

АНОТАЦІЯ

Гордійчук В.В. Базисна система в теорії плинів: від пружних сфер до м'яких з короткосяжним притяганням. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена розробці реалістичної базисної системи, яка допускає теоретичне трактування включно з можливістю аналітичного опису, з метою використання в методі теорії збурень для побудови мікроскопічної молекулярної теорії простих, неасоціативних плинів у широкому діапазоні термодинамічних параметрів. Наявність такої теорії для плинів є одним із найголовніших цілей прикладної молекулярної фізики.

Теорія Ван дер Ваальса (vdW) вперше задекларувала, що рівняння стану простого плинину містить два внески – один від виключеного об'єму, а другий від енергії далекосяжного притягання. Для ілюстрації своєї теорії Ван дер Ваальс використав найпростішу модель, яка задовільняла умові існування виключеного об'єму - систему пружних сфер (HS) і використав для її опису найпростіше рівняння стану. Подібним наближеним чином було враховано і вклад від сил далекосяжного притягання. Тільки приблизно через півтора століття стало зрозуміло, що теорія vdW має строге статистико-механічне обґрунтування як перше наближення термодинамічної теорії збурень Цванціга. Базисна система HS у теорії збурень Цванціга і доданок виключеного об'єму в рівнянні стану vdW були ототожені. За умови, коли збурення не надто велике порівняно з тепловою енергією, або ж радіальна функція розподілу (RDF) досліджуваної рідини близька до RDF базисної системи, ряд теорії збурень збігається достатньо добре, вимагаючи обчислення лише кількох перших членів для отримання задовільного опису термодинамічних властивостей системи. Точність теорії збурень суттєво погіршується щоразу, коли ця подібність втрачається. Типовими умовами, коли це відбувається, є малі густини

ни і низькі температури. На даний час стало зрозумілим, що сновним джерелом цих проблем є базисна система з короткосяжним відштовхуванням та модель пружних сфер, яка використовується для її опису.

На противагу до термодинамічних властивостей, динамічні властивості плин пружних сфер, зокрема, поперечна колективна динаміка є значно менше дослідженими. Тому в дисертаційній роботі було проведено молекулярно-динамічне (MD) дослідження колективних збуджень у плин пружних сфер у широкому дапазоні густин. У випадку високих густин, отримано добре означені піки спектральної функції поперечного потоку як функції частоти. Отримано, що піки не спостерігаються в області малих хвильових чисел, однак їх наявність для проміжних і великих значень хвильових чисел однозначно вказує на існування в густих твердосферних плинах короткохвильових зсувних хвиль.

Окрім обмежень, які плин пружних сфер, будучи використовуваним як базисна система, накладає на термодинамічні властивості досліджуваної системи, було також виявлено суттєві відмінності у колективній динаміці такого плин у порівнянні з плином м'яких сфер. Дуже специфічною особливістю твердосферних плинів є зростання співвідношення питомих теплоємностей зі збільшенням густини, що відображає посилення зв'язку між в'язкими та тепловими процесами, продукуючи сильніший вплив теплових флуктуацій на дисперсію поздовжніх колективних збуджень. Навпаки, прості рідини і, відповідно, базисна система з м'яким відштовхуванням мають відношення питомих теплоємностей, що зменшується зі збільшенням густини системи. Поряд з цим, для всіх досліджуваних густин ми отримали дисперсію поздовжніх колективних збуджень без типової для плинів з м'яким короткосяжним відштовхуванням «позитивної звукової дисперсії». Навпаки, спостерігалось негативне відхилення від лінійного гідродинамічного закону дисперсії, що можна пояснити сильним внеском теплових флуктуацій. Внесок теплових процесів у «позитивну дисперсію звуку» зазвичай є від'ємним і має префактор, пропорційний до вже згаданого співвідношення питомих теплоємностей. Відсутність «позитивної звукової дисперсії» навіть для значень густин, де спостерігалися поперечні зсувні хвилі, вказує на те, що поперечні колективні збу-

дження не є причиною «позитивної звукової дисперсії» в рідинах. Отримано, що питома теплоємність при постійному об'ємі для всіх досліджуваних густин приймає значення, які відповідають випадку ідеального газу. Цей факт свідчить про дискусійність твердотільного підходу до питомої теплоємності плинів, у якому поздовжні та поперечні гілки колективних збуджень у плинах приймають значення, що перевищують питому теплоємність ідеального газу.

Стосовно вирішення проблеми отримання аналітичної молекулярної теорії термодинамічних властивостей реальних простих плинів у широкому діапазоні термодинамічних параметрів, то в дисертаційній роботі ми скористалися наявною в літературі інформацією, що її можна розв'язати, якщо базисна система окрім відштовхування пружних сфер буде визначатися також і короткосяжною частиною повної притягальної взаємодії системи включно з потенціальною ямою. Такий підхід до побудови теорії означає принципову відмінність від широко використовуваних підходів статистичної асоціативної теорії рідини (SAFT) і теорії кубічного рівняння з асоціацією (CPA), у яких вклад від виключеного об'єму визначається виключно силами короткосяжного відштовхування. У роботі запропоновано оригінальну функціональну форму парного потенціалу базисної системи з короткосяжним відштовхуванням типу Вікса-Чандлера-Андерсена (WCA), яке на умовах неперервності доповнено швидко загасаючим короткосяжним притяганням у вигляді суми двох експонент Юкави (Y). У якості критерію короткосяжності використано радіус першої координаційної сфери (FCS), значення якого оцінено і знайдено з положення першого мінімуму RDF плинину Ленарда-Джонса (LJ) для випадку значень густини і температури у типовій рідкій фазі.

Запропонована базисна систем з короткосяжним притяганням досліджена на предмет існування фазового переходу пара-рідина. Отримане значення 0.55 безрозмірної критичної температури базисної системи знаходиться нижче від безрозмірної трикритичної температури 0.661 плинину LJ, що є важливою необхідною передумовою до базисної системи класу простих плинів в цілому. Показано, що RDF базисної системи з короткосяжним притяганням найкраще з усіх інших моделей базисної системи відтворює FCS плинину LJ в широкому діапазоні термоди-

намічних станів, включно з діапазоном малих густин та низьких температур.

Розраховано три перших віріальних коефіцієнти базисної системи з короткосяжним притяганням і показано їх якісну подібність до відповідних віріальних коефіцієнтів вихідного плинину LJ. З метою оцінки величини гіпотетичної поправки при використанні пропонованої базисної системи у методах термодинамічної теорії збурень, проведено MD компютерні моделювання окремих термодинамічних характеристик як базисної системи з короткосяжним притяганням, так і плинину LJ. Порівняння отриманих результатів для фактора стисливості ілюструє, що включення до базисної системи всіх взаємодій в радіусі FCS, дозволяє отримати результат досить добре наближений до його значення для вихідного плинину LJ.

Виходячи з умови рівності температур Бойля, сформульовано критерій для співставлення системи твердих сфер з притяганням Юкави у відповідність до розробленої у дисертаційній роботі базисної системи з короткосяжним притяганням. Розглянуто можливість використання цього критерію з метою побудови аналітичного опису термодинамічних властивостей запропонованої базисної системи з короткосяжним притяганням, скориставшись вже існуючими в літературі аналітичними результатами в рамках середньосферичного наближення (MSA) для системи твердих сфер з притяганням Юкави. Варто зауважити, що згадані аналітичні результати MSA для випадку пружних сфер з притяганням Юкави з огляду доступності і точності теоретичного опису не поступаються, а в окремих випадках перевершують аналогічні результати наближення Перкуса-Йевіка (PY) у випадку базисної системи пружних сфер.

Ключові слова: пружні сфери, виключений об'єм, взаємодія Леннарда-Джонса, короткосяжне притягання, рівняння стану, теорія збурень, комп'ютерне моделювання

ABSTRACT

Hordiichuk V.V. Reference system in the theory of fluids: from hard spheres to soft spheres with a short-range attraction.

Thesis for Degree of Doctor of Philosophy in Physics on the speciality 104 — Physics and Astronomy — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation work is devoted to the development of a realistic reference system, which allows theoretical interpretation, including the possibility of analytical description, with the aim of using in the perturbation theory approach to build a microscopic molecular theory of simple, non-associative fluids in a wide range of thermodynamic parameters. The availability of such a theory for fluids is one of the main goals of applied molecular physics.

Van der Waals (vdW) theory first declared that the equation of state of a simple substance contains two contributions - from the excluded volume and from the energy of attractive forces. To illustrate his theory, van der Waals used the simplest model of a molecule that satisfied the condition of the existence of an excluded volume - a hard sphere, and used the simplest equation of state for this model. In a similar way, the contribution from long-range attraction forces was taken into account. Even such a significantly simplified theory gave a qualitatively correct qualitative behavior of the thermodynamic properties of fluids, including the vapor-liquid phase transition. The disadvantage was quantitative characteristics, which ultimately prevented the theory from being used to its full extent, in particular, in terms of prediction and predictability of results.

Only about a century and a half later it became clear that the vdW theory has a rigorous statistical-mechanical justification as a first approximation of the thermodynamic perturbation theory Zwanzig. The reference system of hard spheres in the Zwanzig perturbation theory and the excluded volume term in the vdW equation of state were identified. Provided that the perturbation is not too large compared to the thermal energy kT , or, equivalently, the radial distribution function (RDF)

of the fluid under study is similar to the RDF of the reference system, the series converges well enough, requiring only the calculation of a few first terms to obtain a satisfactory description of pressure and internal energy. The accuracy of thermodynamic perturbation theory is significantly degraded whenever this similarity is lost. Typical conditions where this occurs are low density and temperature, or conditions around the critical point vicinity. Furthermore, the description of thermodynamic properties that are higher-order derivatives, such as heat capacity, is generally problematic. The main source of these problems is the reference system with short-range repulsion and the hard sphere model used to describe it analytically.

In contrast to the thermodynamic properties, the dynamic properties of the hard-sphere fluids, in particular, the high-frequency transverse dynamics, are much less studied. Therefore, an MD study of the hard-sphere fluids in a wide range of densities was carried out. In the case of the packing fraction $\eta = 0.47$, well-defined peaks of the transverse current spectral function $C^T(k, \omega)$ are obtained as a function of the frequency ω . The peak is not observed for the lowest wave number $k = 0.606$, which corresponds to hydrodynamic behavior, but the presence of peaks on $C^T(k, \omega)$ for values of the wave number $k > 0.606$ unambiguously proves the existence of short-wavelength shear waves in dense hard-sphere fluids.

In addition to the limitations that the hard-sphere fluid, being used as a reference system, imposes on the thermodynamic properties of the studied system, significant differences in the collective dynamics of such a fluid in comparison with the fluid of soft spheres were also found. A very specific feature of hard-sphere fluids is the growth of the ratio of specific heat capacities $\gamma = C_p/C_v$ with increasing density, which reflects the strengthening of the connection between viscous and thermal processes, producing a stronger influence of thermal fluctuations on the dispersion of longitudinal collective excitations. On the contrary, simple fluids and, accordingly, the reference system with soft repulsion have a ratio of specific heats γ that decreases with increasing system density. Along with this, for all values of the packing fraction, we obtained the dispersion $\omega_L(k)$ of the longitudinal collective excitations without the "positive sound dispersion" typical of a liquid with soft short-

range repulsion. On the contrary, a negative deviation from the linear hydrodynamic law of dispersion was observed, which can be explained by a strong contribution of thermal fluctuations. The contribution of thermal processes to "positive sound dispersion" is usually negative and has a prefactor $(\gamma - 1)$. The absence of "positive sound dispersion" even for the packing parameter where transverse shear waves were observed indicates that transverse collective excitations are not the cause of "positive sound dispersion" in liquids. The specific heat capacity at a constant volume $C_v = 1.5k_B$ (as in the case of an ideal gas) was obtained for all considered values of the packing fraction parameter. This fact testifies to the disputability of the solid-state approach to the specific heat capacity of liquids, in which longitudinal and transverse branches of collective excitations in liquids demonstrate an excess of C_v over $1.5k_B$.

With regard to the problem of obtaining an analytical molecular theory of the thermodynamic properties of nonassociative fluids in a wide range of thermodynamic parameters, it was shown [Melnyk 2009, 2011] that it can be solved if the reference system, in addition to the hard-sphere repulsion, is also determined by the short-range part of the full attractive interaction in system, including a potential well. This approach is fundamentally different from the widely used SAFT and CPA approaches, in which the contribution from the excluded volume is determined exclusively by short-range repulsion forces. An original functional form of the pair potential of the reference system with WCA-like short-range repulsion is proposed, which, under continuity conditions, is supplemented by a rapidly decaying short-range attraction in the form of the sum of two Yukawa exponents. As a short-range criterion, the FCS radius was used, the value of which was obtained/estimated from the position of the first minimum of the radial distribution function (RDF) of the LJ fluid in a typical liquid phase.

The reference system with short-range attraction was investigated for the existence of a vapor-liquid phase transition. The obtained value of 0.55 of the dimensionless critical temperature of the reference system is lower than the dimensionless tricritical temperature of 0.661 of the LJ fluid, which is an important prerequisite

for the reference system of the class of simple flows in general. It is shown that the RDF of the reference system with short-range attraction better than all other models of the reference system reproduces the FCS of the LJ fluid in a wide range of thermodynamic states, including the range of low densities and low temperatures.

The first three virial coefficients of the reference system with short-range attraction are calculated and their qualitative similarity to the corresponding virial coefficients of the LJ fluid is shown. In order to estimate the value of the hypothetical correction when using the proposed reference system in the methods of thermodynamic perturbation theory, MD calculations of thermodynamic characteristics of both the reference system with short-range attraction and the LJ fluid were carried out. A comparison of the obtained results for the compressibility factor, pV/NkT , illustrates that the inclusion of interactions acting within the FCS into the reference system allows obtaining a result sufficiently close to its value for the initial LJ fluid.

Based on Boyle temperature equality, a criterion is formulated for comparing the system of hard spheres with Yukawa attraction to the proposed reference system with short-range attraction. The possibility of using this criterion in order to derive an analytical description of the thermodynamic properties of the proposed reference system with short-range attraction was considered, using the results already available in the literature for the system of hard spheres with Yukawa attraction.

Keywords: elastic spheres, excluded volume, Lennard-Jones interaction, short-range attraction, equation of state, perturbation theory, computer simulations

Список публікацій здобувача

1. Non-hydrodynamic transverse collective excitations in hard-sphere fluids. / V. Hordiichuk, T. Bryk, A. Huerta, and A. Trokhymchuk // The Journal of Chemical Physics. — 2017. — Vol. 147. — 064509
2. Structure and thermodynamics of a short-range Lennard-Jones fluid reference. / V. Hordiichuk, A. Trokhymchuk, J. Skvara, I. Nezbeda// Journal of Molecular Liquids. — 2023. — Vol. 386. — 122483
3. Application of the van der Waals concept towards computer simulations of LJ fluid. / V. Hordiichuk, A. Trokhymchuk, J. Skvara, I. Nezbeda// Ulam Computer Simulations Workshop, 21-24 June 2017, Lviv, Ukraine. — Book of abstracts. — Lviv, 2017. — P. 59
4. Reference system for Lennard-Jones fluid. / V. Hordiichuk, A. Trokhymchuk, J. Skvara, I. Nezbeda// The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA, 25-26 September 2017, Lviv, Ukraine. — Book of abstracts. — Lviv, 2017. — P. 76
5. Дослідження дисперсії колективних збуджень у плинні твердих сфер / В. Гордійчук, А. Трохимчук, Т. Брик, А. Хуерта// XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 7-8 червня 2018. — Тези доповідей. — Львів, 2018.
6. Excluded volume interaction in a Lennard-Jones fluid. / V. Hordiichuk, A. Trokhymchuk, J. Skvara, I. Nezbeda// Institute for Condensed Matter Physics. — Preprint ICMP-08-07E. — 2018.
7. Про застосування моделі твердих сфер до опису колективних збуджень у надкритичних плинах / В. Гордійчук, А. Трохимчук, Т. Брик// XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 13-14 червня 2019. — Тези доповідей. — Львів, 2019.

8. Точне аналітичне рівняння стану для Леннард-Джонсівських плинів, що базується на статистичній механіці / В. Гордійчук, А. Трохимчук, Т. Брик// XXII Всеукраїнська школа-семінар молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 24-25 листопада 2022. — —Тези доповідей. — Львів, 2022.