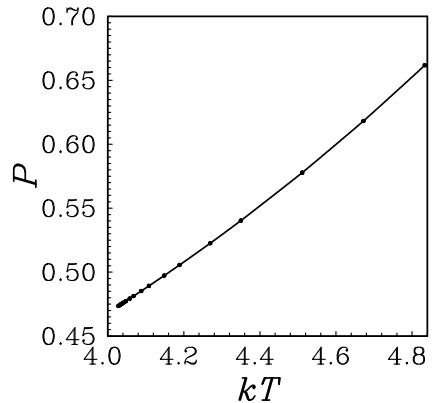


Рис. 9: Тиск в екстремальних точках стисливості як функція температури.

Слід наголосити, що проведене в цьому розділі дослідження надкритичної поведінки коміркового плинину ґрунтується на використанні представлення ВСС, отриманого у розділі 3. Результати, отримані в розділі 3 застосовні в широкому діапазоні густини і температури, в той час як результати четвертого розділу описують особливості поведінки моделі в надкритичній області, включаючи критичну точку. Отож, на основі запропонованої у дисертаційній роботі моделі розвинуто теоретичний метод, який дає можливість в єдиному підході здійснити опис фазової поведінки простих однокомпонентних систем в широкому діапазоні густини і температури, що включає критичну область.

## Основні результати та висновки

1. Запропоновано коміркову модель плинину для опису фазової поведінки однокомпонентних систем у формалізмі великого канонічного ансамблю [1], яка, на відміну від існуючих моделей, дозволяє провести розрахунки низки термодинамічних характеристик на мікроскопічному рівні.
2. Здійснено точний розрахунок ВСС неперервної системи із взаємодією Кюрі-Вейса, отримано рівняння стану, показано існування в ній каскаду фазових переходів I роду та досліджено їх. Результати опубліковано в [6].
3. Проведено розрахунок ВСС коміркового плинину із ґратковим аналогом потенціалу взаємодії Морзе у просторі колективних змінних. Запропоновано спосіб розрахунку якобіана переходу до колективних змінних, який ґрунтується на використанні нових спецфункцій і дозволяє отримати точне функціональне представлення ВСС. Результати опубліковано в [3,4].
4. Отримано термодинамічний потенціал моделі в наближенні молекулярного поля, на основі якого розраховані основні характеристики фазового переходу першого роду (значення параметрів критичної точки, рівняння стану, кривої співіснування, спінодалі) в широкому діапазоні температури. Результати опубліковано в [2-4].
5. Розраховано вигляд термодинамічного потенціалу із врахуванням флуктуацій, справедливого поблизу критичної точки, що дозволило отримати уточнені параметри критичної точки, знайти рівняння стану та ізотермічну стисливість в надкритичній області, а також побудувати лінію Відома. Результати опубліковано в [5].
6. Отримані координати критичної точки добре узгоджуються із даними комп'ютерного моделювання для неперервної системи з потенціалом Морзе у великому канонічному ансамблі. Результати опубліковано в [4,5].

## Результати дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Kozlovskii M.P. Concerning a calculation of the grand partition function of a fluid model / M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush, R.V. Romanik // Ukr. J. Phys. – 2015. – Vol. 60, no. 8. – Pp. 805–822.
2. Kozlovskii M. Representation of the grand partition function of the cell model: The state equation in the mean-field approximation / M. Kozlovskii, O. Dobush // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 215. – Pp. 58–68.
3. Kozlovskii M.P. Phase transition in a cell fluid model / M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush // Condens. Matter Phys. – 2017. – Vol. 20, no. 2. – Pp. 23501:1–18.
4. Kozlovskii M.P. Using a cell fluid model for the description of a phase transition in simple liquid alkali metals / M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush, I.V. Pylyuk // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62, no. 10. – Pp. 865–873.
5. Kozlovskii M.P. The equation of state of a cell fluid model in the supercritical region / M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, O.A. Dobush // Condens. Matter Phys.

- 2018. – Vol. 21, no. 4. – Pp. 43502:1–26.
6. Kozitsky Y. Phase Transitions in a Continuum Curie-Weiss System: A Quantitative Analysis / Y. Kozitsky, M. Kozlovskii, O. Dobush, // *Modern Problems of Molecular Physics* / A. V. Bulavin, L. A. Chalyi. – Cham : Springer, 2018. – P. 229–251.
  7. Kozlovskii, M. Calculating the grand partition function of a fluid model / M. Kozlovskii, O. Dobush // *Complex Analysis and Dynamical Systems VII*, Nahariya, Israel, May 10–15, 2015. Book of abstracts. – Nahariya : 2015. – P. XII.
  8. Добуш, О. А. До розрахунку велико статистично суми моделі простого плинину / О. А. Добуш // XV Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистично фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 4–5 червня, 2015. Тези доповідей. – Львів : 2015. – С. 40.
  9. Dobush, O. A. Representation of the grand partition function of the cell model: state equation in the mean-field approximation / O. A. Dobush, M. P. Kozlovskii // MECO–41, Vienna, Austria, February 15–17, 2016. Book of abstracts. – Vienna : 2016. – P. 67.
  10. Dobush, O. A. Calculating the state equation of the cell fluid model / O. A. Dobush, M. P. Kozlovskii // PLMMP, Kyiv, Ukraine, May 27–30, 2016. Book of abstracts. – Kyiv : 2016. – P. 177.
  11. Добуш, О. А. Рівняння стану комірково моделі плинину / О. А. Добуш, М. П. Козловський // XVI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистично фізики та теорії конденсованої речовини, 9–10 червня, 2016. Тези доповідей. – Львів : 2016. – С. 25.
  12. Dobush, O. A. The equation of state of a simple fluid in the supercritical region / O. A. Dobush, M. P. Kozlovskii, I. V. Pylyuk // PLMMP, Kyiv, Ukraine, May 19–22, 2018. Book of abstracts. – Kyiv : 2018. – P. 150.
  13. Добуш, О. А. Рівняння стану простого плинину в надкритичній області / О. А. Добуш, М. П. Козловський, І. В. Пилюк // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистично фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. – Львів : 2018. – С. 29.
  14. Добуш, О. А. Рівняння стану коміркової моделі плинину в надкритичній області / О. А. Добуш, М. П. Козловський, І. В. Пилюк // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистично фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. – Львів : 2019. – С. 15.
  15. Pylyuk, I. V. Critical behavior of a supercritical cell fluid / I. V. Pylyuk, M. P. Kozlovskii, O. A. Dobush // STATPHYS–2019, Lviv, Ukraine, July 3–6, 2019. Book of abstracts. – Lviv : 2019. – P. 100.

## АНОТАЦІЯ

**Добуш О.А.** Рівняння стану коміркової моделі плинину — На правах рукопису.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. — Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2019.*

У дисертаційній роботі розвинуто метод опису фазового переходу першого роду в однокомпонентних системах у формалізмі великого канонічного ансамблю із використанням коміркової моделі плинину. На основі цього методу вперше здійснено точний розрахунок великої статистичної суми неперервної системи із взаємодією Кюри-Вейса, отримано рівняння стану такої системи, показано існування в ній каскаду фазових переходів першого роду та досліджено їх. Теорію поширено на системи із потенціалом взаємодії, що залежить від віддалі. Отримано термодинамічний потенціал моделі в наближенні нульової моди, на основі якого розраховані основні характеристики фазового переходу першого роду. Знайдено значення параметрів критичної точки, розраховано рівняння стану в широкому діапазоні температури вище і нижче критичної точки, на основі якого побудовано криву співіснування та спінодаль. Розраховано вигляд термодинамічного потенціалу із врахуванням флуктуацій, справедливого поблизу критичної точки. Отримано параметри критичної точки, рівняння стану та ізотермічну стисливість в надкритичній області. Встановлено наявність максимумів на ізотермах стисливості як функції густини. Побудовано проекцію кривої, що відповідає максимумам стисливості, на площину тиск-температура, яку ототожнено із лінією Відома.

**Ключові слова:** колективні змінні, коміркова модель плинину, надкритична область, рівняння стану, фазовий перехід першого роду.

## АННОТАЦИЯ

**Добуш О.А.** Уравнение состояния ячеечной модели флюида. — На правах рукописи.

*Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. — Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2019.*

В диссертационной работе развит метод описания фазового перехода первого рода в однокомпонентных системах в формализме большого канонического

ансамбля с использованием ячеечной модели флюида. На основании этого метода впервые осуществлён точный расчёт большой статистической суммы непрерывной системы с взаимодействием Кюри-Вейса, получено уравнение состояния такой системы, показано существование в ней каскада фазовых переходов первого рода и исследовано их. Теорию распространено на системы с зависящим от расстояния потенциалом взаимодействия. Получен термодинамический потенциал модели в приближении нулевой моды, на основании которого рассчитаны основные характеристики фазового перехода первого рода. Найдены значения параметров критической точки, рассчитано уравнение состояния в широком диапазоне плотности и температуры выше и ниже критической точки, на основании которого построено кривую сосуществования и спиноподаль. Рассчитан вид термодинамического потенциала с учетом флуктуаций, справедливого вблизи критической точки, уравнение состояния и изотермическую сжимаемость в сверхкритической области. Установлено наличие максимумов на изотермах сжимаемости как функции плотности. Построено проекцию кривой, соответствующей максимумам сжимаемости, на плоскости давление-температура, отождествленную с линией Видома.

**Ключевые слова:** коллективные переменные, сверхкритическая область, уравнение состояния, фазовый переход первого рода, ячеечная модель флюида.

## ABSTRACT

**Dobush O.A. Equation of state of a cell fluid model.** — Manuscript.

*Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.02 "Theoretical Physics". — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2019.*

The thesis is devoted to the development of a method for describing the first order phase transition in one-component systems in the framework of the grand canonical ensemble. The calculations are performed using a cell fluid model, which is generalized in the thesis to the case of continuous systems. The idea of the cell fluid model consists in the conditional partition of the total volume of the system into a certain number of fixed size cells. Depending on the density of the system, each of the cells contains a certain amount of particles, without imposing any conditions on their number. The particles within one cell consider to repel each other and particles from different cells — to attract each other.

Based on the method of describing the phase behavior proposed in the thesis, for the first time an accurate calculation of the grand partition function of a continuous system with Curie-Weiss interaction is performed, the equation of state of such a system is obtained, the cascade of phase transitions from the phase of lower density to the phase of increasingly higher density is detected.

The above results are used to describe the phase behavior of systems with distance dependent interaction. For this purpose, the method of collective variables is applied to calculate the grand partition function of a cell fluid model with the Morse interaction potential. A reference system containing only a part of the repulsive component of the interaction potential is introduced. It allows calculating the Jacobian of transition from density variables to collective variables. The result is an exact functional representation of the grand partition function. It is established that the coefficients of the Jacobian of transition are expressed through the special functions obtained in the present research. A characteristic feature of using a grand canonical distribution is to obtain an equation for the bond of chemical potential and density. We find that there is some special temperature  $T_c$  (critical temperature) such that for all  $T > T_c$  this equation has a unique solution. The consequence is the existence of a single phase in the system. For the temperatures  $T < T_c$ , the possibility of two phases with different densities at the same temperature and pressure is found. The latter fact causes a phase transition in the system. It is important that in frames of the proposed approach there is no need to use the Maxwell construction. Unlike other approaches related to the mean-field approximation, a pressure plateau depicting the transition from gas to liquid state naturally arises during calculations. This is achieved by applying the Laplace method to calculate the grand partition function in the approximation of the  $\rho^4$  model. The thermodynamic potential of the model is obtained, based on which the main characteristics of the first order phase transition are calculated. The values of the critical point parameters are found, the equation of state is calculated over a wide range of density and temperature above and below the critical point, based on which the coexistence curve and spinodal are plotted.

The thermodynamic potential in the vicinity of the critical point is also calculated with allowance for fluctuations. The direct method of calculating thermodynamic potential is developed in the thesis, which includes both longwave and shortwave modes of fluctuations in the supercritical region. The coordinates of the critical point are obtained, the equation of state and the isothermal compressibility in the supercritical region are calculated. The existence of maxima on compressibility isotherms as functions of density is established. The projection of a curve corresponding to these maxima is plotted on the (P,T) plane. Near the critical temperature, such a curve is identified as the Widom line. The latter is a boundary between the gaseous and liquid structures of the supercritical fluid.

Based on the model proposed in the thesis, the theoretical method is developed, which makes it possible in frames of the single approach to describe the phase behavior of simple one-component systems both in wide range of density and temperature and in the critical region.

**Keywords:** cell fluid model, collective variables, equation of state, first order phase transition, supercritical region