

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Гордійчук Володимир Вікторович

УДК 536, 538.9, 539.2, 539.6, 004.94

## ДИСЕРТАЦІЯ

БАЗИСНА СИСТЕМА В ТЕОРІЇ ПЛИНІВ: ВІД ПРУЖНИХ СФЕР ДО  
М'ЯКИХ СФЕР З КОРОТКОСЯЖНИМ ПРИТЯГАННЯМ

104 — фізика та астрономія

10 — природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

\_\_\_\_\_ В.В. Гордійчук

Науковий керівник Трохимчук Андрій Дмитрович, доктор фіз.-мат. наук

Львів — 2023

## 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 плинні пружних сфер у широкому діапазоні 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 плинном 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  $\omega$ . 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  $\gamma$  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.

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b>		<b>14</b>
<b>1</b>	<b>Базисна система в теорії рідкого стану: Еволюція від виключеного об'єму до системи з короткосяжним притяганням (огляд)</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>Дослідження колективних збуджень у плинах пружних сфер</b>	<b>36</b>
2.1	Колективні збудження у простих плинах . . . . .	37
2.2	Методика дослідження колективної динаміки пружних сфер . . . . .	38
2.3	Негідродинамічні зсувні хвилі у густих плинах пружних сфер . . . . .	40
2.4	Дисперсія колективних збуджень у густих плинах пружних сфер . . . . .	43
2.5	Висновки . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Базисна система з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням</b>	<b>52</b>
3.1	Виключений об'єм плинину та вибір парної взаємодії базисної системи	53
3.2	Властивості базисної системи з короткосяжним притяганням отримані з комп'ютерного експерименту . . . . .	59
3.3	Про можливості теоретичного опису базисної системи з короткосяжним притяганням . . . . .	72
3.4	Висновки . . . . .	73
<b>Висновки</b>		<b>77</b>
<b>Список використаних джерел</b>		<b>80</b>
<b>A</b>	<b>Список публікацій здобувача</b>	<b>93</b>

<b>Б</b>	<b>Апробація результатів дисертації</b>	<b>95</b>
<b>В</b>	<b>Аналітична теорія системи пружних сфер з притяганням Юкави</b>	<b>96</b>
<b>Г</b>	<b>Властивості базисної системи з короткосяжним притяганням методом MD комп'ютерного моделювання</b>	<b>103</b>
Г.1	Комп'ютерне моделювання методом Молекулярної динаміки . . . .	103
Г.2	Перша координаційна сфера . . . . .	103

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

BH	—	Barker-Henderson, Баркер-Гендерсон
CPA	—	cubic plus association, кубічне плюс асоціація
FCS	—	first coordination shell, перша координаційна сфера
GSM	—	generalized collective modes, узагальнених колективних мод
HS	—	hard spheres, пружні/тверді сфери
LJ	—	Lennard-Jones, Ленард-Джонс
MD	—	Molecular Dynamic, Молекулярна-динаміка
MSA	—	mean spherical approximation, середньо-сферичне наближення
PY	—	Percus-Yevick, Перкус-Йевік
RDF	—	radial distribution function, радіальна функція розподілу
SAFT	—	statistical associative fluid theory, статистичної асоціативної теорії рідини
vdW	—	van der Waals, Ван дер Вальс
WCA	—	Weeks-Chandler-Andersen, Вікс-Чандлер-Андерсен
Y	—	Yukawa, Юкава

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Термодинамічні властивості рідких плинів (як простих так і складних) можна виміряти експериментально. Однак, якщо потрібно розумінню механізмів, що керують властивостями, і, особливо, коли хтось зацікавлений у прогностичній силі дослідження, усе це може бути доступним виключно за допомогою інструментів/методів статистичної механіки – або теоретичних підходів, /розрахунки або молекулярне моделювання. Кожен із цих підходів статистичної механіки потребує в якості вхідних даних певні моделі міжмолекулярної взаємодії для системи, що цікавить. У дослідженнях, спрямованих на з'ясування молекулярних механізмів, що керують поведінкою рідин, можна використовувати ідеалізовані прості моделі (так звані примітивні моделі), тоді як, якщо мета полягає в тому, щоб передбачити поведінку реальних рідин, моделі взаємодії є досить складними функціями/силовими полями.

Єдиним методом статистичної механіки, що дозволяє отримувати результати термодинаміки (наприклад, рівняння стану тощо) в аналітичній формі, що стосується реальних рідин, є термодинамічна теорія збурень. Розвинення теорії збурень, а отже, кінцеві вирази для термодинаміки, залежать від того, як визначена система відліку та як обраховується поправковий член. Типовим прикладом є рівняння стану Ван-дер-Ваальса (vdW), яке спочатку було виведено інтуїтивно, але також може бути виведено строго, починаючи з реалістичного міжмолекулярного потенціалу та застосовуючи потім розвинення теорії збурень щодо відповідної базисної системи з короткосяжним відштовхуванням [1]. Тоді, коли отримано за допомогою статистичної механіки, стає зрозуміло, що перший член у випадку тиску представляє рівняння стану рідини твердих сфер (виключений об'ємний член у випадку теорії vdW), а другий член є аналогія внеску апрокси-

мації середнього поля. У рамках теорії збурень обидва ці внески є чітко визначені та можуть бути систематично вдосконалені, відображаючи відповідні теоретичні розробки (наприклад, використання кращого рівняння стану для твердих сфер). Переважна більшість існуючих молекулярних рівнянь стану для рідин мають таку форму типу vdW. До цієї групи рівнянь належать рівняння статистичної асоціативної теорії рідини (SAFT) і кубічної плюс асоціації (CPA), які набули великої популярності за останні два десятиліття і є найбільш універсальними інженерними рівняннями, які використовуються сьогодні, але виявилися лише частково вдалими.

Актуальність дисертаційної роботи обумовлена тим, що жоден з існуючих на даний час підходів до побудови рівняння стану для плинів не дозволяє з достатньою точністю описувати термодинамічні властивості плинів у всьому діапазоні термодинамічних параметрів [2–12]. Це означає, що потрібні подальші розробки, засновані на строгій теоретичній основі. Часткові результати в цьому напрямку вже були отримані для модельних простих плинів на основі пружних сфер [13, 14]. Зокрема, у статті [13] було продемонстровано, що у випадку модельного Ленард-Джонс-подібного твердосферного плину досить добрі результати для рівняння стану вже у першому порядку теорії збурень можна отримати якщо базисна система окрім відштовхування пружних сфер буде визначатися також і короткосяжною частиною повної притягальної взаємодії системи, що включає і діапазон потенціальної ями. Такий підхід до теорії збурень полягає в принциповій відмінності від широко використовуваних підходів статистичної асоціативної теорії рідини і Ван-дер-Ваальс-подібної теорії CPA, у яких вклад від виключеного об'єму визначається виключно силами короткосяжного притягання. Саме підхід, який полягає у включенні до базисної системи з м'якосферним Ленард-Джонс-подібним відштовхуванням короткосяжної частини від притягання і буде використовуватися в цьому дисертаційному дослідженні стосовно реалістичних плинів, що описуються парною взаємодією Ленарда-Джонса. Отримані тут результати можуть бути корисними для застосування в прикладних експериментальних та теоретичних дослідженнях як простих плинів. Отримані результати також допу-



скають їх узагальнення для сумішей, а також більш складніших систем таких як розчини електролітів та плинни з асоціативними короткосяжними взаємодіями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами.** Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт в рамках бюджетних тем НАН України: “Розвиток статистичної теорії та її застосування для досліджень фазової поведінки, рівноважних і динамічних властивостей складних плиннів” (2013-2017 рр., номер держреєстрації 0112U007762), “Статистична теорія складних плиннів: рівноважні та динамічні властивості” (2018-2019 рр., номер держреєстрації 0118U003011), “Статистична теорія складних рідин: вплив просторового обмеження та анізотропії, мезоскопічне впорядкування та аномальні ефекти” (2020-2024 рр., номер держреєстрації 0120U100202); проєкту Національного фонду досліджень України: “Встановлення природи незвичних колективних властивостей неупорядкованих систем: Теорія та першопринципне моделювання” (2020-2021 рр., 2023р., №0120U104922, №0121U111728, №0123U103903); проєкту Міністерство освіти і науки України: “Нові застосування машинного навчання в прогнозуванні незвичних властивостей матеріалів” (2021-2022 рр., №0121U114013, 0122U002442).

**Мета і задачі дослідження.** *Об'єктом дослідження* є термодинамічні влади реальних простих плиннів з парною міжчастинковою взаємодією Ленарда-Джонса.

*Предмет дослідження* - роль базисної системи у побудові мікроскопічної молекулярної теорії плиннів.

*Метою роботи* є розробити реалістичну базисну систему, яка допускає теоретичне трактування включно з можливістю аналітичного опису для її подальшого використання в методах теорії збурень і побудови мікроскопічної молекулярної теорії реальних плиннів у широкому діапазоні термодинамічних параметрів.

*Завданням роботи* є:

- дослідити колективну динаміку плинну пружних сфер і порівняти її з відпо-

- відними результатами для плинну м'яких сфер;
- розробити парний потенціал мічастинкової взаємодії з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням;
  - дослідити фазову діаграму базисної системи з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням;
  - дослідити структурні та термодинамічні властивості базисної системи з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням і провести порівняння з такими ж властивостями плинну Ленарда-Джонса;
  - запропонувати можливості теоретичного опису базисної системи з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням.

**Методи дослідження.** У роботі використовуються методи комп'ютерного моделювання Монте Карло та класичної молекулярної динаміки. Для комп'ютерного моделювання системи пружних сфер з метою генерування конфігурацій та швидкостей, необхідних для дослідження колективних властивостей використано метод керованої подіями (event-driven) молекулярної динаміки.

Стандартний метод Монте Карло та стандартний метод класичної молекулярної динаміки в  $NVT$  ансамблі для дослідження структурних та термодинамічних властивостей розглянутих моделей базисної системи (з короткосяжним відштовхуванням та з короткосяжним притяганням) та вихідної системи Ленарда-Джонса. Для розрахунку фазової діаграми базисної системи з короткосяжним притяганням використано метод Монте Карло з методикою ансамблів Гіббса.

Також в роботі використовуються аналітичні розв'язки методу інтегральних рівнянь у середньосферичному наближенні (MSA) для розрахунку термодинамічних властивостей системи пружних сфер з притяганням Юкави.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У дисертаційній роботі виявлено існування піків на кривих спектральних функцій поперечного потоку для густих плиннів пружних сфер, що свідчить про існування негідродинамічних зсувних хвиль в системах твердих сфер та виникнення короткохвильових поперечних

колективних збуджень. 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 з м'яким відштовхуванням мають відношення питомих теплоємностей, що зменшується зі збільшенням густини системи. Для всіх значень густин отримано дисперсію поздовжніх колективних збуджень без типової для густих систем з м'яким відштовхуванням, «позитивної звукової дисперсії».

Запропоновано функціональну форму парного потенціалу (математичну модель) базисної системи з короткосяжним притяганням для подальшого її використання в різних методах теорії рідин і, зокрема, в теорії збурень. В основі такої базисної системи є WCA-подібне Леннарда-Джонсівське короткосяжне відштовхування, яке на умовах неперервності доповнено швидко загасаючим короткосяжним притяганням у вигляді суми двох юкавівських експонент. Показано, що радіальна функція розподілу базисної системи з короткосяжним притяганням найкраще з усіх інших моделей базисної системи відтворює першу координаційну сферу плину Леннарда-Джонса в широкому діапазоні термодинамічних станів, включно з діапазоном малих густин та низьких температур, що є ще одним важливим критерієм/вимога до базисної системи. Розраховано три перших віріальних коефіцієнти базисної системи з короткосяжним притяганням і показано їх якісну подібність до відповідних віріальних коефіцієнтів вихідного плину Леннарда-Джонса.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблена в дисертаційній роботі базисна система буде застосована для побудови Ван-дер-Ваальс-подібного рівняння стану плинів, яке використовуватиметься у прикладній молекулярній фізиці як для опису та пояснення вже існуючих експериментальних результатів для плинів у широкому діапазоні термодинамічних параметрів, так і для прогнозування нових властивостей плинів. З великою вірогідністю, окремі фрагменти дослідження колективної динаміки плинів пружних сфер будуть включені і використовуватимуться у спецкупсах для магістрів та докторів філо-

софії.

**Особистий внесок здобувача.** Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи доктор фізико-математичних наук А.Д. Трохимчук. У спільних публікаціях автору дисертації належить:

- проведення комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки для системи пружних сфер з метою генерування траєкторій частинок системи;
- обчислення та аналіз поведінки часових автокореляційних функцій системи пружних сфер;
- знаходження параметрів короткосяжного потенціалу з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням та дослідження фазової діаграми базисної системи з такою парною міжчастинковою взаємодією;
- проведення комп'ютерного експерименту методом молекулярної динаміки для дослідження структурних та термодинамічних властивостей базисної системи з короткосяжним притяганням та проведення порівняння з відповідними властивостями плинну Ленарда-Джонса.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на наступних наукових конференціях: Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 2017); 14th International Conference on Functional and Nanostructural Materials (FNMA) (Lviv, 2017); XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2018 р.); XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2019 р.); XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2022 р.), а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і семінарах відділів Теорії м'якої речовини та Комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем ІФКС НАН України.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 8 наукових праць, з них: 2 статті у фахових наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, розділу з оглядом літератури та двох оригінальних розділів, у яких викладені результати досліджень здобувача, загальних висновків, списку використаних джерел, 4 додатків, 24 рисунків та 5 таблиць. Робота викладена на 79 сторінках (повний обсяг разом з літературою та додатками – 107 сторінок), бібліографічний список містить 102 найменування публікацій у наукових виданнях.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність досліджуваних задач дисертаційної роботи та сформульовано мету і завдання роботи, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведений особистий внесок здобувача та стисло характеристику дисертаційної роботи.

У **першому розділі** проведено огляд літератури за тематикою рівнянь стану плинів, починаючи з піонерської роботи Ван-дер-Ваальса та термодинамічної теорії збурень Цванціга. Особливу увагу звернено на використання в теорії збурень базисної системи пружних сфер та на розділення повної парної міжчастинкової взаємодії на дві частини - одна з яких відповідає з відштовхування, а інша за притягання. Обговорено успіхи такого підходу до розділення взаємодій та вказано на проблеми, які були виявлені у різних його застосуваннях. Особливу увагу звернено на обмеження, які виникають при використанні базисної системи тільки з відштовхувальними взаємодіями. В кінці звернуто увагу на публікації, де на прикладі LJ-подібного плинину взаємодіючих пружних сфер показано, що добрі результати вже в першому порядку теорії збурень можна отримати якщо використати базисну систему пружних сфер з короткосяжним притяганням. Саме розробка такої базисної системи для реалістичних плинів і є серед основних задач дисертаційної роботи.

**Другий розділ** присвячений дослідженню окремих аспектів колективної динаміки плинину пружних сфер і зокрема, негідродинамічних колективних збурень, які виникають в такому плинні. Такі дослідження зумовлені фактом, що термодинамічні властивості плинину пружних сфер, який інтенсивно використовується як базисна система при описі реалістичних плинів, є добре досліджені. І зокрема з порівняння цих властивостей з термодинамічними властивостями ре-

альних плинів і слідує, що базисна система пружних сфер і є причиною повільної збіжності розвинень термодинамічної теорії збурень. Ще більше аргументів на користь такого висновку отримано в цьому розділі з огляду на колективну динаміку. Зокрема, показано, що дуже специфічною особливістю твердосферних плинів є зростання співвідношення питомих теплоємностей зі збільшенням густини, що є зточністю до навпаки стосовно реальних плинів. Окрім усього іншого, наслідком такої властивості плину пружних сфер є негативне відхилення від лінійного гідродинамічного закону дисперсії в той час, як у реальних плинах спостерігається «позитивна звукова дисперсія». Результати цього розділу опубліковано у роботі [15].

**Третій розділ** присвячений базисній системі з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням. На початку запропоновано функціональну форму парного потенціалу базисної системи з короткосяжним притяганням. В основі такої базисної системи є WCA-подібне LJ короткосяжне відштовхування, яке на умовах неперервності доповнено швидко загасаючим короткосяжним притяганням у вигляді суми двох юкавівських експонент. У якості критерію короткосяжності використано радіус першої координаційної сфери, значення якого отримано з положення першого мінімуму радіальної функції розподілу плину LJ у типовій рідкій фазі. Після цього базисна система досліджена на предмет існування фазового переходу газ-рідина. Показано, що значення критичної температури знаходиться нижче від трикритичної температури плину LJ, що є важливою необхідною передумовою до базисної системи класу простих плинів в цілому. Показано, що радіальна функція розподілу базисної системи відтворює першу координаційну сферу LJ плину в широкому діапазоні термодинамічних 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 плину Леннарда-Джонса. Виходячи з умови рівності температур Бойля, сформульовано критерій для співставлення системи твердих сфер з притяганням Юкави у відповідність запропонованій базисній системі. Розглянуто можливість використання

цього критерію з метою побудови аналітичного опису термодинамічних властивостей запропонованої базисної системи, скориставшись вже існуючими в літературі результатами для системи твердих сфер з притяганням Юкави. Результати цього розділу опубліковано у роботі [16].

Дисертаційна робота завершується **Основними положеннями** дисертації, **Списком використаних джерел** та **Додатками**.

## РОЗДІЛ 1

# БАЗИСНА СИСТЕМА В ТЕОРІЇ РІДКОГО СТАНУ: ЕВОЛЮЦІЯ ВІД ВИКЛЮЧЕНОГО ОБ'ЄМУ ДО СИСТЕМИ З КОРОТКОСЯЖНИМ ПРИТЯГАННЯМ (ОГЛЯД)

Майже півтора століття тому, у 1873 році [17], Ван дер Ваальс запропонував записати рівняння стану рідини у вигляді суми двох внесків – один від виключеного об'єму, а інший від когезії (далекосяжного притягання). Для опису внеску виключеного об'єму Ван дер Ваальс використав найпростіше наближення для тиску системи пружних сфер. У 1954 році концепція виключеного об'єму та рівняння Ван дер Ваальс в цілому були обґрунтовані статистичною механікою. Зокрема, внесок від тиску пружних сфер був ідентифікований як рівняння стану базисної системи пружних сфер в рамках розвинень теорії збурень Цванціґа. Подальший розвиток теорії збурень Баркера-Гендерсона [18], Вікса-Чандлера-Андерсона [19], etc встановили, що пружні сфери, як і будь-яка інша базисна система з короткосяжним відштовхуванням, добре відтворюють ближній порядок густої рідинної фази вихідної системи практично у всьому діапазоні температур, але погано працюють у рідкій газовій фазі, особливо в області низьких температур. Як результат, перший порядок теорії збурень/рівняння Ван дер Ваальс не працює, і для збіжності розвинень потрібно обчислювати вищі порядки. Як альтернатива, Мельник з колегами [13] на прикладі LJ-подібного плинну взаємодіючих пружних сфер показали, що добрі результати вже в першому порядку теорії збурень можна отримати якщо використати базисну систему пружних сфер з короткосяжним притяганням.



### Рівняння Ван дер Ваальса.

Ближче до кінця 19 століття почала набувати поширення думка, що речовина складається з молекул, і, як наслідок, було висунуто ряд молекулярних моделей рідин. З усіх них лише запропонований Ван дер Ваальсом виявився сучасним підходом. [20] Розглядаючи кожен молекулу як пружну кульку та вважаючи існування «неперервності рідкого та газоподібного станів», Ван дер Ваальс почав з точного  $p-V-T$  рівняння стану ідеального газу і припустив, що зростання тиску  $p_{\text{hs}}$  рідини невзаємодіючих пружних сфер зі збільшенням густини  $\rho = N/V$  можна отримати шляхом зменшення доступного об'єму  $V$  на величину  $Nb$ ,

$$p_{\text{hs}} = \frac{\rho kT}{1 - b\rho}, \quad (1.1)$$

де  $b$  є константа, що визначає величину об'єму у системі, який стає недоступним (виключеним) для всіх інших частинок через присутність кожної однієї з них. Тоді тиск  $p$  всієї рідини буде визначатися рівнянням стану системи пружних сфер зменшеним на величину постійного середнього поля  $a$ , створеного притягальною (когезивною) міжчастинковою взаємодією, з коефіцієнтом пропорційності рівним квадрату густини  $\rho$  у системі,

$$p = \frac{\rho kT}{1 - b\rho} - a\rho^2. \quad (1.2)$$

Друга гіпотеза, яка присутня у виборі Ван дер Ваальсом функціональної форми для тиску, полягає в тому, що він допустив існування особливої точки (точка перегину) у кубічному рівнянні (1.2), яку назвав «критичним об'ємом».

Якщо дві константи  $a$  і  $b$  у рівнянні (1.2) підігнати до параметрів критичної точки в координатах  $p-T$  для рідкого аргону, то гіпотези Ван-дер-Ваальса можна перевірити порівнявши передбачення з рівняння (1.2) для такої важливої термодинамічна функції стану як енергія Гіббса  $G$  з її експериментальними вимірюваннями. Саме так було зроблено у роботі [20]. Таке порівняння для випадку критичної ізотерми, показане на Рис. 1.1, з якого слідує, що рівняння Ван дер Ваальса суттєвим чином не узгоджується з експериментом практично у всьому діапазоні густин.

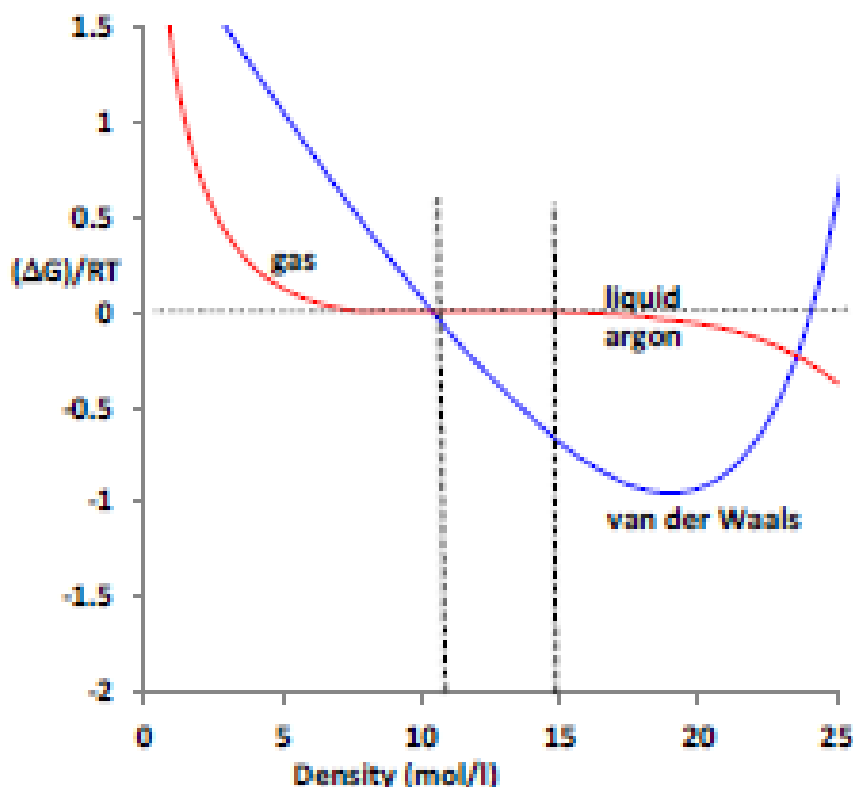


Рис. 1.1. Експериментальна та Ван дер Ваальсівська енергія Гіббса рідкого аргону вздовж критичної ізотерми (151К): червона лінія – експериментальна енергія Гіббса аргону, отримана з бази даних NIST; блакитна лінія – це оптимальне передбачення теорії Ван-дер-Ваальса з константами  $a$  і  $b$ , підігнаними до експериментальної критичної температури аргону  $T_c$  і тиску  $p_c$ .

Очевидним недоліком рівняння Ван дер Ваальса (1.2) у контексті дисертаційного дослідження перш за все є розбіжність тиску у внеску пов'язаному з виключеним об'ємом [20] при досить низькій густині системи, що приводить до фізично абсурдного збільшення енергії Гіббса при зростанні густини, починаючи з густин в околі 20 моль/л.

Велика розбіжність із експериментом, показана на Рис. 1.1 лише для критичної температури, але існує для всіх ізотерм нижче температури Бойля ( $\approx 2.75T_c$  для аргону). Як наслідок, рівняння Ван-дер-Ваальса не є придатним для опису термодинамічних властивостей газоподібного стану при низьких температурах: воно переоцінює внесок виключеного об'єму і, відповідно, занижує внесок когезивної енергії. Окрім усього іншого, цей недолік суттєвим чином впливає на

теоретичні передбачення рівнянням Ван дер Ваальса кількісного опису фазової рівноваги газ-рідина.

Минуло майже століття, перш ніж було підтверджено оригінальну точку зору Ван-дер-Ваальса. Молекулярне моделювання, виконане на простих моделях, рідинах Леннарда-Джонса та твердих сферах, показало, що структура цих двох простих рідин справді визначається переважно пружними короткосяжними взаємодіями відштовхування. Це відкриття призвело до швидкого розвитку різноманітних підходів теорії збурень, заснованих на базисній системі пружних сфер, де рівняння Ван-дер-Ваальса є їх наближенням першого порядку. Сучасні теорії збурень, прикладами яких є теорії Баркера-Гендерсона та Вікса-Чандлера-Андерсона, дають рецепт для кращої оцінки внесків через відштовхувальну та притягальну взаємодії, до певної міри покращуючи узгодження результатів з даними комп'ютерного експерименту. [20]

**Високотемпературні розвинення Цванціга та  $\lambda$ -розвинення.** Так звані високотемпературні розвинення були отримані Цванцігом у 1954 році [21]. Розглянемо сферично симетричний парний потенціал  $u(r)$ , що складається із суми двох внесків: парного потенціалу базисної системи  $u_0(r)$  і парної взаємодії збурення  $u_1(r)$ . Розділимо ці два внески за допомогою параметра  $\lambda$ , з  $0 \leq \lambda \leq 1$ , щоб записати новий потенціал  $u(r, \lambda)$  у формі

$$u(r, \lambda) = u_0(r) + \lambda u_1(r) \quad (1.3)$$

так, що для  $\lambda = 0$  парна взаємодія  $u(r, \lambda)$  співпадає з потенціалом парної взаємодії базисної системи, а для  $\lambda = 1$  дорівнює потенціалу парної взаємодії вихідної досліджуваної системи. Тоді вільна енергія Гелмгольца може бути представлена у вигляді ряду по степенях параметра  $\lambda$  у вигляді

$$F(\lambda) = F_0 + \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots, \quad (1.4)$$

де  $F_0$  є вільна енергія базисної системи з потенціалом парної взаємодії  $u_0(r)$ .

Для випадку парного потенціалу  $u(r)$ , тобто для  $\lambda = 1$ , розвинення (1.4)

до результату [1]

$$\beta F = \beta F_0 + \beta \langle U_1 \rangle_0 - \frac{1}{2} \beta^2 (\langle U_1^2 \rangle_0 - \langle U_1 \rangle_0^2) + \dots, \quad (1.5)$$

де  $\beta = 1/kT$ , де  $k$  — постійна Больцмана,  $T$  — абсолютна температура, кутові дужки означають усереднення, яке виконується в базисній системі про що свідчить нижній індекс 0, а

$$U_1 = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_1(r_{ij}), \quad (1.6)$$

це внесок у конфігураційну енергію системи за рахунок збурення  $u_1(r)$ .

З рівняння (1.5) вільну енергію системи можна виразити як розвинення по степенях оберненої температури, члени якого пов'язані з флуктуаціями навколо середньої енергії збурення. Це і є високотемпературні розвинення, вперше отримані Цванцігом [21] дещо іншим шляхом.

Рівняння (1.5) зручно використовувати у комп'ютерному експерименті. Для теоретичних розрахунків вираз можна отримати, виразивши вільну енергію системи з парним потенціалом  $u(r)$ , тобто взявши  $\lambda = 1$  альтернативним способом [1]

$$\beta F = \beta F_0 + 2\pi\rho\beta \int_0^1 d\lambda \int u_1(r)g(r, \lambda)r^2 dr + \dots, \quad (1.7)$$

і беручи для радіальної функції розподілу  $g(r, \lambda)$  її розвинення по степенях  $\lambda$

$$g(r, \lambda) = g_0(r) + \frac{\partial g(r, \lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \dots, \quad (1.8)$$

де  $g_0(r)$  є радіальна функція розподілу базисної системи. Це дозволяє отримати похідні у розвиненні (1.4). Зокрема, для першої похідної

$$\frac{\partial(\beta F/N)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} = 2\pi\rho\beta \int u_1(r)g_0(r, \lambda)r^2 dr \quad (1.9)$$

включає лише rdf базисної системи, яка доступна з теорій інтегральних рівнянь. Вираз [22] також був виведений Цванцигом [21] дещо іншим способом.

Похідні вищого порядку включають кореляційні функції базисної системи вищого порядку, які не можна легко отримати, тому теоретичні розрахунки членів вищого порядку теорії збурень можна виконувати лише чисельно і неточно а наближено.

У будь-якому випадку, вищезазначені процедури приводять до виразу термодинамічних і структурних властивостей у вигляді розвинень у ряди, обернені безрозмірній температурі  $T^* = rT/\epsilon$ . Так, наприклад, вільна енергія Гельмгольца має вигляд

$$\frac{\beta F}{N} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta F_n}{N} \left( \frac{1}{T^*} \right)^n, \quad (1.10)$$

і подібно для радіальної функції розподілу

$$g(r) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(r) \left( \frac{1}{T^*} \right)^n. \quad (1.11)$$

Відправною точкою в застосуванні теорії збурень для опису термодинамічних властивостей рідини є поділ міжмолекулярної потенціальної енергії на базисну систему (яка являє собою відштовхувальну частину взаємодій) і частину збурення (яка являє собою переважно притягальну частину взаємодії). Завдяки розвиненню Тейлора щодо частини енергії взаємодії базисної системи, енергія Гельмгольца стає адитивною і може бути записана як сума внеску від базисної системи та нескінченної кількості внесків від енергії збурення. За умови, що частина міжмолекулярного потенціалу, що відноситься до збурення, є не надто велика порівняно з тепловою енергією  $kT$ , або, що еквівалентно, парна кореляційна функція досліджуваної рідини подібна до парної кореляційної функції базисної системи, ряд збігається достатньо добре, вимагаючи лише обчислення кількох перших доданків (зазвичай один або два), щоб отримати задовільний опис типових термодинамічних властивостей рідини (наприклад, тиску або внутрішньої енергії). Точність (обрізаної) термодинамічної теорії збурень стає обмеженою щоразу, коли ця подібність втрачається. Типовими умовами, коли це певною мірою відбувається, є мала густина і низька температура або термодинамічні умови біля околу критичної області фазового переходу пара-рідина. Крім того, оскільки термодина-

мічна теорія збурень розроблена на рівні енергії Гельмгольца, опис властивостей, що є похідними вищого порядку, таких як теплоємність, загалом є проблематичним.

**Теорія збурень Баркера-Гендерсона.** У теорії Баркера-Хендерсона [23] член першого порядку в розкладі (1.10) такий самий, як і у виразі, отриманому з рівняння (1.7), а саме

$$\frac{\beta F_1}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty u_1^*(r)g_0(r)r^2 dr. \quad (1.12)$$

Для члена другого порядку у підході Баркера-Хендерсона пропонується два наближення, а саме наближення макроскопічної стисливості (МСА)

$$\frac{\beta F_2}{N} = -\pi\rho kT \int_0^\infty [u_1^*(r)]^2 \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_0 g_0(r)r^2 dr \quad (1.13)$$

та наближення локальної стисливості (ЛСА)

$$\frac{\beta F_2}{N} = -\pi\rho kT \int_0^\infty [u_1^*(r)]^2 \left(\frac{\partial[\rho g_0(r)]}{\partial p}\right)_0 g_0(r)r^2 dr. \quad (1.14)$$

Значення  $\beta F_1/N$ , розраховані з рівняння (1.12), дуже добре узгоджуються з даними комп'ютерного експерименту, за умови, що використовується точний вираз для  $g_0(r)$ . Натомість член другого порядку  $\beta F_2/N$ , розрахований або за рівнянням (1.13), або за рівнянням (1.14), сильно занижує величину відповідних значень комп'ютерного експерименту при високих густинах.

Теорію Баркера-Гендерсона також можна застосувати до потенціалів взаємодії з м'яким відштовхуванням. Цього можна досягти шляхом визначення відповідного залежного від температури ефективного діаметра [18], хоча визначення ефективного діаметра не є однозначним, і на точність може вплинути прийнятий спосіб визначення [24]. Теорія Баркера-Гендерсона у наближенні МСА була вдосконалена двома способами [25]. По-перше, емпірична поправка була введена в МСА для  $F_2$ . По-друге, було прийнято нове визначення ефективного діаметра для потенціалів м'якого відштовхування, що веде до точного передбачення другого віріального коефіцієнта. Крім того, використовуючи наближений вираз для

радіальної функції розподілу базисної системи твердих сфер і для обрахунку необхідних інтегралів, теорію було сформульовано в аналітичному вигляді для кількох модельних потенціалів. Теорія Баркера-Гендерсона, модифікована таким чином, приводить до покращеного передбачення для співіснування рідини та пари, а також для точнішого передбачення термодинамічних властивостей цих модельних рідин.

М'якість відштовхування Леннарда-Джонса вводить необхідність другого кроку в теорії збурень. На цьому другому кроці енергія Гельмгольца базисної системи розкладається у ряд Тейлора відносно до енергії базисної системи твердих сфер з ефективним діаметром молекул, що приводить до другого порядку теорії збурень [1]. Хоча можна вибрати певний діаметр твердої сфери та строго обчислити члени в цьому ряді теорії збурень (наприклад, застосувавши процедуру Бен-Амоца та Стелла (BS) [26]), більш поширеною процедурою є визначення такого ефективного діаметра пружних сфер, який мінімізує внесок збурення першого порядку. Нехтуючи членами вищого порядку в ряді, енергія Гельмгольца базисної системи визначається внеском твердих сфер, розрахованим на основі цього ефективного діаметра. Добре відомі процедури Баркера і Хендерсона (ВН) [18] і Вікса-Чандлера-Андерсона (WCA) [27] дотримуються саме цього підходу.

**Теорія збурень Вікса-Чандлера-Андерсена.** Відповідний вибір ефективного діаметра призводить до теорії збурень Вікса-Чандлера-Андерсена (WCA) [19], в якій внесок члена другого порядку в розвиненні вільної енергії є незначним. Тоді як ефективний діаметр ВН залежить лише від температури, ефективний діаметр WCA залежить від температури та густини. Прості параметризації ефективних діаметрів ВН і WCA для рідини Леннарда-Джонса були описані Верлетом і Вайсом [28]. При такому підході, результати теорії WCA перевершують результати теорії ВН або в МСА, або в наближенні LCA. Достовірність кількох рівнянь стану рідини з твердою сферою та вплив різних виборів ефективного діаметра для відтворення термодинамічних властивостей базисної системи WCA були проаналізовані в роботі [29]. Однак для потенціалів, з відштовхуванням м'якшим, ніж відштовхування потенціалу LJ, у роботі Ладо було показано

[30], що передбачення WCA можна покращити шляхом поєднання схеми WCA для радіальної функції розподілу базисної системи з умовою термодинамічної самоузгодженості.

Теорія WCA не підходить для густин, близьких до лінії замерзання пружних сфер, оскільки ефективний діаметр твердої сфери стає настільки великим, що зменшена густина базисної системи твердих сфер лежить в області метастабільної рідини [31], для якої важко визначити та отримати аналітичні розв'язки для радіальної функції розподілу  $g_0(r)$  системи пружних сфер. Було запропоновано або використовувати зменшений ефективний діаметр при високих густинах шляхом введення залежної від густини відстані обрізання парного потенціалу короткосяжної відштовхувальної взаємодії [31], замість фіксованої відстані обрізання на відстанях мінімуму вихідного потенціалу, як у оригінальній теорії WCA, або використовувати базисний потенціал, радіус дії відштовхування якого зменшується зі збільшенням густини [32]. Ці дві процедури призводять до підвищення точності теорії WCA в області високих густин.

Теорія WCA була модифікована Бен-Амотцем і Стеллом [26] шляхом безпосереднього використання базисної системи пружних сфер замість непрямого використання базисної системи з м'яким відштовхуванням, яка, у свою чергу, пов'язана з системою пружних сфер. Модифікована теорія WCA є більш гнучкою щодо вибору ефективного діаметра пружних сфер, забезпечуючи майже такі ж результати, як оригінальна теорія WCA для рідини Леннарда-Джонса.

**Варіаційна теорія збурень.** Іншим підходом до отримання термодинамічних властивостей простих рідин є варіаційна теорія збурень, запропонована Мансурі та Кенфілдом [33, 34]. Це теорія збурень першого порядку, побудована на основі нерівності Гіббса-Боголюбова.

$$F \leq F_0 + \langle U_1 \rangle_0 = F_0 + 2\pi N\rho \int u_1(r)g_0(r)r^2 dr. \quad (1.15)$$

Взявши за базисну систему пружні сфери діаметром  $\sigma$ , праву частину рівняння (1.15) можна виразити через безрозмірні величини  $r^* = r/\sigma$  і  $\rho^* = \rho\sigma^3$ .



Тоді мінімізація правої частини рівняння (1.15) відносно діаметра пружних сфер *sigma* зробить нерівність близькою до рівності.

Варіаційна процедура була успішно застосована до потенціалу Леннарда-Джонса і часто використовується для отримання термодинамічних властивостей рідких металів. Проте, у роботі [35–38] стверджується, що використання базисної взаємодії пружних сфер для рідин з потенціалом м'якого відштовхування може бути недоречним у теоріях збурень. Це пов'язано з тим, що область фазового простору, доступна реальній системі, відкидається в теорії збурень через непроникність пружних сфер. У деяких випадках цей недолік можна усунути за допомогою базисної системи з м'якими сферами [39, 40]. Іншою можливістю є введення поправки в теорію збурень на основі базисної системи пружних сфер. Було показано [36–38], що шляхом розрахунку за допомогою моделювання Монте-Карло для поправки в контексті варіаційної теорії можна отримати точні верхню та нижню межі, які найближче охоплюють вільну енергію вихідної системи.

Проте використання більш реалістичної базисної системи в підході теорії збурень стикається з фундаментальною проблемою: якщо така рідина поводить себе як реалістична рідина, тобто захоплює як рідину, так і рідку фазу, тоді її фазова поведінка може бути несумісною з фазовою діаграмою досліджуваної рідини (пор. проста квадратна свердловина рідини як еталон для LJ), а потім стає марною. Можливістю уникнути цього конфлікту є використання базисної системи без фазового переходу пар-рідина. Типовим прикладом такої базисної системи є система пружних сфер. Іншою можливістю може бути, наприклад, рідина, критична точка якої лежить нижче потрійної точки досліджуваної рідини.

Останній вибір деякий час тому розглядали Мельник та ін. [13] і Nezbeda et al. [41] у випадку твердосферної притягальної рідини Юкави. У 1994 році, майже три десятиліття тому, Хаген і Френкель [42] досліджували фазову діаграму цієї рідини і показали, що крива співіснування пара і рідини зникає, коли діапазон привабливої частини потенціалу Юкави менший, ніж приблизно одиниця шостий діаметр хардкору. Практично в той же час Tejero et al. У роботі [43] розглянуто, як змінюється фазова діаграма при зменшенні діапазону міжмолекулярного притяга-

ння у випадку звичайної “простої” рідини. У своєму дослідженні вони розглядали потенціальну функцію 2-Yukawa (2Y), що імітує класичну просту модель потенціалу рідини типу Леннарда-Джонса (LJ), зберігаючи фіксованим як положення, так і глибину притягання. Вони показали, що шляхом зменшення діапазону привабливих взаємодій його вихідну фазову діаграму з критичними та потрійними точками можна модифікувати до діаграми лише з твердою та рідкою фазами, тобто без фазового переходу пара-рідина.

У дисертаційній роботі ми спочатку скористаємося ідеєю Мельник та ін. [13, 41] у випадку твердосферної притягальної рідини Юкави стосовно включення до базисної системи всіх взаємодій, які є відповідальними за формування першої координаційної сфери кожної частинки речовини. Після цього, для розробки LJ-подібної моделі короткого радіусу дії (srLJ), яка може бути використана як еталонна рідина для розробки точного молекулярного рівняння стану для неасоційованих рідин, тобто, як для рідкої, так і для газоподібної фази у дослідженні будуть використані результати дослідження Tejero et al. [43] стосовно залежності фазової поведінки повної рідини LJ від радіусу дії сил притягання. Через обмеження частини потенціалу притягання до першої координаційної оболонки критична точка отриманої рідини srLJ падає нижче температури потрійної точки початкової повної рідини LJ. Структура та термодинамічні властивості, включаючи фазову поведінку, рідини srLJ вивчаються за допомогою молекулярного моделювання. Виявляється, на відміну від стандартних еталонних моделей, які досі широко використовувалися, рідина srLJ відтворює структуру як рідкої, так і газоподібної фаз і, крім структури, також забезпечує прийнятні результати для термодинамічних властивостей.

## Висновки

Вибір системи відліку в теорії збурень рідин є вирішальним кроком. Необхідною умовою застосовності теорії є те, що система відліку відтворює структуру розглянутої рідини. Ранні результати моделювання показали, що ця умова задо-

вольняється для неасоційованих густих рідин базисними модельними системами з чисто відштовхувальними взаємодіями. Це означає, для прикладу, що у якості базисної системи могли б використовуватися системи на основі пружних сфер. Перевагою використання цих моделей є їхня простота в теоретичному описі та доступність вже існуючих теоретичних результатів. Ця концепція дозволила поставити відоме рівняння Ван-дер-Ваальса на міцну теоретичну основу та започаткувала розробку цілого класу молекулярних рівнянь стану на основі рівняння Ван-дер-Ваальса. Однак варто також нагадати, що наведена вище аргументація є справедливою лише для густих рідин, тобто рідкої фази, але не для газової фази малої густини і, як наслідок, не є придатною для опису фазової рівноваги. Крім того, з іншого боку, серйозним недоліком цього вибору є й те, що термодинамічна поведінка систем пружних сфер є далекою від поведінки реальних рідин.

- (i) У 1873 році, Ван-дер-Ваальс запропонував записати рівняння стану рідини у вигляді суми внесків від виключеного об'єму та від когезії (далекосяжного притягання). Для опису внеску виключеного об'єму Ван-дер-Ваальс використав найпростіше наближення для тиску системи пружних сфер.
- У 1954 році концепція виключеного об'єму та рівняння Ван-дер-Ваальс в цілому були обґрунтовані статистичною механікою. Зокрема, внесок від тиску пружних сфер був ідентифікований як рівняння стану базисної системи пружних сфер в рамках розвинень теорії збурень Цванціґа.
- Подальший розвиток теорії збурень Баркера-Гендерсона (1967), Вікса-Чандлера-Андерсона (1971), та інших, встановили, що пружні сфери, як і будь-яка інша базисна система з короткосяжним відштовхуванням, добре відтворюють ближній порядок густої рідинної фази вихідної системи практично у всьому діапазоні температур, але погано працюють у рідкій газовій фазі, особливо в області низьких температур. Як результат, перший порядок теорії збурень/рівняння Ван-дер-Ваальса не працює, і для збіжності розвинень потрібно обчислювати вищі порядки.
- Як альтернатива, Мельник з колегами (2009) на прикладі LJ-подібного пли-

ну взаємодіючих пружних сфер показали, що добрі результати вже в першому порядку теорії збурень можна отримати якщо використати базисну систему пружних сфер з короткосяжним притяганням.

## РОЗДІЛ 2

# ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛЕКТИВНИХ ЗБУДЖЕНЬ У ПЛИНАХ ПРУЖНИХ СФЕР

Динамічні властивості і, зокрема, колективна динаміка речовини, утвореної частинками (молекулами/атомами) з твердою серцевиною вже були предметом вивчення методами комп'ютерного експерименту, зокрема, молекулярної динаміки (МД). Так, у роботах [44, 45] автори ставили перед собою завдання з'ясувати, чи можливо методом молекулярної динаміки провести компютерний експеримент із системою скінченного числа частинок з твердою серцевиною і відтворити загальну гідродинамічну поведінку рідин і оцінити коефіцієнти переносу. У роботі [46], підхід зв'язку мод був застосований до теоретичного опису колективної динаміки в рідинах з твердими сферами, і, зокрема, кореляцій поздовжнього та поперечного струмів. Пізніше комбіноване теоретичне та моделювальне дослідження [47] запропонувало узагальнені гідродинамічні моделі та їх аналіз для опису поздовжніх колективних збуджень у твердосферних рідинах поза гідродинамічним режимом. Цей підхід був дуже плідним у його узагальненні на реалістичні рідини та у застосуваннях до рідин Леннарда-Джонса [48, 49], бінарних газових сумішей [50] та металевих рідин [51, 52].

Цей розділ має таку структуру: у підрозділі під назвою MD simulations ми надаємо інформацію про моделювання молекулярної динаміки, які були виконані для досліджуваних рідинних систем. Підрозділ «Результати та обговорення» містить розрахунки спектрів та обговорення отриманих результатів. Нарешті, висновки цього дослідження представлені в параграфі під назвою Висновки.

## 2.1. Колективні збудження у простих плинах

У реальних рідинах в'язкопружні ефекти [53, 54] у колективній динаміці змінюють макроскопічну дисперсію поздовжніх збуджень  $\omega(k)$  і приводять до появи поперечних короткохвильових збуджень. Поява позитивного відхилення частоти від лінійного гідродинамічного закону дисперсії за межами гідродинамічного режиму, так звана «позитивна звукова дисперсія», була кандидатом на величину, здатну розрізняти «рідинний» і «газоподібний» типи рідин у надкритичній області [55, 56]. Зауважте, що в Ref. [45], сукупні кореляційні функції щільності та щільності та поточного струму в часі були отримані з МД моделювання рідин із твердими сферами, і не спостерігалось «позитивної дисперсії звуку» для двох щільностей досліджуваних систем. Поперечна динаміка, яка на макроскопічних і мезоскопічних масштабах довжини відокремлена від поздовжньої динаміки, зазвичай не розглядалася як така, що впливає на поздовжню. Проте нещодавні експерименти з розсіюванням рентгенівських променів на металевих рідинах [57, 58] і симуляції з перших причин металевих рідин при високих тисках [59, 60] показали можливість пов'язаної поздовжньо-поперечної динаміки в рідинах на масштабах довжини, порівнянних з розміром клітки найближчих сусідів.

Значно менше вивчена високочастотна поперечна динаміка твердосферних рідин. За результатами МД моделювання [44, 61] було повідомлено, що при високій густині системи (що відповідає значенню безрозмірного параметра пакування  $\eta = 0,4628$ ) поява негативного мінімуму в залежності від часу автокореляційної функції поперечного струму спостерігалася поза гідродинамічним режимом. Автори роботи [61] повідомляють про дисперсію негідродинамічних поперечних збуджень  $\omega_T(k)$  для параметра пакування 0.4628, яка містила щілину (propagation gap) в довгохвильовій області. Нещодавно в дослідженні двовимірних плинів пружних дисків поздовжні та поперечні колективні моди були досліджені в широкому діапазоні значень параметра пакування [62]. Було отримано, що густі плини пружних дисків підтримують негідродинамічні зсувні хвилі [62], і для кількох значень параметру пакування було отримано їх дисперсію. Таким чином, у нашому

дослідженні основною метою було вивчити поздовжню та поперечну колективну динаміку твердосферних плинів у широкому діапазоні значень параметра пакування та перевірити, чи можуть і при яких умовах негідродинамічні поперечні збудження з'явитися в спектрі колективних збуджень. За допомогою моделювання молекулярної динаміки ми розрахуємо часові кореляційні функції поздовнього та поперечного потоків та проаналізуємо їхній спектр, щоб з'ясувати, чи можна спостерігати окремі слабкі в'язкопружні ефекти навіть у рідинах із твердою серцевиною.

## 2.2. Методика дослідження колективної динаміки пружних сфер

Комп'ютерне моделювання плинів, що утворені твердими сферами, було виконано з використанням керованого подіями (event-driven, англійською мовою) молекулярно-динамічного (МД) алгоритму [63]. Відповідно до цього МД алгоритму, температура системи підтримується постійною шляхом відповідного масштабування величини швидкостей кожної твердої сфери таким чином, щоб кінетична енергія системи узгоджувалася з теоремою про рівномірний розподіл. Початкові напрямки швидкостей вибиралися випадково з однаковою величиною. Для того, щоб отримати положення твердих сфер, тобто траєкторії сфер, однаково відібрані в часі, положення твердої сфери між подіями зіткнення були інтерпольовані. Продовжуючи таким чином, ми згенерували і записали траєкторії для системи з  $N = 1000$  твердих сфер для п'яти різних густин  $\rho = N/V$ , що характеризуються параметром пакування  $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3 = 0.47, 0.42, 0.37, 0.32$  та  $0.30$ . Запис траєкторій проводився протягом  $4 \times 10^4$  часових кроків комп'ютерного експерименту з фіксованим безрозмірним часовим інтервалом  $\Delta t = 0.01$ . На початковому етапі дослідження ми розглянули систему  $N = 1000$  твердих сфер діаметром  $\sigma$  для найвищої із запланованих густин, а саме для параметра пакування  $\eta = 0.47$ . З цією метою  $N = 1000$  твердих сфер були розташовані у вигляді кристалічної ґратки всередині кубічної комірки об'ємом  $V = L^3$ , розмір сторони  $L$  якої був

визначений відповідно до необхідного значення параметру пакування  $\eta = 0.47$ . Для кожної з наступних менших густин ми розпочинали з конфігурації, отриманої в нашому попередньому експерименті з вищою густиною, але вже у комірці більшого об'єму, що до певної міри можна трактувати як випадкова конфігурація. У кожному з таких експериментів, перед продуктивним циклом і записом траєкторій ми також проводили початковий етап комп'ютерного моделювання МД, як описано вище, щоб урівноважити систему, перевіряючи також, щоб середньо-квадратичне зміщення досягало дифузійної поведінки при кожному значенні параметру пакування, а самі швидкості узгоджувалися з розподілом Максвелла-Больцмана.

Після спостереження негідродинамічних зсувних хвиль як піків спектральних функцій поперечного потоку для густин системи, що відповідають значенням параметра пакування  $\eta = 0.47$  і  $0.42$  ми додатково виконали МД моделювання для ще двох систем з густинами, що відповідають значенням параметра пакування  $\eta = 0.395$  і  $0.345$ . Таким чином, було виконано комп'ютерне моделювання для семи густин досліджуваної системи.

Для кожного значення параметра пакування ми розраховували поздовжню (L) і поперечну (T) кореляційні функції часу потік-потік  $F_{JJ}^{L/T}(k, t)$ , які після часового перетворення Фур'є приводять до поздовжніх і поперечних потокових спектральних функцій  $C^{L/T}(k, \omega)$ . Спектральні функції поздовжнього потоку задовільняють рівняння неперервності  $C^L(k, \omega = 0) = 0$  і тому завжди мають однопікову поведінку, а частота положення піку відповідає частоті поздовжнього колективного збудження. Для поперечної динаміки значення  $C^T(k, \omega = 0)$  відмінне від нуля і пов'язане з  $k$ -залежною зсувною в'язкістю [64]; однак у певному діапазоні хвильових чисел спектральна функція поперечного потоку може показувати пік, який відповідає частоті зсувної хвилі. Для регулярних/звичайних рідин, таких як надкритичний Ar [55], рідкі метали [51] або розплавлені солі [65], найбільш послідовним методом розрахунку дисперсії колективних збуджень є підхід узагальнених колективних мод (GCM) [48, 49], який надає власні частоти колективних збуджень з явним врахуванням точних правил сум і прямим розчіпленням вкладів різних мод у спектральні функції, що розглядаються. Однак



пряме застосування методології GCM до речовин із твердою серцевиною, якими і є розглядувана система твердими сферами, є дуже складним через неаналітичну форму потенціалу взаємодії.

Оскільки наш головний інтерес полягає в дослідженні дисперсії поперечних збуджень у твердосферних рідинах, фактичний розмір модельної системи з  $N = 1000$  частинок є цілком прийнятним. Однак на теплові флуктуації, які є найбільш чутливими при наближенні до меж фаз, розмір системи може бути важливим при високих значеннях параметру пакування. Так, у роботі [62] було показано, що відношення питомих теплоємностей у 2D системах пружних дисків істотно збільшується для високих значень параметру пакування, тобто наближаючись до переходу в орієнтаційно-впорядковану гексатичну фазу. Це слід мати на увазі при розрахунках відношення питомих теплоємностей для твердосферних рідин, тому що в рідинах це міра зв'язку між в'язкими і тепловими процесами. З іншого боку, масштабування найменшого доступного хвильового числа в комп'ютерному моделюванні  $k_{min} \approx N^{1/3}$  (що повинно дозволяти досягти гідродинамічної поведінки залежних від часу кореляцій) з кількістю частинок призводить до величезних вимог щодо величини масивів зберігання даних для положень і швидкостей усіх частинок вздовж їхніх траєкторій для великих значень числа частинок  $N$ . Тому в нашому дослідженні ми віддавали перевагу моделюванню системи з  $N = 1000$  частинок, розмір який завдяки достатньо довгому часу спостереження дозволяє щоб усі кореляції поперечних потоків добре збігалися.

### 2.3. Негідродинамічні зсувні хвилі у густих плинах пружних сфер

**Статичний структурний фактор.** Спершу охарактеризуємо статичну структуру твердо-сферного плинину. Дуже зручно це зробити тут за допомогою отриманих в комп'ютерному експерименті статичних структурних факторів  $S(k) = \langle n_{-k} n_k \rangle$ , де  $n_k$  – просторові Фур'є компоненти густини частинок, а кутові дужки мають зміст конфігураційного усереднення. На рис. 2.1 показано статичні стру-

ктурні фактори для п'яти значень параметра пакування  $\eta$  в діапазоні від 0.30 до 0.47. Дуже гладка форма розрахованих структурних факторів свідчить про хорошу збіжність статичних середніх з різними хвильовими числами завдяки великій кількості аналізованих конфігурацій системи. З точки зору аналізу колективної динаміки головний інтерес становить розташування головного піку  $S(k)$ , оскільки він визначає область так званого де женівського уповільнення флуктуацій густини [1], де зазвичай для густих рідин спостерігається ротоноподібний мінімум для дисперсії поздовжніх збуджень. Для розглядуваних тут плинів розташування основного піку  $S(k)$  змінюється від  $k \sim 6.9$  при  $\eta = 0.47$  до  $k \sim 6.1$  при  $\eta = 0.30$ .

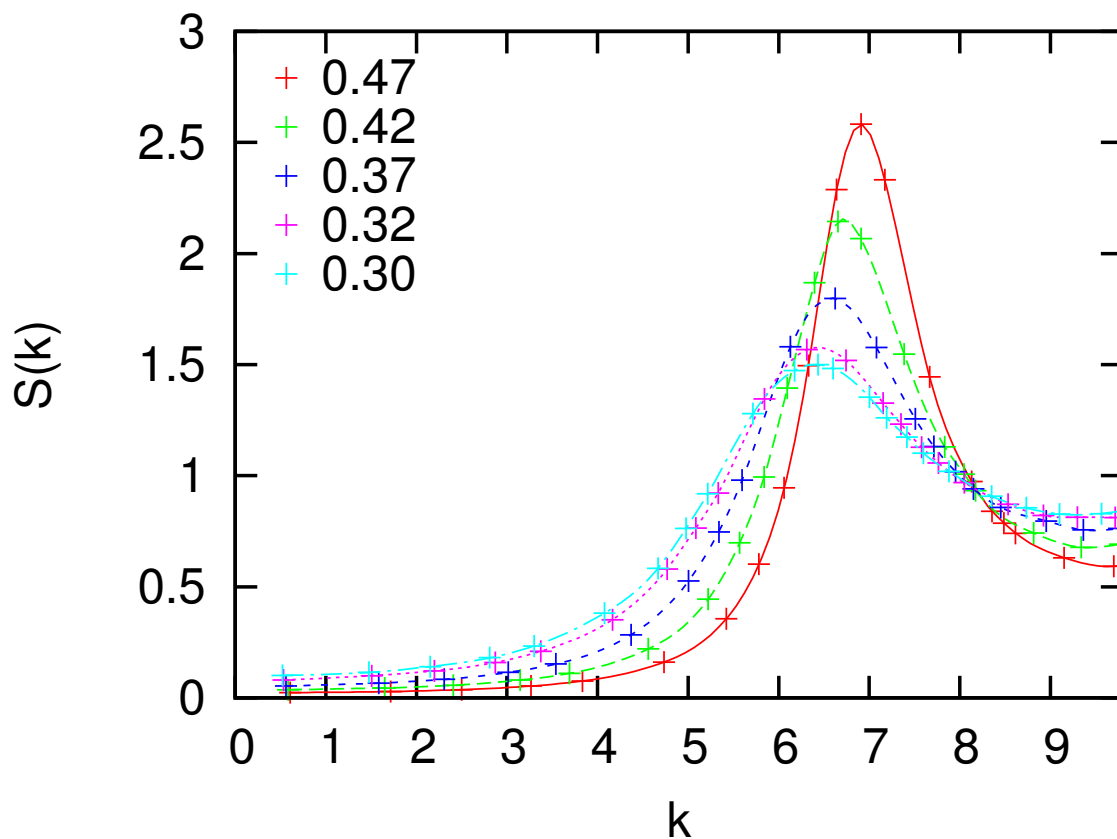


Рис. 2.1. Статичний структурний фактор  $S(k)$  плину пружних сфер для значень параметра пакування у діапазоні  $\eta = 0.30 - 0.47$ .

Стандартною гідродинамічною формою автокореляційної функції поперечного потоку є одноекспоненціальна

$$F_{JJ}^T(k, t) = \frac{k_B T}{m} e^{-\eta_s k^2 t / \rho}, \quad (2.1)$$

де  $\eta_s$  - зсувна в'язкість,  $\rho = N/V$  - густина частинок у системі,  $m$  - атомна маса і  $T$  - температура. На рисунку 2.2 ми показуємо, що для найменшого хвильового числа навіть для найвищого значення параметра пакування  $\eta = 0.47$ , відповідно і густини системи, форма кривої функції  $F_{JJ}^T(k, t)$ , отримана за допомогою молекулярної динаміки, має чітко визначену форму одного-єдиного експоненційного загасання, що означає відсутність поперечних збуджень на масштабах довжини  $\sim 2\pi/k$  і більше, як це і має бути/передбачається відповідно до гідродинаміки у випадку всіх плинів на макроскопічних масштабах. Однак, збільшення хвильових чисел для цієї ж густини  $\eta = 0.47$  призводить до різкої зміни форми автокореляційних функцій поперечного потоку, а саме до появи на кривих глибоких мінімумів, які сягають відємних значень (див. рисунок 2.2). Виникнення негативного мінімуму в часовій залежності часових кореляційних функцій зазвичай є наслідком внеску від процесів пропагації.

Перетворення Фур'є за часовою змінною для автокореляційної функції  $F_{JJ}^T(k, t)$  приводить до спектральних функцій поперечного потоку  $C^T(k, \omega)$ , показаних на рис. 2.3 для випадку параметра пакування  $\eta = 0.47$ . Можна побачити добре визначену пікову структуру на кривій  $C^T(k, \omega)$  як функцію частоти. Для найнижчого хвильового числа немає піку, що узгоджується з гідродинамічною поведінкою, однак для вищих хвильових чисел піки  $C^T(k, \omega)$  дають чіткий доказ існування короткохвильових зсувних хвиль у густих твердосферних плинах. Частоти, на яких спостерігаються піки, дозволяють оцінити дисперсію  $\omega_T(k)$  негідродинамічних зсувних хвиль у твердосферних рідинах.

Ми також зважили, що для меншої густини, що відповідає значенню параметра пакування  $\eta = 0.42$  (дивись рис. 2.4) чітко визначений пік на кривій спектральної функції  $C^T(k, \omega)$  більше не розпізнається для хвильових чисел  $k > 5.2$ . Форма кривої  $C^T(k, \omega)$  повільно змінюється на гауссівську зі збільшенням хвильових чисел, що означає, що або дуже короткохвильові зсувні хвилі припиняють своє існування, або ж їхній внесок у спектральну функцію  $C^T(k, \omega)$  стає набагато меншим, ніж той, що походить від релаксаційних процесів, пов'язаних із поперечною динамікою.

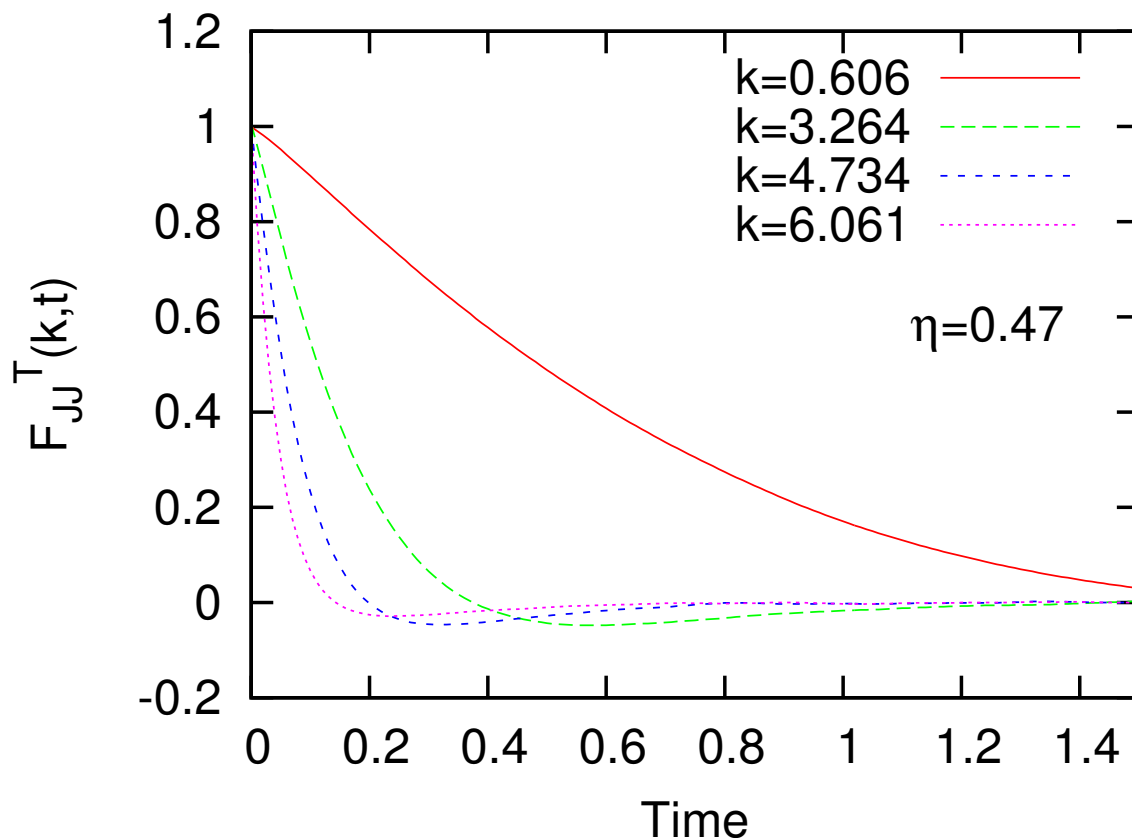


Рис. 2.2. Автокореляційні функції поперечного потоку плин у пружних сферах для значення параметра пакування  $\eta = 0.47$  при чотирьох значеннях хвильового числа.

## 2.4. Дисперсія колективних збуджень у густих плинах пружних сфер

На рис. 2.5 приведено отримані в нашому дослідженні результати для позовжньої (L) та поперечної (T) дисперсій колективних збуджень у твердосферних плинах для густин у діапазоні значень параметра пакування  $\eta = 0.30 - 0.47$ . Аналіз поперечних спектральних функцій  $C^T(k, \omega)$ , проведений у попередньому параграфі, засвідчив існування короткохвильових поперечних збуджень для густин плин, що відповідають значенням параметра пакування  $\eta \geq 0.395$ . Разом з цим, з рис. 2.5 слідує, що для густин плин, що відповідають значенням параметра пакування  $\eta \leq 0.37$  поперечні збудження в плинні відсутні в усьому діапазоні хвильових чисел. В той же час, зростання значень параметра пакування (збільшення густини плин) до  $\eta = 0.42$  приводить до звуження пропagaційної

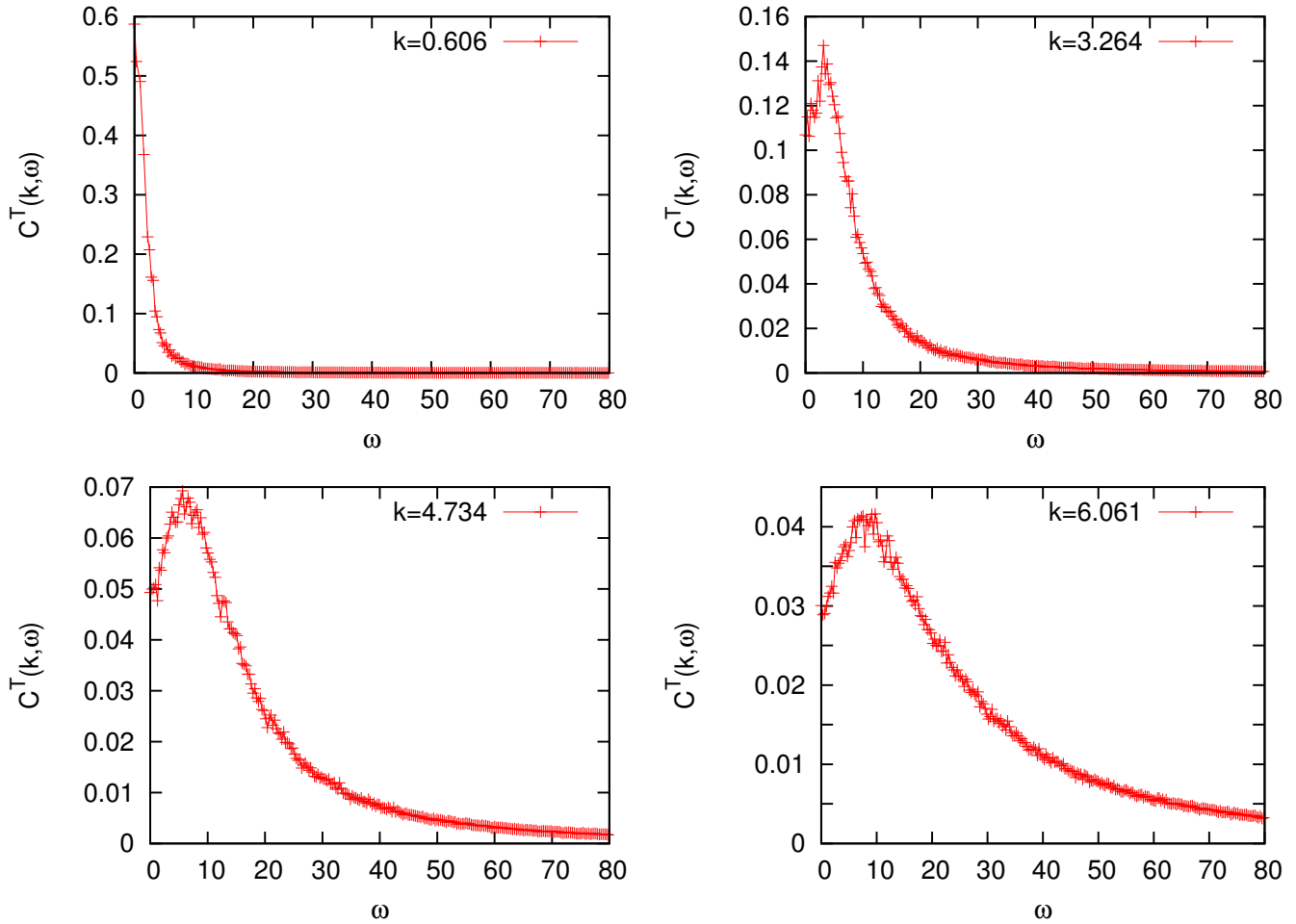


Рис. 2.3. Свідчення існування поперечних зсувних хвиль, отримані з результатів для спектральної функції поперечного потоку  $C^T(k, \omega)$  твердосферного плинну з параметром пакування  $\eta = 0.47$  при чотирьох значеннях хвильових числа. При цьому, для найменшого хвильового числа  $k = 0.606$  поперечних збуджень не існує, тоді як піки  $C^T(k, \omega)$  на ненульовій частоті свідчать про існування поперечних збуджень для більших значень хвильових чисел.

щілини в області малих значень хвильового числа  $k$  у поширенні довгохвильових поперечних збуджень. Для найвищого розглянутого у нашому дослідженні значення параметра пакування  $\eta = 0.47$ , пікова структура кривої для спектральної функції  $C^T(k, \omega)$  спостерігалася при всіх розглядуваних хвильових числах.

Однак у дуже короткохвильовій області (великі хвильові числа  $k$ ) ми спостерігали для значень параметра пакування  $\eta = 0.395$  і  $0.42$  також відсутність зсувних хвиль - структура піку  $C^T(k, \omega)$  була практично невирішеною, оскільки їх форма була дуже близькою до гаусової форми, оскільки вона є в межі вільних

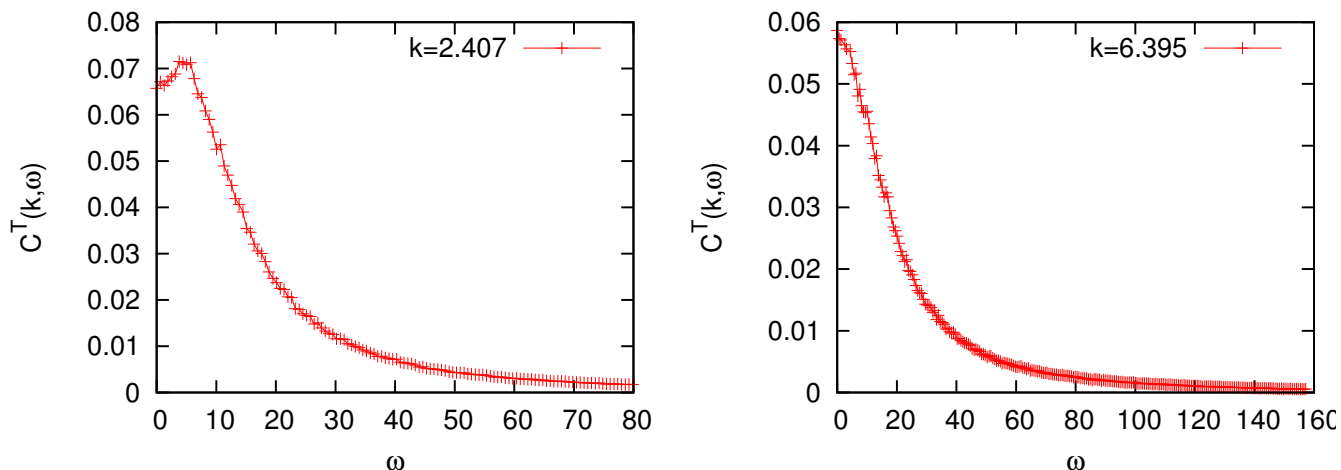


Рис. 2.4. Спектральні функції поперечного потоку  $C^T(k, \omega)$  для твердосферних плинів з густиною, що відповідає значенню параметра пакування  $\eta = 0.42$  при двох значеннях хвильового числа. Для великих значень хвильових чисел,  $k \geq 6.395$ , криві спектральної функції  $C^T(k, \omega)$  вже не демонструють піків, що свідчить про повільну трансформацію їхньої форми зі збільшенням  $k$ , до гаусоподібної форми.

частинок. Подібна форма дисперсії поперечних збуджень нещодавно була описана в рідкому Li за тиску навколишнього середовища [66], хоча для рідкого Li поступове зниження до нуля частоти перед зникненням піку зі збільшенням хвильового числа не спостерігалось .

Існування поперечних зсувних хвиль свідчить про відмінний від нуля високочастотний модуль зсуву  $G_\infty$  у твердосферних плинах, оскільки вважається [67, 68], що пропagaційна щілина у плинах визначається високочастотним модулем зсуву та зсувною в'язкістю  $\eta_s$ ,

$$k_s = \frac{\sqrt{\rho G_\infty}}{2\eta_s}. \quad (2.2)$$

Для плинів з аналітичною формою міжчастинкового парного потенціалу досить просто обчислити високочастотний модуль зсуву з виходячи з мікроскопічних сил, що діють на частинки (див. наприклад [69]), тоді як у плинах із твердими сферами ненульовий  $G_\infty$  і відповідна високочастотна зсувна жорсткість рідини є наслідком зіткнень між частинками.

Поздовжні колективні збудження мають дисперсійні криві з чітко вираже-

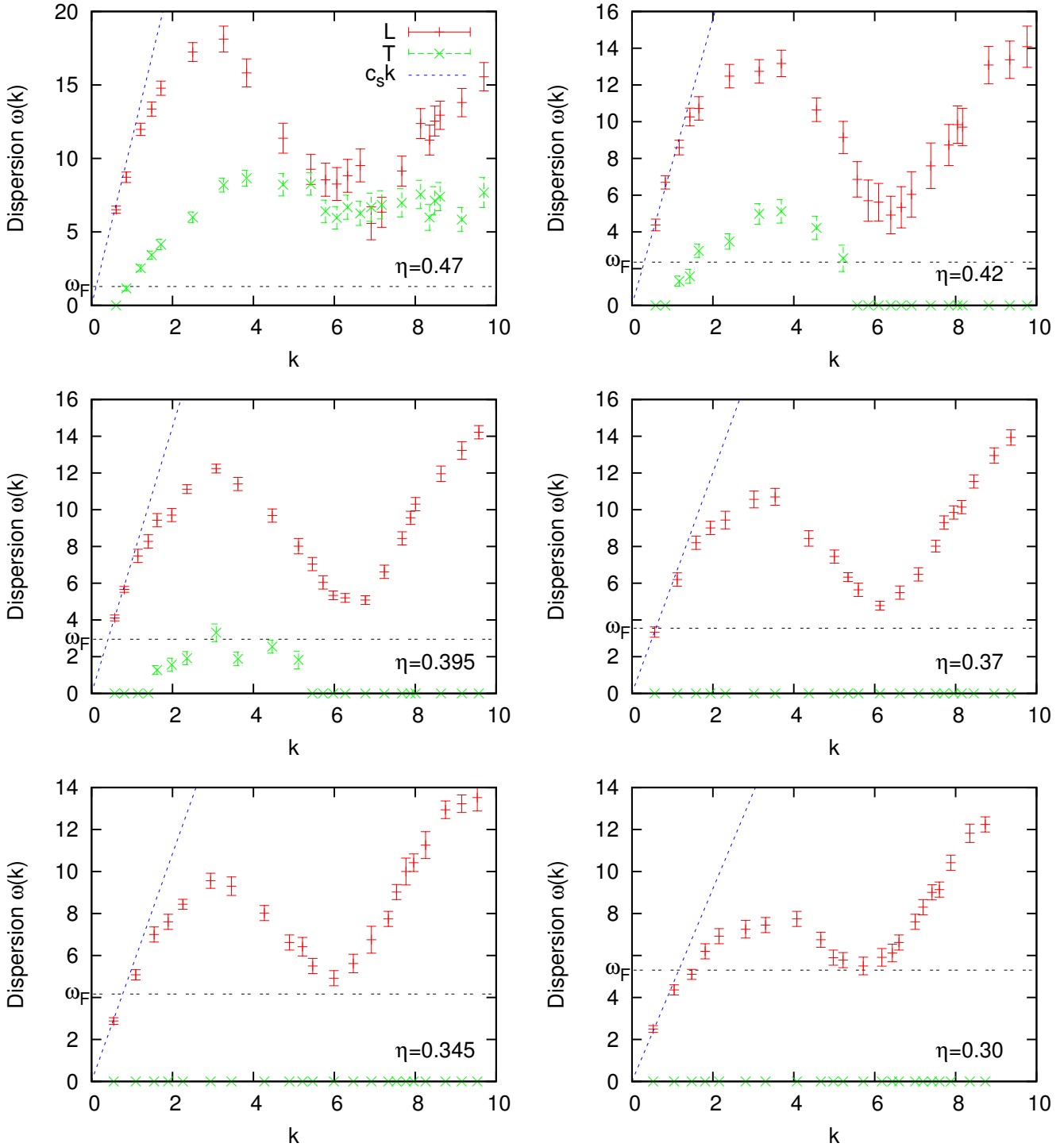


Рис. 2.5. Дисперсія  $\omega_{L/T}(k)$  поздовжніх (L) і поперечних (T) колективних збуджень, отриманих із положень піків функції  $C^{L/T}(k, \omega)$  для твердосферних плинів у діапазоні густин, що відповідають значенням параметра пакування  $\eta = 0.47 - 0.30$ . Похилі прямі сині лінії відповідають гідродинамічному закону дисперсії з адіабатичною швидкістю звуку  $c_s$ , отриманою шляхом підгонки кореляційних функцій густини при найменшому хвильовому числі до гідродинамічної форми (2.3). Горизонтальні штрихові лінії відповідають граничній "частоті Френкеля"  $\omega_F$ .

ним мінімумом в області уповільнення флуктуацій густини де Женна, яка розташована навколо положення головного піку статичного структурного фактора  $S(k)$ , показаного на рис. 2.1. Для всіх значень параметра пакування ми спостерігали негативне відхилення частоти від лінійного гідродинамічного закону зі збільшенням хвильових чисел, що означає так звану «негативну дисперсію». Гідродинамічну швидкість звуку оцінювали так само, як це робилося для плинів пружних дисків [62], за підгонкою часових кореляційних функцій густина-густина при найменшому доступному значенні хвильового числа до добре відомої гідродинамічної форми [1, 70],

$$F_{nn}(k, t) = A_{nn}e^{-D_T k^2 t} + [B_{nn} \cos c_s k t + D_{nn}(k) \sin c_s k t]e^{-\Gamma k^2 t}, \quad (2.3)$$

де  $A_{nn}(k \rightarrow 0) = 1 - \gamma^{-1}$ ,  $B_{nn}(k \rightarrow 0) = \gamma^{-1}$ ,  $\Gamma = (D_L + (\gamma - 1)D_T)/2$  та  $D_{nn}(k) = k(3\Gamma - D_L)/(\gamma c_s)$ . Ми використали цей гідродинамічний вираз для найменшого хвильового числа  $k_{min}$  для кожного значення параметра пакування  $\eta$ , що має адіабатичну швидкість звуку  $c_s$ , співвідношення питомих теплоємностей  $\gamma$ , термодифузю  $D_T$  і кінематичну в'язкість  $D_L$  як чотири параметри підгонки. Застосування тієї ж підгонки та перевірка отриманого  $c_s$  з виразами для узагальненої теорії Енскога для швидкості звуку [62] свідчать про надійність застосування гідродинамічного виразу для аналізу часових кореляційних функцій густина-густина в плинах пружних сфер. «Негативну дисперсію звуку» насправді можна пояснити досить сильним внеском теплових процесів [55], і мірою цього внеску є відношення питомих теплоємностей  $\gamma = C_p/C_v$ . Для досліджуваних нами значень параметра пакування  $\eta$ , величина  $\gamma$  збільшилася з 2.215 при  $\eta = 0.30$  до 4.35 при  $\eta = 0.47$  (дивись рис. 2.6) як отримано з підгонки до гідродинамічних виразів. Ми хотіли б підкреслити, що через розмірні ефекти, відношення питомих теплоємностей  $\gamma$  може мати деякі відхилення від теоретичних значень (наприклад, якщо його отримувати з рівняння стану Карнагана-Старлінга), особливо у випадку досліджуваних густих плинів, які мають меншу область хвильових чисел з точною гідродинамічною поведінкою колективних мод у порівнянні з плинами



низької густини.

Інший важливий результат, який слідує з аналізу дисперсійних кривих, показаних на рис. 2.5, стосується факту, що існуючі поперечні зсувні хвилі в діапазоні значень параметра пакування  $\eta \geq 0.395$  не приводять до «позитивної дисперсії звуку», як було запропоновано в роботі [71]. Автори цієї роботи стверджували, що «позитивна дисперсія звуку» визначається виключно наявністю поперечних пропагаторних мод.

Тут ми хотіли б підкреслити, що дуже специфічною особливістю твердосферних плинів є зростання співвідношення питомих теплоємностей  $\gamma$  зі збільшенням густини системи (див. рисунок 2.6), тобто посилення зв'язку між в'язкими та тепловими процесами у системі. Натомість, прості рідини типу Ленарда-Джонса, і навіть рідини з короткосяжним відштовхуванням, тобто м'які сфери [52], всі вони мають відношення питомих теплоємностей  $\gamma$ , що зменшується зі збільшенням густини системи. У твердосферних плинах це співвідношення поводитьсь з густиною зовсім інакше, продукуючи сильніший вплив теплових флуктуацій на дисперсію поздовжніх збуджень [55].

Проаналізуємо для твердосферних плинів область існування поперечних колективних збуджень залежно від питомої теплоємності  $C_v$ . На рисунку 2.7 ми показуємо автокореляційні функції теплової густини  $F_{hh}(k, t)$  [72, 73] для кількох значень параметра пакування  $\eta$  при найменших значеннях хвильових чисел, доступних у комп'ютерному моделюванні. Довгохвильова границя статичного корелятора  $F_{hh}(k \rightarrow 0, t = 0)$  безпосередньо пов'язана з макроскопічною теплоємністю при постійному об'ємі  $C_v$ .

На рисунку 2.7 можна побачити, що для всіх значень  $\eta$  ми отримали при  $t = 0$  питому теплоємність як для ідеального газу  $C_v = 1.5k_B$ . Навіть при цьому значенні питомої теплоємності поперечні колективні збудження добре визначені для густин твердосферного плинину, що відповідають  $\eta \geq 0.395$ , як це впливає з дисперсій колективних збуджень, показаних на рис. 2.5. Для всіх досліджуваних значень параметра пакування  $\eta$  ми також спостерігали типові дисперсійні криві для поздовжніх збуджень, які зазвичай спостерігаються для рідин із

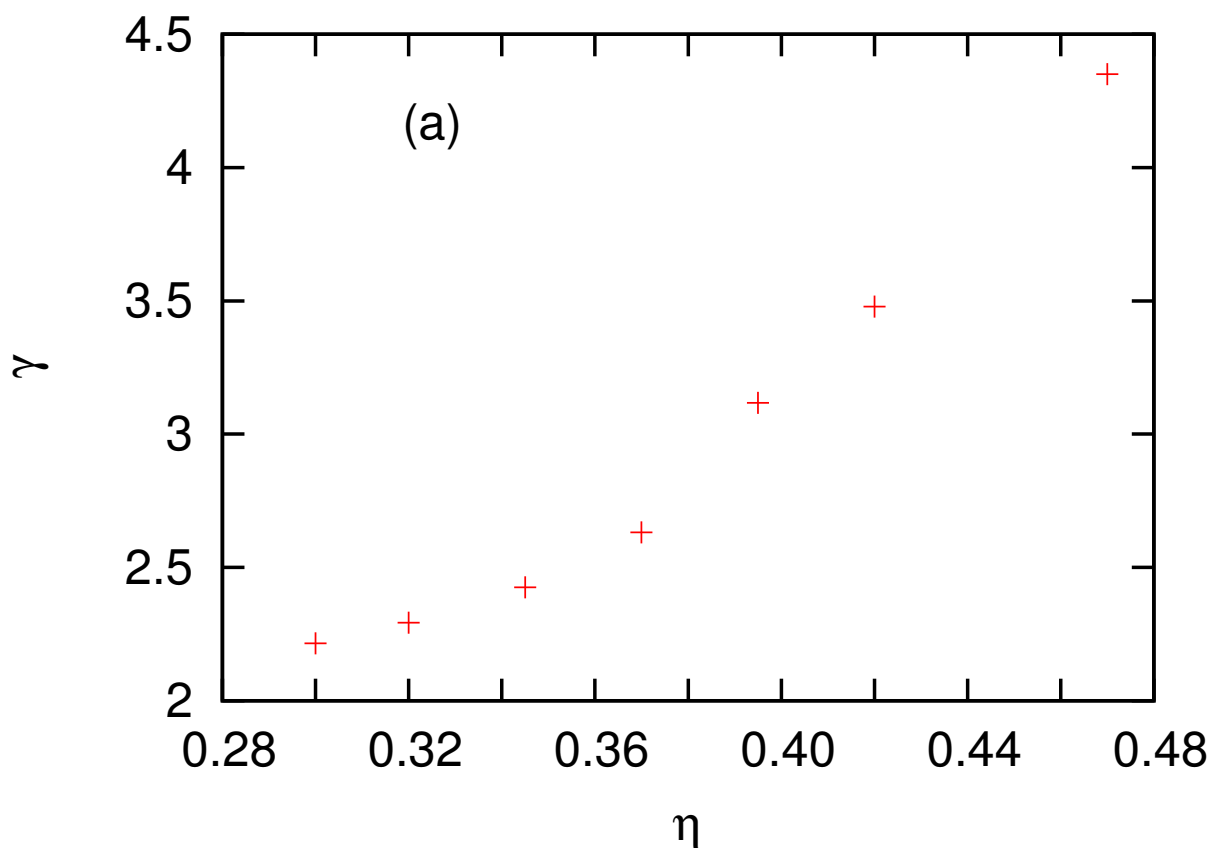


Рис. 2.6. Співвідношення питомих теплоємностей  $\gamma = C_p/C_v$  для твердосферного плинину як функція густини системи.

короткосяжним притяганням (наприклад, рідини Леннарда-Джонса [54, 55]) або рідких металів [51, 74–78]. Насправді, аналогія між твердосферними плинами та рідкими металами з точки зору структури та колективної динаміки відома давно [79, 80]. Єдиною видимою відмінністю є відсутність для твердосферних плиннів «позитивної звукової дисперсії» через сильний ефект теплових флуктуацій, тоді як для густих рідких металів типова дисперсія поздовжніх збуджень виявляє  $\sim 10 - 20\%$  позитивного відхилення від гідродинамічної швидкості звуку. Тим не менш, існування негідродинамічних поперечних колективних мод у досліджуваних твердосферних плинах не спричинило відхилення питомої теплоємності  $C_v$  від значення ідеального газу, що не підтверджує ідею прямого зв'язку між колективними збудженнями та теплоємністю  $C_v$  у плинах [71, 81], як це має місце у твердих тілах.

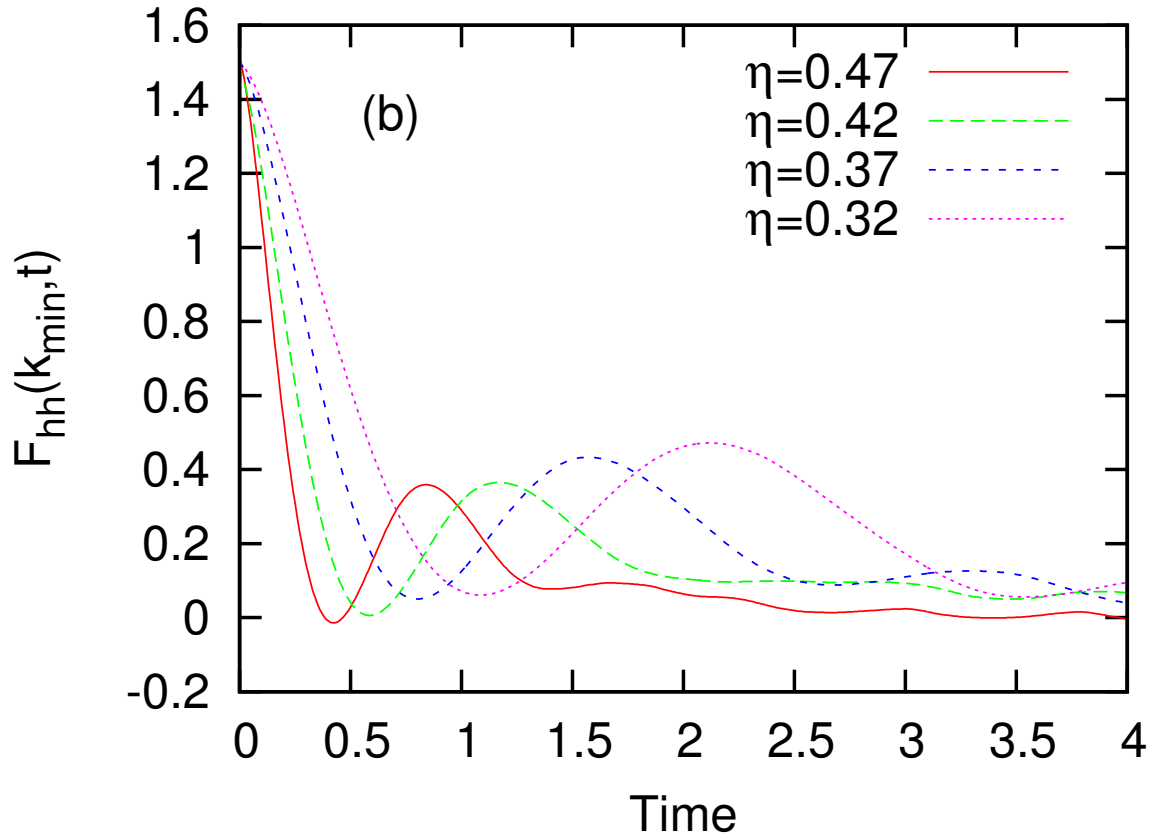


Рис. 2.7. Автокореляційні функції густини тепла  $F_{hh}(k_{min}, t)$  при найменших хвильових числах для чотирьох значень параметра пакування  $\eta$ . Співвідношення  $F_{hh}(k \rightarrow 0, t = 0) = C_v k_B T^2$  пов'язує початкове значення гідродинамічної границі з макроскопічною теплоємністю при постійному об'ємі  $C_v$ . Функції  $F_{hh}(k, t)$  є безрозмірними в одиницях  $k_B$ . З рисунку можна бачити, що для всіх значень параметра пакування  $\eta$ , величина  $F_{hh}(k \rightarrow 0, t = 0)$  дорівнює  $1.5k_B$ , як це і повинно бути у випадку ідеального газу.

## 2.5. Висновки

Методом молекулярної динаміки досліджено поздовжню та поперечну колективну динаміку для плинну твердих сфер у діапазоні густин, що відповідають значенням параметра пакування  $0.30 \leq \eta \leq 0.47$ . Отримано наступні результати:

- Виявлено існування піків на кривих спектральних функцій поперечного потоку  $C^T(k, \omega)$  для густин з  $\eta \geq 0.395$ , що свідчить про існування негідродинамічних зсувних хвиль в системах твердих сфер та виникнення короткохвильових поперечних колективних збуджень.

- Для густин з  $\eta \leq 0.42$  піки спектральних функцій поперечного потоку  $C^T(k, \omega)$  поступово зникають у короткохвильовій області, тобто короткохвильові зсувні хвилі в цій області густин не спостерігаються.
- Дуже специфічною особливістю твердосферних плинів є зростання співвідношення питомих теплоємностей  $\gamma = C_p/C_v$  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  $\gamma$ , що зменшується зі збільшенням густини системи.
- Для всіх значень густин отримано дисперсію  $\omega_L(k)$  поздовжніх колективних збуджень без типової для густих систем з м'яким відштовхуванням, «позитивної звукової дисперсії». Навпаки, у твердих сферах спостерігається негативне відхилення від лінійного гідродинамічного закону дисперсії зі збільшенням хвильового числа, що можна пояснити сильним внеском теплових флуктуацій.
- Відсутність «позитивної звукової дисперсії» навіть для густин, де спостерігалися зсувні хвилі, вказує на те, що поперечні колективні збудження не можуть бути визначальними для походження «позитивної звукової дисперсії» в рідинах.

## РОЗДІЛ 3

# БАЗИСНА СИСТЕМА З М'ЯКИМ ВІДШТОВХУВАННЯМ ТА КОРОТКОСЯЖНИМ ПРИТЯГАННЯМ

Завданням цього розділу є розробити «реалістичну», але водночас придатну для теоретичного опису базисну систему з тим, щоб її можна було використати для побудови працюючої молекулярної теорії збурень з перспективою застосування для дослідження властивостей широкого класу об'єктів рідкого стану речовини і більш ширше м'якої речовини в цілому. Запропоновано модель з м'яким відштовхуванням типу Леннарда-Джонса, але з короткосяжною (в радіусі першої координаційної сфери) притягальною взаємодією як нову базисну систему у теорії простих плинів. Досліджено фазову діаграму, структурні та термодинамічні властивості моделі. Показано, що модель відтворює ближнє впорядкування вихідного плинину Леннарда-Джонса, а її критична температура є нижчою від температури потрійної точки плинину Леннарда-Джонса.

### 3.1. Виключений об'єм плинину та вибір парної взаємодії базисної системи

Концепція виключеного об'єму у його сучасному розумінні була запропонована більше століття тому Ван дер Ваальсом у його дисертації [82] і стосується твердосферних молекул. Точніше, Ван дер Ваальс зазначив, що навколо кожної молекули/твердої сфери існує віртуальна сферична оболонка товщиною одного радіусу твердої серцевини молекули, яка недоступна для центрів усіх інших молекул у системі. Незважаючи на те, що оригінальне означення виключеного об'єму дійсне лише для газу низької густини, теорія Ван-дер-Ваальса (vdW) охоплює багато якісних особливостей фазового переходу газ-рідина.

Ван дер Ваальс також був першим, хто зрозумів, що зі збільшенням густини молекул величина, на яку має зменшитися доступний об'єм системи, є змінною залежною від густини системи [83]. Дійсно, коли через збільшення густини середня відстань між молекулами в системі стає меншою ніж два діаметри жорсткого кору, віртуальні оболонки виключеного об'єму сусідніх молекул перекриваються, і виключений об'єм всієї системи перестає бути сумою індивідуальних виключених об'ємів кожної молекули. Однак закон, що керує зміною виключеного об'єму з щільністю, не був очевидним і залишився невідомим Ван-дер-Ваальсу. Опосередкована відповідь на цю проблему була отримана шляхом розв'язання наближення Перкуса-Євіка для системи твердих сфер [84]. Тим не менш, навіть досить точний опис виключеного об'єму в моделі твердих сфер (наприклад, за допомогою досить точного виразу Карнахана-Старлінга [85]) не допомагає покращити передбачення теорії VdW порівняно з комп'ютерним моделюванням [1, 86]. Детальний опис виключеного об'єму у системі пружних сфер включно з кількісним аналізом був зроблений зовсім недавно у роботі Баумкетнер та інші [87].

Нещодавно [13, 14] було показано, що рівновага між парою та рідиною, а також, загалом, термодинаміка Ленард-Джонс-подібного плинину взаємодіючих пружних сфер в широкому діапазоні параметрів густини та температури може бути досить добре описано в рамках теорії Ван-дер-Ваальса. Це може бути досягнуто,

якщо парну взаємодію між частинками/молекулами такого плинину розділити на два вклади не за існуючою класичною схемою – взаємодія/сила відштовхування та взаємодія/сила притягання, а зробити так, як це і передбачає концепція виключеного об'єму – взаємодія виключеного об'єму та когезійна взаємодія. Метою цього параграфу і є обговорення означення виключеного об'єму у випадку плинину Леннарда-Джонса так, як це було зроблено для Ленард-Джонс-подібного плинину взаємодіючих пружних сфер [13, 14].

**Означення взаємодії виключеного об'єму для плинину пружних сфер.** «Взаємодія виключеного об'єму» – це термін, який зазвичай відноситься до плинину пружних/твердих сфер. Це пов'язано з добре відомим і вже усталеним фактом, що у системі пружних сфер має місце ефективне притягання, викликане перекриттям оболонок виключеного об'єму при збільшенні густини/зменшенні середньої відстані між пружними сферами. Одним із проявів такої взаємодії у системі твердих/пружних сфер, є значно більше значення першого максимуму (контактного значення) парної функції радіального розподілу сусідніх частинок у сфері навколо довільної фіксованої частинки. Оскільки перекривання оболонок виключеного об'єму пов'язане зі збільшенням доступного об'єму у системі і відповідно зі зростанням ентропії, то взаємодію виключеного об'єму також ще називають ентропійною взаємодією.

Сам виключений об'єм – це характеристика, яка однозначно визначається лише для системи/плинину твердосферних молекул якщо відомо відстань між парами найближчих сусідніх молекул (частина а на рис. 3.1). Спочатку Ван дер Ваальс припустив, що виключений об'єм не залежить від відстані між молекулами, тобто є константою та дорівнює чотирикратному об'єму молекули, тобто  $v_0 = b \equiv (2/3)\pi\sigma^3$ , де  $\sigma$  – жорсткий діаметр. Таке означення відповідає випадку розбавленої газоподібної фази (див. частину б на рис. 3.1), коли відстань між центрами пари сусідніх молекул більша ніж два діаметри твердої серцевини молекул, тобто  $2\sigma$ . Однак, вже навіть у густішій газовій фазі і, особливо, в рідинній фазі відстань між сусідніми молекулами стає меншою ніж  $2\sigma$ . Отже, віртуальні оболонки виключеного об'єму перекриваються, вказуючи на те, що величина

виключеного об'єму у системі є функцією відстані між парою частинок.

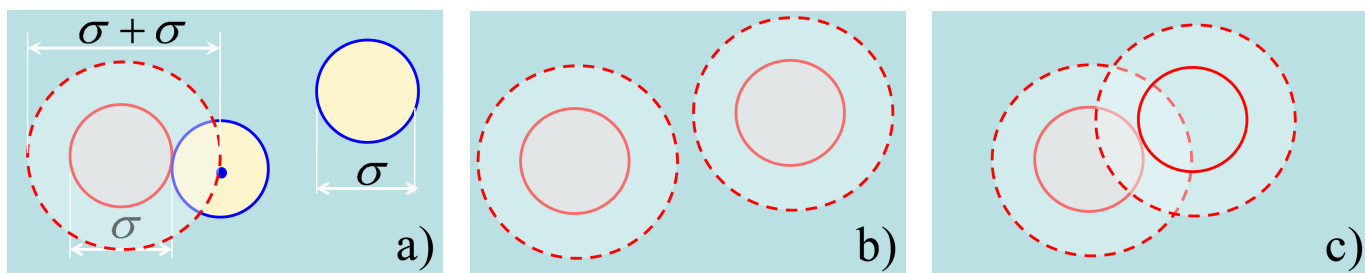


Рис. 3.1. Означення виключеного об'єму у випадку плинину, що складається з твердих сфер/молекул діаметром  $\sigma$  (частина а) та його якісна залежність від відстані між парою сусідніх молекул у розрідженій газовій фазі (частина б) і в густій рідинній фазі (частина в).

У той час як для системи, що складається з невзаємодіючих твердих сфер, відстань між частинками залежить виключно від густини, у випадку системи, що складається з взаємодіючих твердих сфер,

$$u(r) = u_{\text{hs}}(r) + u_{\text{attr}}(r), \quad (3.1)$$

тобто система складається з твердих сфер із додатковою притягальною взаємодією  $u_{\text{attr}}(r)$ , відстань між частинками/молекулами залежить також від температури завдяки сил додаткового притягання. Однак не всі додаткові сили притягання між твердими частинками впливають на виключений об'єм у системі. Таке зауваження стосується лише тих сил, які діють на відстанях, пов'язаних із перекриттям оболонок виключеного об'єму, тобто на відстанях, менших за  $2\sigma$ . У подальшому такі сили та відповідна взаємодія називаються короткосяжними.

Дотримуючись наведених вище аргументів, можна побачити, що парні взаємодії  $u(r)$  у випадку густої рідинної системи, що складається з взаємодіючих твердих сфер, складаються з трьох доданків,

$$u(r) = u^{\text{hs}}(r) + u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r) + u_{\text{attr}}^{\text{lr}}(r). \quad (3.2)$$

Оскільки відштовхування твердих сфер є також короткосяжним, то здається цілком природним розділити енергію парної взаємодії  $u(r)$  на дві частини, а саме короткосяжну  $u_{\text{tot}}^{\text{sr}}(r)$  та далекосяжну  $u_{\text{attr}}^{\text{lr}}(r)$  частини у формі [13, 14],

$$u(r) = u_{\text{tot}}^{\text{sr}}(r) + u_{\text{attr}}^{\text{lr}}(r) = u_{\text{exv}}(r) + u_{\text{coh}}(r), \quad (3.3)$$



Індекс «tot» у частині енергії короткосяжної взаємодії в рівнянні (3.3) означає загальну (відштовхувальну плюс притягальну) енергію короткосяжної взаємодії виділеної молекули та її найближчого сусіда. Далі цю взаємодію будемо називати взаємодією виключеного об'єму  $u_{\text{exv}}(r)$ , тоді як енергія далекосяжного притягання виділеної молекули та будь-якої іншої молекули поза першою координаційною сферою буде називається когезійною взаємодією  $u_{\text{coh}}(r)$ .

Найближчі сусідні молекули, а також відповідна короткосяжна енергія взаємодії виключеного об'єму  $u_{\text{tot}}^{\text{sr}}(r) \equiv u_{\text{exv}}(r)$  обоє визначаються за допомогою критерію сяжності (радіусу дії) взаємодії. Згідно з цим критерієм, енергія взаємодії виключеного об'єму включає повну енергію відштовхування  $u_{\text{rep}}(r)$  та короткосяжну частину  $u_{\text{rattr}}^{\text{sr}}(r)$  повної енергії притягання і може бути представлена у вигляді

$$u_{\text{exv}}(r) \equiv u^{\text{hs}}(r) + u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r) = \begin{cases} u(r), & r \leq \sigma \\ u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r), & r > \sigma \end{cases}. \quad (3.4)$$

де параметр  $\sigma$  означає діаметр твердої серцевини молекули/частинки і одночасно є положенням мінімуму/потенціальної ями повної парної енергії взаємодії  $u(r)$ .

Як змоделювати притягання на коротких відстанях  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$ ? У випадку рідинної системи, що складається з взаємодіючих твердих сфер, короткосяжне притягання було змодельовано функцією Юкави [13, 14],

$$u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r) = -\epsilon \frac{\sigma}{r} \exp[-\kappa(r - \sigma)], \quad (3.5)$$

де  $\kappa$  визначає ступінь загасання/радіус дії притягальної взаємодії.

Тоді далекосяжне когезійне притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{lr}}(r) \equiv u_{\text{coh}}(r)$  у рівняннях (3.2) і (3.3) визначається як різниця  $u(r) - u_{\text{tot}}^{\text{sr}}(r)$ , і може бути записане у вигляді

$$u_{\text{coh}}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma \\ u(r) - u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r), & r > \sigma. \end{cases} \quad (3.6)$$

Оскільки за визначенням  $u_{\text{coh}}(r)$  не включає короткосяжну взаємодію і дорівнює нулю на відстанях положення потенціальної ями, це виключає когезійну взаємодію з найближчими сусідами та означає виключно енергію взаємодії виділеної

молекули/частинки тільки з молекулами за межами першої координаційної сфери.

Завершуючи цю частину, ми можемо резюмувати наступне: (i) взаємодія виключеного об'єму є короткосяжною частиною загальної парної енергії взаємодії та включає в себе повне відштовхування та лише короткосяжну частину повної енергії притягання; (ii) короткосяжне притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  представляє енергію притягання між виділеною молекулою та кожною з молекул, які знаходяться на відстані в межах першої координаційної сфери; (iii) відповідно до визначення (3.4), короткосяжне притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  включає повну енергію взаємодії  $u(r)$  на відстанях мінімуму потенціалу,  $r = r_m \equiv \sigma$ , між двома молекулами, але загасає швидше, ніж повна енергія притягання  $u_{\text{attr}}(r)$  для відстаней  $r > r_m \equiv \sigma$ , і його радіус дії не перевищує радіус першої координаційної сфери молекул вихідної системи; (iv) короткосяжне притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  може бути змодельовано функцією Юкави (3.5); (v) діапазон близького притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  становить близько одного діаметра твердої серцевини  $\sigma$  і керується параметром загасання  $\kappa$ .

**Взаємодія виключеного об'єму для плину Ленарда-Джонса.** Розглянемо тепер систему, що складається з молекул/частинок, що взаємодіють через потенціал Ленарда-Джонса (LJ),

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right], \quad (3.7)$$

де  $\epsilon$  характеризує глибину потенціальної ями, а  $\sigma_{\text{LJ}}$  є параметр, який характеризує розмір молекули так, що на відстані  $r = \sigma_{\text{LJ}}$  енергія взаємодії дорівнює нулеві.

Основна відмінність плину LJ від випадку плину пружних сфер стосується відсутності в потенціалі LJ жорсткого твердосферного відштовхування. Тому можна було б думати, що обговорювати взаємодію виключеного об'єму у випадку плину LJ взагалі немає сенсу. Теорія Ван-дер-Ваальса і навіть більш складна теорія WCA не є достатньо переконливими аргументами для цього, оскільки жодна з них не застосовна до всього діапазону термодинамічних параметрів системи, таких як малі густини і низькі температури. Однак результати для LJ-подібної

моделі твердих сфер з притяганням Юкави [13], а також для моделі Сазерленда/Sutherland [14] переконують нас у тому, що обговорювати взаємодію виключеного об'єму у випадку плин Ленаарда-Джонса має сенс.

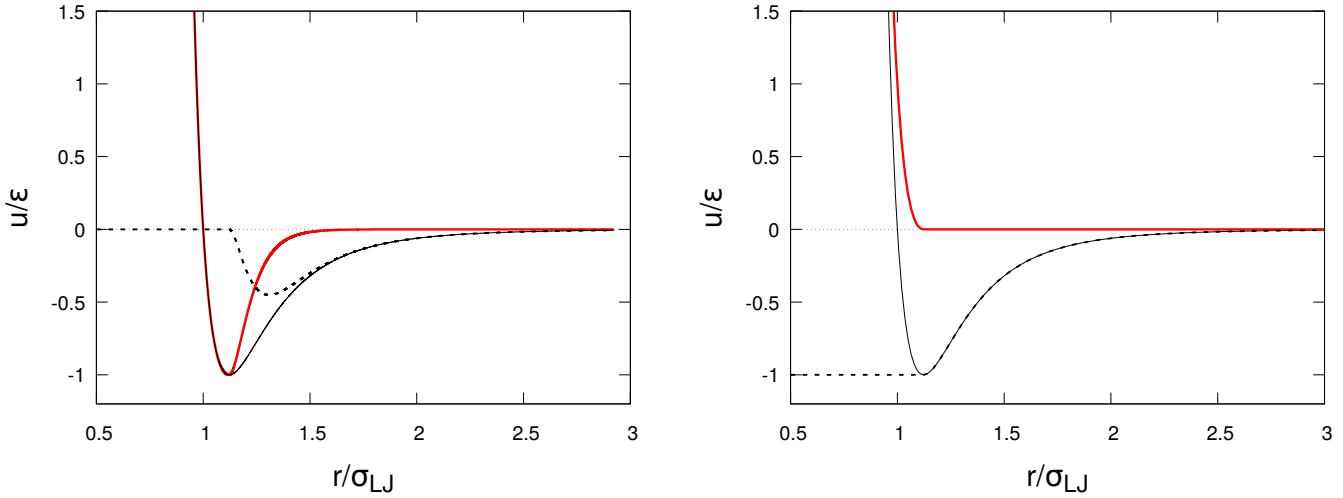


Рис. 3.2. Потенціал Ленаарда-Джонса  $u(r)$  (тонка суцільна чорна лінія) і два варіанти його розділення на базисну систему та збурення. Ліворуч: запропонований у нашому дослідженні – на короткосяжну взаємодію  $u_{\text{tot}}^{\text{sr}}(r)$  виключеного об'єму (товста суцільна червона лінія) і далекосяжне когезійне притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{lr}}(r)$  (тонка пунктирна лінія). Праворуч: класичний варіант розділення відповідно до Вікса, Чандлера і Андерсена (WCA) – на відштовхувальну взаємодію (товста суцільна червона лінія) і притягальну взаємодію (тонка пунктирна лінія).

Згідно з визначенням (3.4), взаємодія виключеного об'єму в будь-якій рідкій системі, включаючи плин LJ, складається з повної енергії відштовхування та енергії короткосяжного притягання, яка описується потенціальною функцією Юкави (3.5). Оскільки відштовхування  $u_{\text{rep}}(r)$  в рідині LJ

$$u_{\text{rep}}(r) = \begin{cases} u(r) + \epsilon, & r \leq r_m \\ 0, & r > r_m \end{cases}. \quad (3.8)$$

є м'яким, щоб зберегти функцію  $u^{\text{exv}}(r)$  неперервною, моделювання енергії короткосяжного притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  включає два доданки Юкави у формі,

$$u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r) = \epsilon \frac{r_m}{r} \left[ e^{-\alpha(r - r_m)} - 2e^{-\beta(r - r_m)} \right], \quad r > r_m.$$

Параметри загасання  $\alpha$  і  $\beta$  визначаються з двох умов: (1) похідна по відстані від функції  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  має дорівнювати нулю при  $r = r_m$  і (2) короткосяжне притягання  $u_{\text{attr}}^{\text{sr}}(r)$  має загасати таким чином, щоб на відстані  $r = r_c$ , пов'язаній з радіусом першої координаційної сфери, його енергія дорівнювала б  $\delta k_B T$ , де  $\delta$  – досить мала величина. Діючи таким чином, ми отримали наступні значення усіх необхідних параметрів:  $\alpha\sigma_{\text{LJ}} = 24,17$  і  $\beta\sigma_{\text{LJ}} = 11,63$ .

Рисунок 3.2 (ліворуч) показує загальну енергію взаємодії LJ  $u(r)$ , енергію взаємодії виключеного об'єму  $u^{\text{exv}}(r) \equiv u_{\text{tot}}^{\text{sr}}(r)$ , та когезивну енергію далекосяжної притягальної взаємодії  $u_{\text{attr}}^{\text{lr}}(r) \equiv u^{\text{coh}}(r)$ , усі згідно з їхніми визначеннями за рівнянням (3.7), Eq. (3.4) і (3.9) і Eq. (3.6), відповідно.

Варто зазначити, що описана схема розділення потенціалу LJ фактично являє собою новий спосіб розділення енергії парної взаємодії Ленарда-Джонса (3.7) на дві складові частини відповідно до рівняння (3.3). Запропонована схема принципово відрізняється від загальноприйнятої практики [19, 21, 86], яка передбачає, що енергія парної взаємодії  $u(r)$  розділяється на енергію короткосяжного відштовхування та енергію притягання,

$$u(r) = u_{\text{rep}}(r) + u_{\text{attr}}(r). \quad (3.9)$$

Щоб проілюструвати різницю, на рис. 3.2 (праворуч) показано як таке розділення виглядає відповідно до класичного підходу WCA [19] з енергією далекосяжного притягання  $u_{\text{attr}}(r) = u(r) - u_{\text{rep}}(r)$ .

### 3.2. Властивості базисної системи з короткосяжним притяганням отримані з комп'ютерного експерименту

Дослідження фазової рівноваги в LJ-подібній рідині з парною взаємодією  $u^{\text{exv}}(r)$  виконуються за допомогою методики  $NVT$  Gibbs ensemble (GE) Monte Carlo (MC). Як зазвичай, повна енергія  $U^{\text{exv}}$  системи під час моделювання вважається попарно адитивною. Щодо проблеми врахування далекосяжних хвостів

парної взаємодії, які, як відомо, має сильний вплив на фазову поведінку [88], то потенціал парної взаємодії  $u^{\text{exv}}(r)$  через його означення, Eq. (3.9), вже є короткосяжним, так що енергія парної взаємодії  $u^{\text{exv}}(r)$  є меншою за 0,01 є вже на відстані  $r_c = 1,55 \sigma$ . Незважаючи на це, під час моделювання він все ще був формально обрізаний на відстані  $r = 2 r_c$ .

Комп'ютерне моделювання фазової діаграми виконувалося в NVT-ансамблі Гіббса методом Монте-Карло. У рамках такого методу, процедура комп'ютерного моделювання включає дві NPT комірки, по відношенню до яких виконуються три кроки Монте-Карло. Перший - це класичний рух частинки у випадково вибраному напрямку і на випадкову величину  $\Delta r$  з імовірністю  $P_m$ :

$$P_m = \exp\left(\frac{\Delta U}{k_b T}\right) \quad (3.10)$$

де  $\Delta U$  це різниця енергій системи до і після руху вибраної частинки.

Другий крок Монте-Карло - це зміна об'єму комірок з ймовірністю:

$$P_{vol} = \left(\frac{V_1^{new}}{V_1^{old}}\right)^{n_1+1} \left(\frac{V - V_1^{new}}{V - V_1^{old}}\right)^{N-n_1+1} \exp\frac{\Delta U}{k_b T} \quad (3.11)$$

де  $V_1^{new}$  це об'єм комірки 1 після зміни,  $V_1^{old}$  це об'єм комірки 1 з останнього кроку Монте-Карло,  $V$  - це повний об'єм системи,  $n_1$  - число частинок в комірці 1,  $N$  загальне число частинок в системі і  $\Delta U$  це різниця енергії всієї всієї системи до і після зміни об'єму. Повний об'єм цих комірок має бути константою.

Останій крок - обмін частинками, коли випадково вибрана частинка з випадково вибраної комірки переходить в іншу комірку. Ймовірність такого переходу рівна:

$$P_{ex} = \frac{n_1(V - V_1)}{N - n_1 + 1} \exp\frac{\Delta U}{k_b T}. \quad (3.12)$$

Система, яку ми досліджували у компютерному експерименті складається з  $N = 1000$  частинок у початковій конфігурації, згенерованих в одній із комірок GEMC як *fcc* ґратка. Спочатку симуляційний цикл з  $10^6$  GEMC кроків був проведений для зрівноваження системи та інший цикл з  $10^6$  кроків використовувався для збору інформації, необхідної для обрахунку середніх значень. У

кожному циклі було виконано в середньому одну спробу переміщення кожної з частинок у системі,  $10^3$  спроби обміну частинками між комірками та одну спробу змінити об'єм комірок. Під час моделювання загальна кількість частинок  $N$  і загальний об'єм  $V$  системи залишалися постійними. Усі величини, що розраховуються під час моделювання, вимірюються в одиницях параметрів потенціалу LJ  $\sigma_{LJ}$  та  $\epsilon$ , і далі представлені у безрозмірній формі та позначені зірочкою. Отже,  $\rho^* = \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V$  – приведена чисельна густина системи,  $T^* = k_B T/\epsilon$  – приведена температура. Моделювання GEMC було виконано для набору з приблизно двадцяти температур, починаючи з найнижчої приведеної температури  $T^* = 0,55$ , яка є нижчою за температуру потрійної точки  $T_t^* = 0,692$  вихідної рідини LJ [89]. Результуючі густини рідкої та газової фаз, що співіснують, і хімічний потенціал у фазовій рівновазі, отримані під час моделювання, зібрані в таблиці 3.1. Для оцінки температури критичної точки  $T_c^*$  і густини критичної точки  $\rho_c^*$  LJ-подібної рідини з проміжного притягання ми підігнали субкритичні дані моделювання з Table 3.1 відповідно до закону прямолінійних діаметрів і закону масштабування для співіснуючих густин, використовуючи лише провідний член розкладання Вегнера [90, 91] у формі

$$\begin{aligned}\rho_V^* &= C_1 + C_2 t - B_0 t^\beta, \\ \rho_L^* &= C_1 + C_2 t + B_0 t^\beta,\end{aligned}\tag{3.13}$$

де  $t = (T_c^* - T^*)/T_c^*$ .

Спочатку ми отримуємо оцінки температури критичної точки  $T_c^*$  із співвідношення закону масштабування,

$$\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_V^*) = B_0 \left( \frac{B_1 - T^*}{B_1} \right)^\beta,\tag{3.14}$$

що, очевидно, не залежить від щільності критичної точки  $\rho_c^*$ , тоді як  $B_0$  і  $B_1 (= T_c^*)$  були використані як підігнані параметри. Повний набір підкритичних даних моделювання для співіснуючих густин  $\rho_L^*$  і  $\rho_V^*$  від Table 3.1 було успішно екстрапольовано до температури критичної точки за допомогою універсального

Табл. 3.1. Coexisting vapor  $\rho_V^* = \rho_V \sigma^3$  and liquid  $\rho_L^* = \rho_L \sigma^3$  densities and chemical potential  $\mu^* = \mu/k_B T$  for the Lennard-Jones-like fluid with an intermediate-range attraction at the set of subcritical temperatures  $T^* = T/k_B T$ .

$T^*$	$\rho_V^*$	$\rho_L^*$	$\mu^*$
0.550	0.620	0.044	-10.455
0.555	0.619	0.047	-10.352
0.560	0.609	0.053	-10.343
0.565	0.590	0.059	-10.283
0.570	0.580	0.065	-10.237
0.575	0.569	0.072	-10.183
0.580	0.552	0.081	-10.138
0.585	0.536	0.090	-10.098
0.590	0.522	0.101	-10.054
0.591	0.513	0.105	-10.041
0.593	0.507	0.109	-10.027
0.594	0.503	0.112	-10.021
0.595	0.496	0.116	-10.007
0.597	0.486	0.122	-9.985
0.598	0.483	0.126	-9.980
0.600	0.475	0.133	-9.969
0.602	0.456	0.150	-9.949
0.603	0.433	0.164	-9.945

значення критичного показника  $\beta = 0,325$ , відомого з теорії ренормгруп. Результуюче значення температури критичної точки LJ-подібної рідини з проміжним притяганням становить  $T_c^* = 0,612$ , що більш ніж удвічі нижче вихідної рідини LJ при  $1,312$  отримана з гістограми, що переважає моделювання МС [92] і лише трохи нижча від температури потрійної точки при  $0,692$  оригінальної рідини LJ [89].

Після цього температура критичної точки  $T_c^* = 0,612$  може бути використана в законі прямолінійних діаметрів,

$$\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_V^*) = C_1 + C_2 \left( \frac{T_c^* - T^*}{T_c^*} \right), \quad (3.15)$$

щоб отримати оцінку для густини критичної точки  $\rho_c^*$ , де коефіцієнти  $C_1 (= \rho_c^*)$ , та  $C_2$  є параметрами підлаштування. Отримане значення критичної густини становить  $\rho_c^* = 0,296$ , яке можна порівняти з густиною критичної точки  $0,316$  у випадку вихідної рідини Ленарда-Джонса [96].

Отримані вище параметри критичної точки разом із повним набором даних моделювання ГЕМС для співіснуючих густин із Table 3.1 показані на рис. 3.3. Крім того, на цьому малюнку представлено повну  $(\rho - T)$  проекцію фазової межі рідина-пар – тонка пунктирна крива, яка з'єднує всі дані моделювання МС; ця крива впливає з Eq. (3.13) з використанням коефіцієнтів, отриманих під час підгонки параметрів критичної точки. Не звертаючи уваги на температурну шкалу, але лише завдяки своїй формі, фазова діаграма базисної системи з м'яким відштовхуванням та короткосяжним притяганням виглядає досить типовою для співіснування рідини та пари у випадку простої рідини і, зокрема, у випадку вихідної рідини Ленарда-Джонса. Крім того, середні значення густини пари та густини рідини, отриманих на основі результатів комп'ютерного експерименту, добре лягають на пряму лінію (тонка пунктирна лінія на рис. 3.3), що свідчить, що закон прямолінійних діаметрів, Eq. (3.15), задовольняється досить добре, як і для всього сімейства простих рідин.

Для того, щоб детальніше оцінити кількісний зв'язок між фазовими діаграмами пара-рідина двох систем – вихідної рідини Ленарда-Джонса з далекосяжною



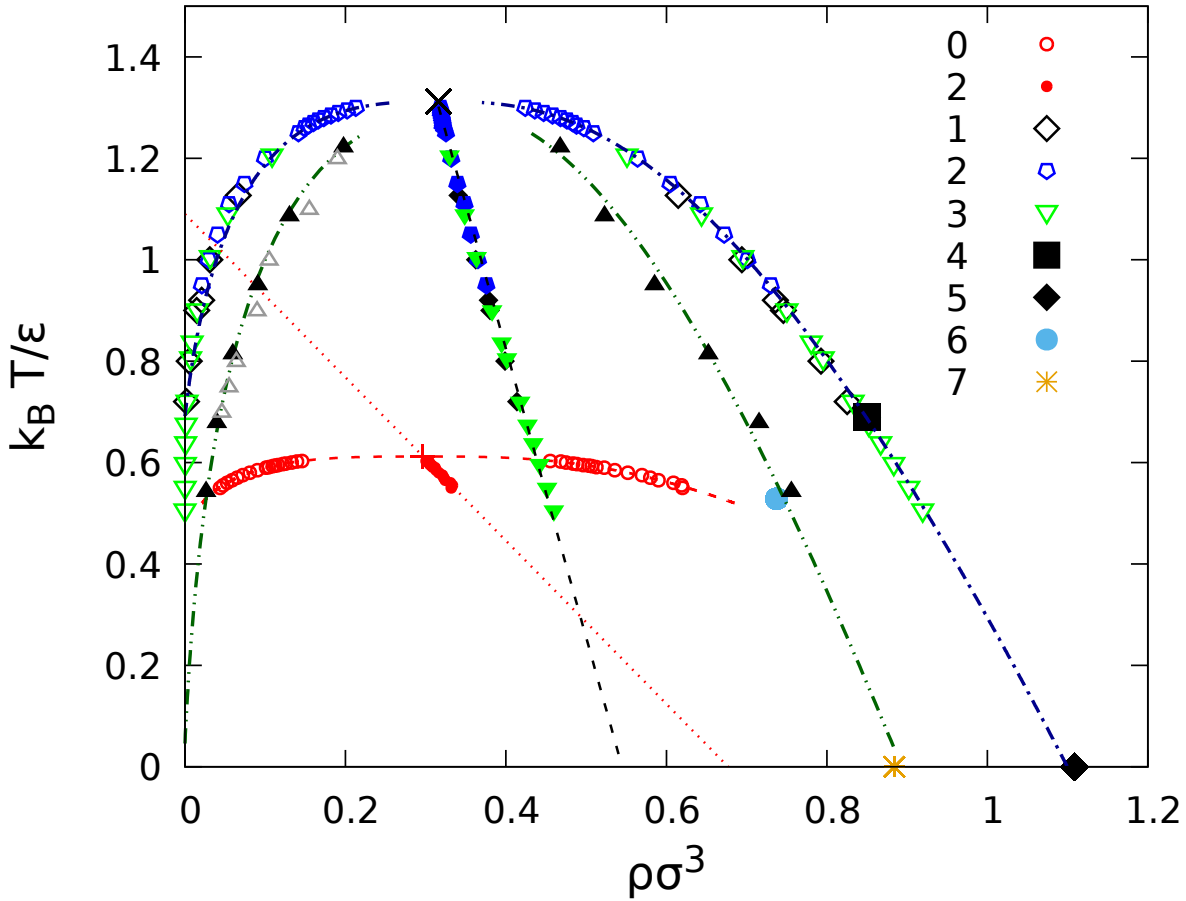


Рис. 3.3. Фазова діаграма пара-рідина LJ-подібної базисної системи з короткосяжним притяганням в межах FCS (червоні порожні кружечки) на масштабі фазової діаграми пара-рідина вихідної рідини LJ. Для порівняння ми показуємо діаграму вихідної рідини LJ, яка складається як з бінодальної, так і з спінодальної кривих, використовуючи дані комп'ютерного моделювання, взяті з літератури: 1 - [88], 2 - [92], 3 - [93], 4 - [89], 5 - гілки спінодалі пересиченої пари та перегрітої рідини [94], 6 - точка контакту метастабільного продовження лінії плавлення та рідкої спінодалі - критична кінцева точка [95], 7- густина перегрітої рідини в моделі LJ при абсолютному нулі температура відповідно до даних [93], 8 - густина рідини LJ при абсолютному нулі температури [93].

когезивною енергією притягання між частинками відповідно до виразу  $\sim -\epsilon/r^6$  та базисної системи з таким самим короткосяжним відштовхуванням але з короткосяжним притяганням в межах першої координаційної сфери (FCS), у наступних параграфах ми порівнюємо отримані нами результати для окремих властивостей з такими ж для оригінальної системи Ленарда-Джонса, уже відомі з літератури.

**Фазова діаграма пара-рідина.** На малюнку 3.3 представлено фазову діаграму пар-рідина LJ-подібної рідини з діапазоном притягання в межах FCS (з рис. 3.3) з використанням масштабу фазової діаграми пар-рідина вихідної рідини LJ. Остання фазова діаграма представлена на рис. 3.3 у широкому діапазоні температур, починаючи від температури критичної точки до потрійної точки і до абсолютного нуля [93]. Така розширена температурна шкала дозволяє візуалізувати розміщення стабільних термодинамічних станів LJ-подібної рідини відносно всього спектру термодинамічних станів вихідної LJ-рідина. У такому контексті, посилаючись на вихідну рідину LJ, окрім її критичного ( $T_c, \rho_c$ ) і потрійного ( $T_t, \rho_t$ ) точки, рис. 3.3 також представляє: (i) області стабільних і метастабільних термодинамічних станів на стороні пари та рідини, які розділені лініями рідини-парові фазові рівноваги – бінодалі [88, 92], включаючи їх метастабільні розширення нижче температури потрійної точки [93]; (ii) межі суттєвої нестійкості метастабільних фаз – спінодалі перегрітої рідини та перенасиченої пари [94]; (iii) точки дотику лінії плавлення та рідкої бінодалі – потрійна точка ( $T_t, \rho_t$ ) і метастабільне розширення плавлення лінія та рідка спінодаль – критична кінцева точка [93]. Усі дані для оригінальної рідини LJ взяті з літератури, як зазначено у тексті.

Найбільш вражаюча різниця між фазовими діаграмами пар-рідина двох рідин LJ через зменшення діапазону притягання між частинками стосується значного падіння величини температури критичної точки від  $T_c^* = 1,312$  (оригінальний LJ fluid [92]) до 0,612. Остання температура трохи нижча за температуру потрійної точки  $T_t^* = 0,692$  вихідної рідини LJ [89] — результат, який відповідає тому, що очікувалося відповідно до визначення діапазону тяжіння, запропонованого Теґеґе et al [43]. Такий факт уже означає, що температури, при яких LJ-подібна рідина з діапазоном притягання, що не перевищує FCS, може проявляти термодинамічну

нестабільність, потрапляють у температурний інтервал *ca.*  $T^* < 0.7$ , що відповідає метастабільному та по суті нестабільному станам вихідної рідини LJ. Крім того, вся фазова діаграма рідина-пар (бінодаль) LJ-подібної рідини лежить всередині, по суті, нестабільної (під спінодальними гілками) області вихідної LJ-рідини, лише наближаючись до критичної кінцевої точки ( $T^* = 0,529, \rho^* = 0,737$ ) лінії плавлення [95] (див. позначення б на рис. 3.3) вихідної рідини LJ.

**Другий та вищі віріальні коефіцієнти.** Найпростішою властивістю, яку можна порівняти з метою пояснення відмінностей між двома рідинними системами з різними взаємодіями пар, є другий віріальний коефіцієнт,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} \left[ e^{-u(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr. \quad (3.16)$$

З точки зору термодинаміки,  $B_2(T)$  — це віріальний коефіцієнт, який контролює відхилення від ідеального газу при збільшенні густини рідини. Це також важливо для виявлення природи (відштовхування проти тяжіння) міжмолекулярної взаємодії та розуміння її ролі в змінах температури.

Рисунок 3.4 показує результати для набору других віріальних коефіцієнтів, розрахованих для парних взаємодій, які важливі з точки зору цього дослідження, а саме:  $B_2(T)$  для вихідного потенціалу LJ, рівняння (3.7);  $B_2^{\text{WCA}}(T)$  для відштовхування м'яких сфер в рамках теорії WCA [97] та  $B_2^{\text{hs}}(T)$  для відштовхування твердих сфер;  $B_2^{\text{exv}}(T)$  для LJ-подібної взаємодії з короткосяжним радіусом притягання, який не перевищує радіуса першої координаційної сфери, Eq. (3.9).

Є лише одна кількісна характеристика другого віріального коефіцієнта, а саме температура Бойля  $T_{\text{Boyle}}$ , яка фіксує температуру, де інтеграл у рівнянні (3.16) дорівнює нулю, тобто  $B_2(T_{\text{Boyle}}) = 0$ . Для вихідного плинку LJ температури Бойля точно встановлена,  $T_{\text{Boyle}}^* = 3.41793$  у безрозмірних одиницях або  $T_{\text{Boyle}} = 410.151\text{K}$  у разі параметрів LJ для аргону. Варто зазначити, що жодна з повністю відштовхувальних парних взаємодій не призводить до другого віріального коефіцієнта,  $B_2^{\text{WCA}}(T)$  і  $B_2^{\text{hs}}$ , що демонструє наявність температури Бойля. Навпаки, на рис. 3.4 видно, що  $B_2^{\text{exv}}(T)$ , яка розрахована для LJ-подібного

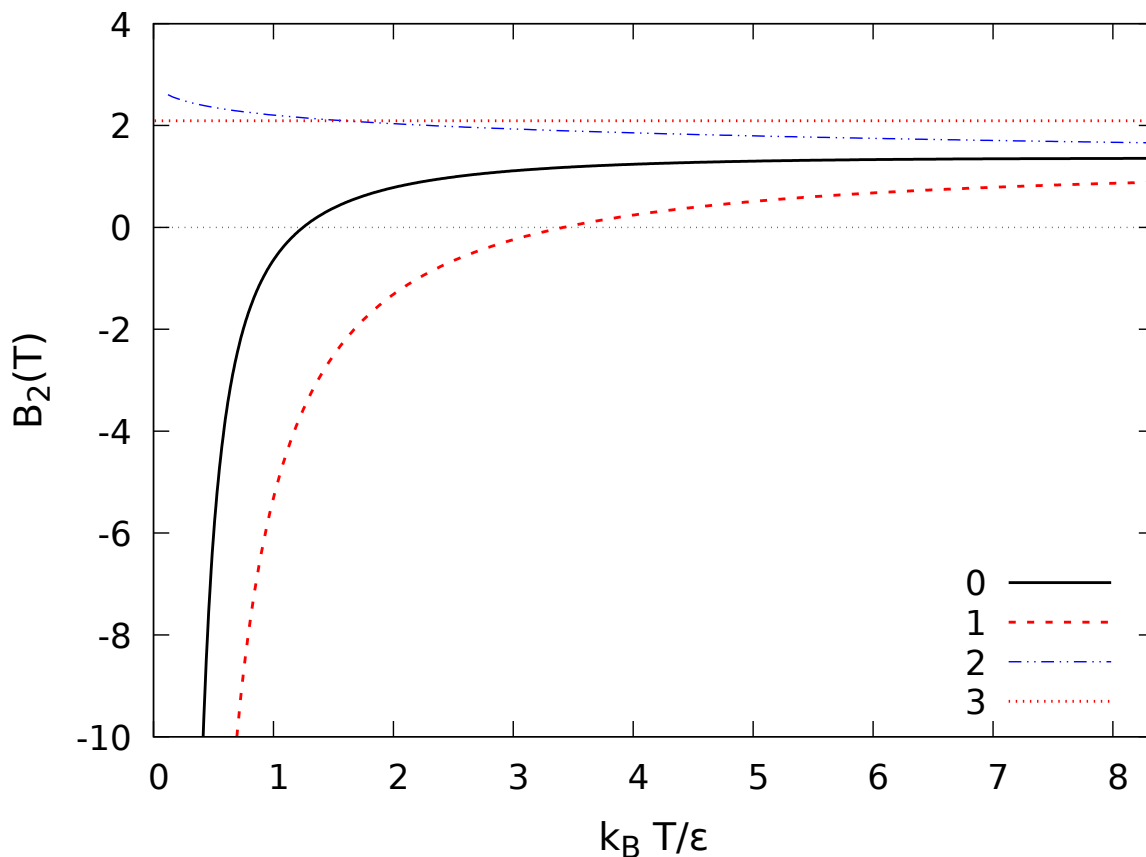


Рис. 3.4. Другий віріальний коефіцієнт  $B_2(T)$  для вихідного потенціалу LJ (пунктирна лінія) і для трьох різних варіантів парної взаємодії для базисної системи: відштовхування твердих сфер, запропоноване Ван-дер-Ваальсом (горизонтальна пунктирна лінія), м'яке відштовхування у схемі Вікса, Чендлера та Андерсена (штрихпунктирна лінія) та м'яке відштовхування з короткосяжним притяганням (3.9) (суцільна лінія). Горизонтальна пунктирна лінія на  $B_2 \sim 2.1$  відповідає другому віріальному коефіцієнту  $(2/3)\pi\sigma^3$  у випадку відштовхування твердих сфер.

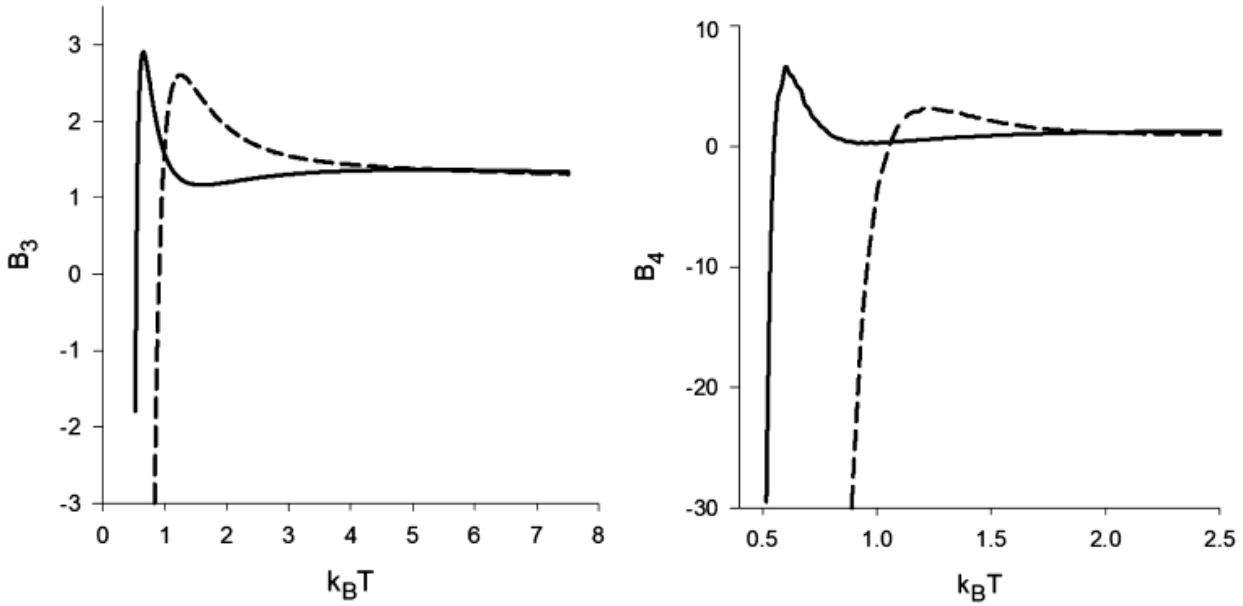


Рис. 3.5. Порівняння третього  $B_3$  та четвертого  $B_4$  віріальних коефіцієнтів базисної системи з короткосяжним притяганням (суцільна лінія) з відповідними віріальними коефіцієнтами плинну Ленарда-Джонса (пунктирна лінія).

потенціалу парної взаємодії з короткосяжним притяганням  $u^{\text{exv}}(r)$ , демонструє наявність температури Бойля,  $T_{\text{Boyle}} = 1.248$  (або ж 149.5К), і в більш загальному випадку,  $B_2^{\text{exv}}(T)$  має форму подібну до  $B_2(T)$  вихідного потенціалу LJ. Можливо, за збігом обставин отримана температура Бойля є близькою до температури критичної точки  $T_{\text{cp}} = 151\text{К}$  вихідного плинну Ленарда-Джонса.

На рисунку 3.5 приведено порівняння третього  $B_3$  та четвертого  $B_4$  віріальних коефіцієнтів базисної системи з короткосяжним притяганням з відповідними віріальними коефіцієнтами плинну Ленарда-Джонса. Видно, що всі три віріальні коефіцієнти базисної системи та відповідні віріальні коефіцієнти плинну Ленарда-Джонса є якісно однакові, що, очевидно, не відноситься до віріальних коефіцієнтів базисної системи тільки короткосяжним відштовхуванням. Кількісна різниця стосується положень максимумів 3-го і 4-го віріальних коефіцієнтів, які зміщені в бік нижчих температур для базисної системи.

**Радіальні функції розподілу.** Другою необхідною умовою застосовності теорії збурень є подібність локального впорядкування молекул базисної системи та вихідного плинну LJ. Тому на рисунках 3.6 і 3.7, ми порівнюємо парні радіальні

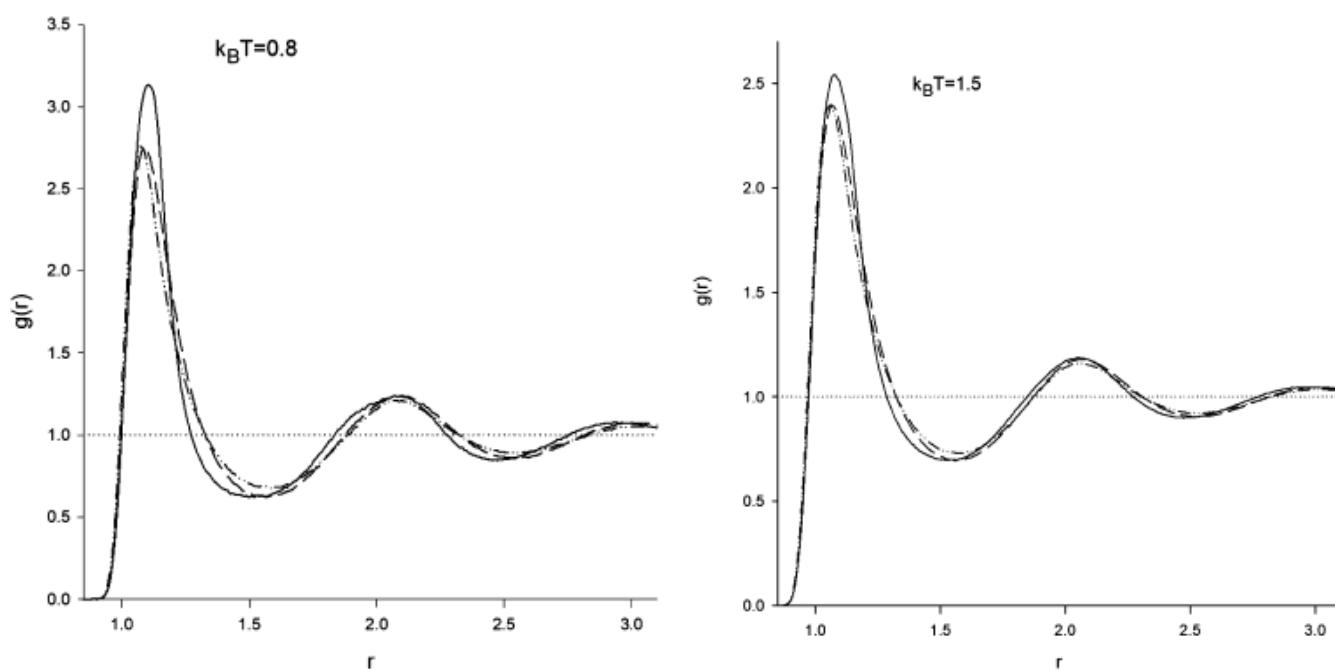


Рис. 3.6. Порівняння радіальних функцій розподілу вихідної рідини LJ (пунктирна лінія) з радіальними функціями розподілу базисної системи з короткосяжним притяганням (повна лінія) і базисної системи з чисто відштовхувальною взаємодією (штрих пунктирна лінія) при типовій густині рідини  $\rho = 0.8$  і для двох температур – нижче та вище критичної температури.

функції розподілу як при типовій густині рідкої фази  $\rho = 0.8$ , так і при нижчих густинах у газовій фазі при надкритичній для плинину LJ температурі,  $k_B T = 1.5$ . Стосовно густої рідкої фази результати відповідають очікуваній картині. А саме, з рисунків слідує, що радіальні функції розподілу у випадку всіх трьох розглянутих моделей дуже схожі. Єдина, але незначна різниця виявлена для висоти першого піку. Зовсім інший результат виникає в газоподібній фазі меншої густини. При цих густинах взаємодії відштовхування відіграють лише незначну роль, і, отже, у моделі тільки з відштовхуванням молекули стають практично випадково невпорядкованими. З іншого боку, структура рідини з відштовхуванням і короткосяжним притяганням не сильно відрізняється від структури плинину LJ, і висота першого піку свідчить про дуже добре встановлену першу координаційну сферу.

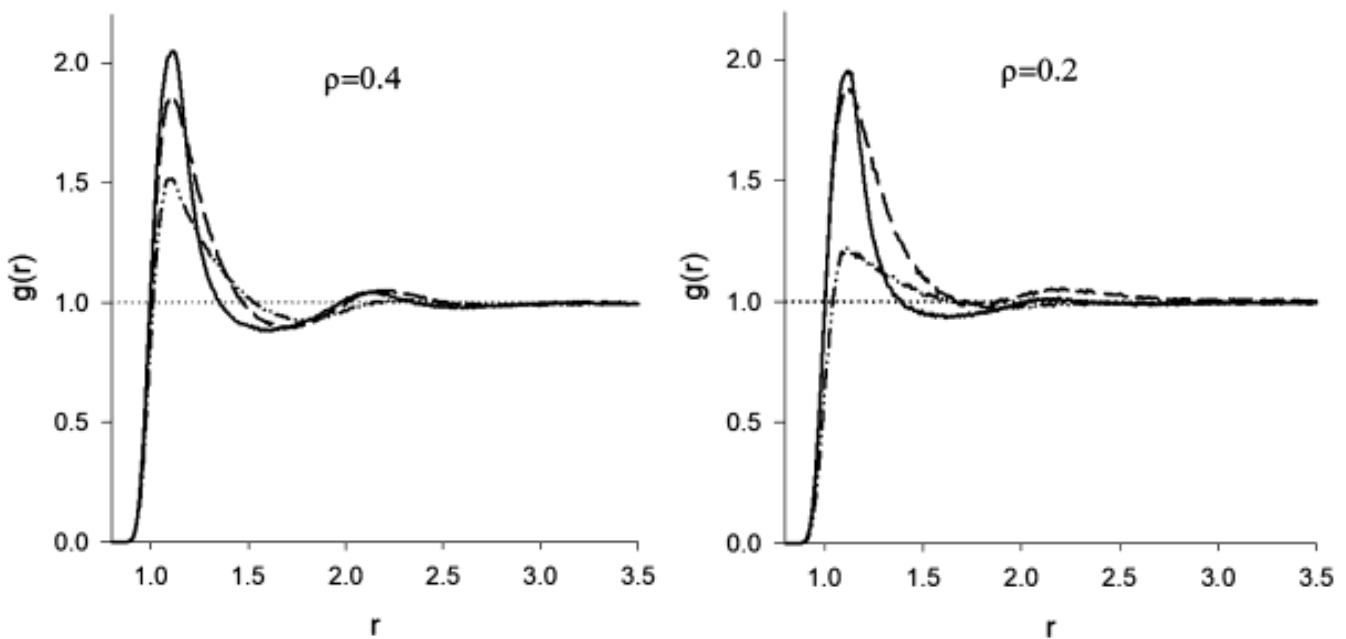


Рис. 3.7. Порівняння радіальних функцій розподілу плинину LJ (пунктирна лінія) з радіальними функціями розподілу базисної системи з короткосяжним притяганням (суцільна лінія) і базисної системи з чисто відштовхувальною взаємодією (штрих пунктирна лінія) при типовій густині рідини  $\rho = 0.8$  і для двох приведених температур – нижче ( $k_B T = 0.8$ ) та вище ( $k_B T = 1.5$ ) критичної температури плинину LJ.

**Рівняння стану.** Ще однією величиною для обговорення є рівняння стану  $p/k_B T$ . На рисунку 3.8 приведено результати отримані для плинину LJ (червона суцільна лінія) та базисної системи з короткосяжним притяганням (сіра пунктирна

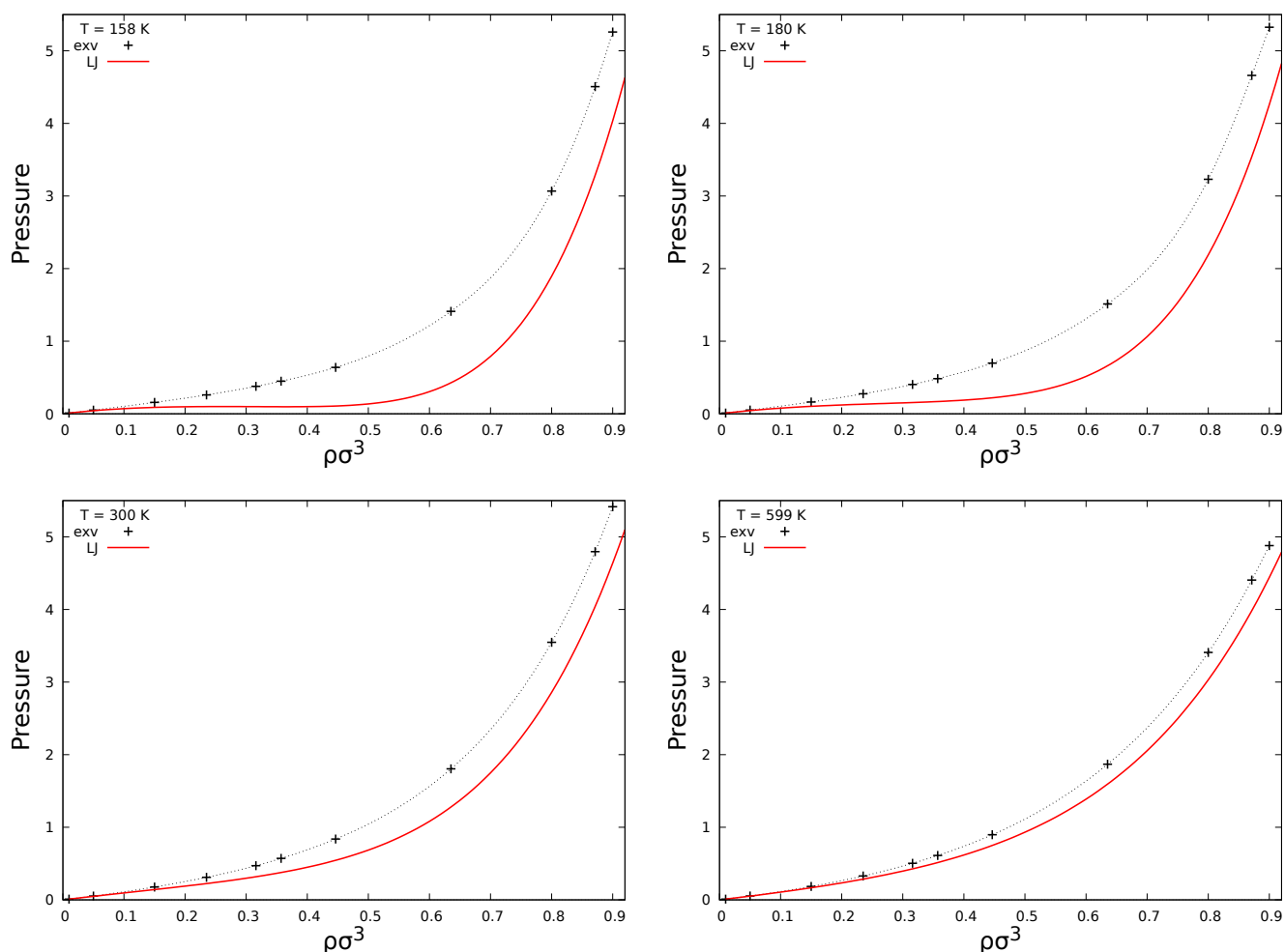


Рис. 3.8. Тиск  $p/kT$  плинну LJ (червона суцільна лінія) та базисної системи з короткосяжним притяганням (сіра пунктирна лінія з символами) як функція густини для чотирьох температур  $T = 158\text{K}$ ,  $180\text{K}$ ,  $300\text{K}$  та  $599\text{K}$ .

лінія з символами) як функції густини для чотирьох температур:  $T = 158\text{K}$ , яка є близькою до критичної температури плинну LJ, та ще трьох вищих температур,  $T = 180\text{K}$ ,  $300\text{K}$  та  $599\text{K}$ . В усіх випадках, базисна система з короткосяжним притяганням досить добре кількісно відтворює тиск при малих густинах  $\rho \approx 0.1$  і демонструє якісно правильну поведінку в решті діапазону густин. Очікувано, при проміжних і великих густинах узгодження між результатами двох систем покращується зі зростанням температури.



### 3.3. Про можливості теоретичного опису базисної системи з короткосяжним притяганням

У попередньому параграфі 3.2 для дослідження властивостей базисної системи м'яких сфер з короткосяжним притяганням ми використали методи комп'ютерного експерименту – Монте Карло та молекулярної динаміки. Проте, з метою практичного застосування базисної системи, бажано/необхідно мати її теоретичний опис, який був би зручним для використання, але з надійним теоретичним підґрунтям і достатньо точним у порівнянні з даними комп'ютерного експерименту. Широко використовувана базисна система пружних сфер є дуже хорошим взірцем в цьому плані, але, як вже відмічалось, є придатною в обмеженому діапазоні термодинамічних станів. На щастя, існує ще одна модельна система на основі пружних сфер, а саме система пружних сфер з притяганням у вигляді потенціалу Юкави (HSAY),

$$u_0^Y(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\frac{\epsilon\sigma}{r}e^{-z_0(r-\sigma)}, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (3.17)$$

де параметр  $z_0$  визначає радіус короткосяжного притягання. Така модельна система є достатньо добре досліджена як методами комп'ютерного експерименту, так і теоретично. Зокрема, для цієї моделі існують аналітичні розв'язки середньосферичного наближення (MSA) та спрощеного середньосферичного наближення (FMSA). Проте, особливої уваги заслуговує аналітична теорія для HSAY системи запропонована Дугом та Мієр-Тераном [98] з використанням розкладів по оберненій температурі, зроблених Гендерсоном та іншими [99]. Цим авторам вдалося отримати аналітичний вираз для вільної енергії такої системи у вигляді [98]

$$\frac{A^{\text{HSAY}}}{NkT} = \frac{A^{hs}}{NkT} - \frac{\alpha_0}{\Phi_0}\beta\epsilon - \frac{z^3}{6\eta} \left[ F(x) - F(y) - (x-y)\frac{dF(y)}{dy} \right] \quad (3.18)$$

де  $A^{hs}$  - вільна енергія системи пружних сфер,

$$\frac{A^{hs} - A^{id}}{NkT} = \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \quad (3.19)$$

Якщо є відома вільна енергія, то шляхом диференціювання отрмуються і інші термодинамічні характеристики системию. Зокрема, тиск,

$$\frac{p^{\text{HSAY}} - p^{hs}}{\rho kT} = -\eta \frac{\beta\epsilon}{\Phi_0} \left[ \frac{\partial\alpha_0}{\partial\eta} - \frac{\alpha_0}{\Phi_0} \frac{\partial\Phi_0}{\partial\eta} \right] + \frac{z^3}{6\eta} \left[ F(x) - F(y) - (x-y) \frac{dF(y)}{dy} \right] - \frac{z^3}{6} \left\{ \frac{\partial x}{\partial\eta} \left[ \frac{dF(x)}{dx} - \frac{dF(y)}{dy} \right] - \frac{\partial y}{\partial\eta} (x-y) \frac{d^2F(y)}{dy^2} \right\} \quad (3.20)$$

та внутрішня енергія,

$$\frac{U^{\text{HSAY}} - U^{id}}{NkT} = -\frac{\alpha_0}{\Phi_0} \beta\epsilon - \frac{z^3}{6\eta} \left[ x \left( \frac{dF(x)}{dx} - \frac{dF(y)}{dy} \right) - y(x-y) \frac{d^2F(y)}{dy^2} \right] \quad (3.21)$$

де  $p^{hs}$  - тиск системи твердих сфер

$$\frac{p^{hs}}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (3.22)$$

а  $U^{id}/NkT = 3/2$ .

Більше деталей теоретичного опису базисної системи з короткосяжним притяганням на основі аналітичних рівнянь для системи пружних сфер з притяганням Юкави приведено у додатку С.

На рисунку 3.9 приведено другі віріальні коефіцієнти  $B_2^{\text{exv}}$  базисної системи з короткосяжним притяганням та  $B_2^{\text{HSAY}}$  системи пружних сфер з притяганням Юкави, параметр загасання  $z_0\sigma = 3.6$  у якому вибраний з умови рівності температури Бойля для обох віріальних коефіцієнтів.

На рисунку 3.10 приведено результати для тиску  $p^{\text{HSAY}}/kT$  базисної системи з короткосяжним притяганням за даними MD комп'ютерного експерименту та для тиску  $p^{\text{HSAY}}/kT$  системи твердих сфер з притяганням Юкави розрахованих з рівняння (3.20).

### 3.4. Висновки

Отримані висновки можна сформулювати у наступному вигляді:

- Запропоновано функціональну форму парного потенціалу (математичну модель) базисної системи з короткосяжним притяганням для подальшого її

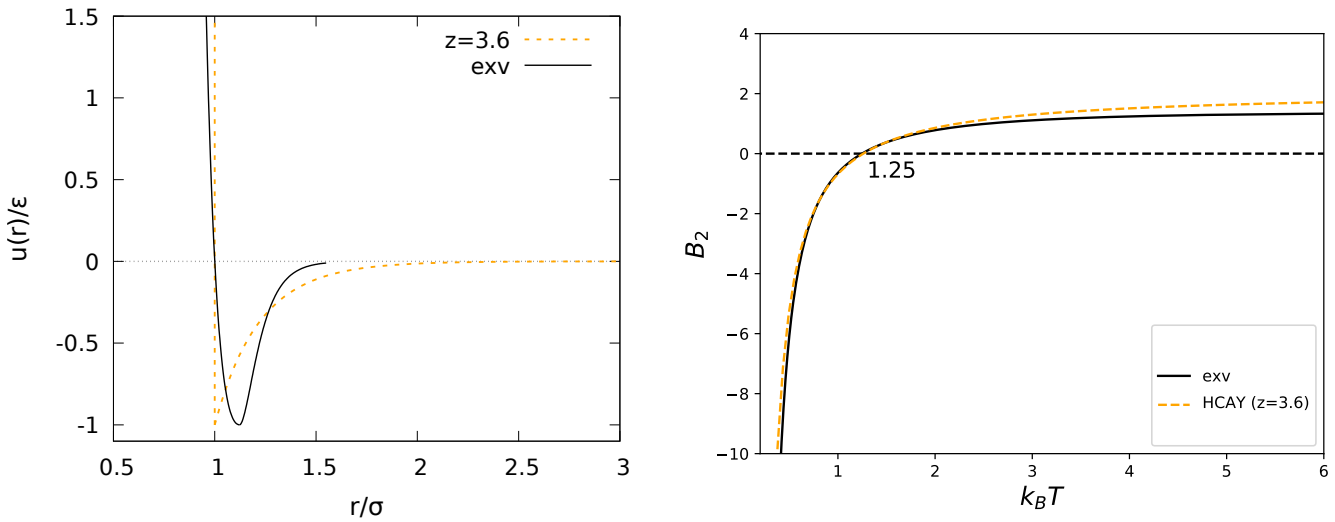


Рис. 3.9. Другий віріальний коефіцієнт  $B_2^{\text{exv}}$  базисної системи з короткосяжним притяганням та другий віріальний коефіцієнт  $B_2^{\text{HSAI}}$  системи пружних сфер з притяганням Юкави, параметр загасання  $z_0\sigma = 3.6$  якого вибраний з умови рівності температури Бойля для обох віріальних коефіцієнтів.

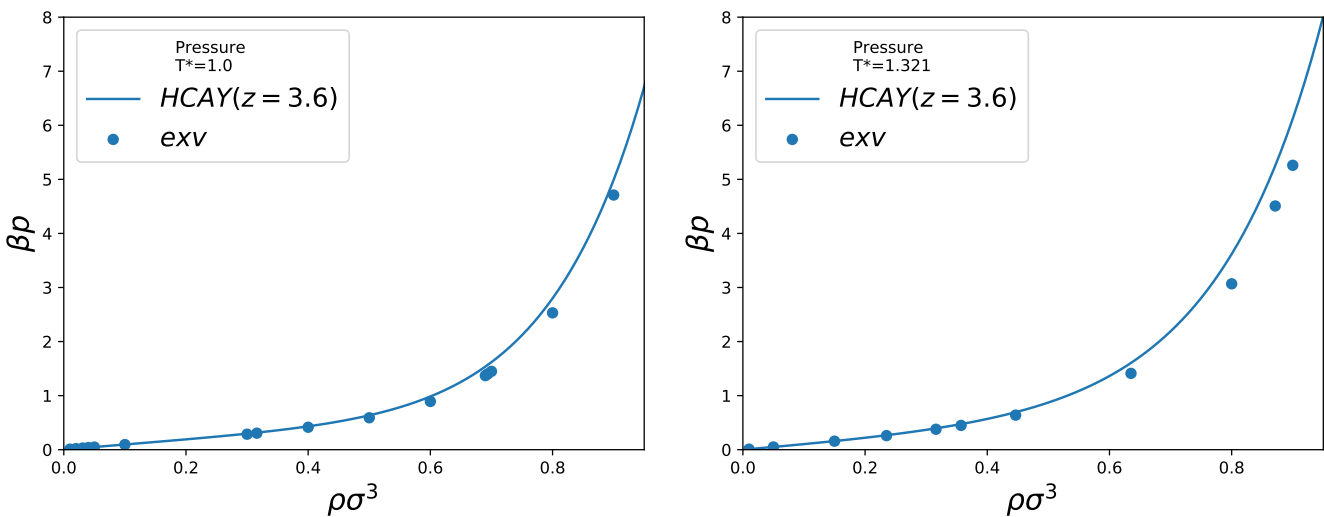


Рис. 3.10. Тиск  $p^{\text{HSAI}}/kT$  базисної системи з короткосяжним притяганням за даними МД комп'ютерного експерименту та для тиску  $p^{\text{HSAI}}/kT$  системи твердих сфер з притяганням Юкави розрахованих з рівняння (3.20).

використання в різних методах теорії рідин і, зокрема, в теорії збурень. В основі такої базисної системи є WCA-подібне Леннарда-Джонсівське короткосяжне відштовхування, яке на умовах неперервності доповнено швидко згасаючим короткосяжним притяганням у вигляді суми двох юкавівських експонент. У якості критерію короткосяжності використано радіус першої координаційної сфери, значення якого отримано/оцінено з положення першого мінімуму радіальної функції розподілу плинину Леннарда-Джонса у типовій рідкій фазі.

- Базисна система з короткосяжним притяганням досліджена на предмет існування фазового переходу газ-рідина методом Монте Карло з використанням ансамблю Гіббса. Отримане значення 0.55 безрозмірної критичної температури базисної системи знаходиться нижче від безрозмірної трикритичної температури 0.661 плинину Леннарда-Джонса, що є важливою необхідною передумовою до базисної системи класу простих плиннів в цілому.
- Показано, що радіальна функція розподілу базисної системи з короткосяжним притяганням найкраще з усіх інших моделей базисної системи відтворює першу координаційну сферу плинину Леннарда-Джонса в широкому діапазоні термодинамічних станів, включно з діапазоном малих густин та низьких температур, що є ще одним важливим критерієм/вимога до базисної системи.
- Розраховано три перших віріальних коефіцієнти базисної системи з короткосяжним притяганням і показано їх якісну подібність до відповідних віріальних коефіцієнтів вихідного плинину Леннарда-Джонса.
- З метою оцінки величини гіпотетичної поправки при використанні пропонуваної базисної системи з короткосяжним притяганням у методах термодинамічної теорії збурень, методом молекулярної динаміки проведено розрахунки окремих термодинамічних величин/характеристик як базисної системи з короткосяжним притяганням, так і плинину Леннарда-Джонса. Порівняння отриманих результатів для фактора стисливості,  $pV/NkT$ , ілю-

струє, що включення до базисної системи взаємодій в діапазоні сяжності першої координаційної сфери, дозволяє отримати результат достатньо наближений до його значення для вихідного плинун Леннарда-Джонса. Є всі підстави вважати, що різниця між цими результатами є внеском від притягальних/когкзивних взаємодій.

- Виходячи з умови рівності температур Бойля, сформульовано критерій для співставлення системи твердих сфер з притяганням Юкави у відповідність запропонованій базисній системі 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 результатами для системи твердих сфер з притяганням Юкави. Порівняння результатів аналітичного рівняння стану отриманого на основі обернено-температурних розвинень середньо-сферичної (MSA) вільної енергії з даними комп'ютерного експерименту методом молекулярної динаміки демонструє добре узгодження отриманих результатів для тиску у випадку двох приведених температур 1.3 та 1.5, які є відповідно, в околі та вище критичної температури плинун Леннарда-Джонса.

## ВИСНОВКИ

Вибір системи відліку в теорії збурень рідин є вирішальним кроком. Необхідною умовою застосовності теорії є те, що система відліку відтворює структуру розглянутої рідини. Ранні результати моделювання показали, що ця умова задовольняється для неасоційованих густих рідин базисними модельними системами з чисто відштовхувальними взаємодіями. Це означає, для прикладу, що у якості базисної системи могли б використовуватися системи на основі пружних сфер. Перевагою використання цих моделей є їхня простота в теоретичному описі та доступність вже існуючих теоретичних результатів. Ця концепція дозволила поставити відоме рівняння Ван-дер-Ваальса на міцну теоретичну основу та започаткувала розробку цілого класу молекулярних рівнянь стану на основі рівняння Ван-дер-Ваальса. Однак варто також нагадати, що наведена вище аргументація є справедливою лише для густих рідин, тобто рідкої фази, але не для газової фази малої густини і, як наслідок, не є придатною для опису фазової рівноваги. Крім того, з іншого боку, серйозним недоліком цього вибору є й те, що термодинамічна поведінка систем пружних сфер є далекою від поведінки реальних рідин.

Однією з можливостей усунути, принаймні частково, вищезазначені недоліки є включення певним чином також притягальних взаємодій у базисну систему, яка могла б розширити теорію збурень до надкритичної області, див. [13, 14]. Таким чином, ми побудували короткосяжний потенціал на основі потенціалу LJ з притягальною частиною, що працює в межах, приблизно, першої координаційної сфери. Проведене моделювання підтвердило очікування: модель дійсно відтворює структуру не тільки щільної рідкої фази, а й надкритичної газоподібної фази. Її термодинамічні властивості також, очевидно, ближчі до властивостей повної рідини LJ. Це означає, що теорія, заснована на такій базисній системі, буде про-

стішою, тобто доданок-поправка буде мати просту форму, а саме таке рівняння буде працювати добре в більш широкому діапазоні термодинамічних станів.

На основі виконаних досліджень можна сформулювати наступні висновки.

1. Виявлено існування піків на кривих спектральних функцій поперечного потоку, що свідчить про існування негідродинамічних зсувних хвиль в системах твердих сфер та виникнення короткохвильових поперечних колективних збуджень. Дуже специфічною особливістю твердосферних плинів є зростання співвідношення питомих теплоємностей  $\gamma = C_p/C_v$  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  $\gamma$ , що зменшується зі збільшенням густини системи.
2. Для всіх значень густин отримано дисперсію поздовжніх колективних збуджень без типової для густих систем з м'яким відштовхуванням, «позитивної звукової дисперсії». Навпаки, у твердих сферах спостерігається негативне відхилення від лінійного гідродинамічного закону дисперсії зі збільшенням хвильового числа, що можна пояснити сильним внеском теплових флуктуацій.
3. Запропоновано функціональну форму парного потенціалу (математичну модель) базисної системи з короткосяжним притяганням для подальшого її використання в різних методах теорії рідин і, зокрема, в теорії збурень. В основі такої базисної системи є WCA-подібне Леннард-Джонсівське короткосяжне відштовхування, яке на умовах неперервності доповнено швидко згасаючим короткосяжним притяганням у вигляді суми двох юкавівських експонент. У якості критерію короткосяжності використано радіус першої координаційної сфери, значення якого отримано/оцінено з положення першого мінімуму радіальної функції розподілу плинину Леннарда-Джонса у типовій рідкій фазі.

4. Базисна систем з короткосяжним притяганням досліджена на предмет існування фазового переходу газ-рідина. Отримане значення критичної температури базисної системи знаходиться нижче від трикритичної температури плинну Леннарда-Джонса, що є важливою необхідною передумовою до базисної системи класу простих плиннів в цілому. Показано, що радіальна функція розподілу базисної системи з короткосяжним притяганням найкраще з усіх інших моделей базисної системи відтворює першу координаційну сферу плинну Леннарда-Джонса в широкому діапазоні термодинамічних станів, включно з діапазоном малих густин та низьких температур, що є ще одним важливим критерієм/вимога до базисної системи. Розраховано три перших віріальних коефіцієнти базисної системи з короткосяжним притяганням і показано їх якісну подібність до відповідних віріальних коефіцієнтів вихідного плинну Леннарда-Джонса.
5. Виходячи з умови рівності температур Бойля, сформульовано критерій для співставлення системи твердих сфер з притяганням Юкави у відповідність запропонованій базисній системі 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 результатами для системи твердих сфер з притяганням Юкави.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hansen Jean-Pierre M. I. R. Theory of simple liquids. London Academic Press, 1986.
2. van Westen T., Gross J. Double-Hard-Sphere perturbation theory: a perturbation theory that is less dependent on the value of the hard-sphere diameter // *Molecular Physics*. 2022. Vol. 120, no. 10. P. e2059410. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2059410>.
3. Alsaifi N. M., Elliott J. R. Avoiding Artifacts in Noncubic Equations of State // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. Vol. 61, no. 42. P. 15661–15677. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01923>.
4. Akhouri B. P., Solana J. R. On the choice of the effective diameter in the high-temperature expansion for the Lennard–Jones fluid // *Molecular Physics*. 2022. Vol. 120, no. 7. P. e2028918. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2028918>.
5. Akhouri B., Solana J. Thermodynamic properties of Ar, Kr and Xe from a Monte Carlo-based perturbation theory with an effective two-body Lennard–Jones potential // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2022. Vol. 608. P. 128280. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037843712200838X>.
6. van Westen T., Gross J. Accurate thermodynamics of simple fluids and chain fluids based on first-order perturbation theory and second virial coefficients: uv-theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. 12. Vol. 155, no. 24. P. 244501. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0073572/14840506/244501\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0073572/14840506/244501_1_online.pdf).
7. van Westen T., Gross J. Accurate first-order perturbation theory for

- fluids: uf-theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. 01. Vol. 154, no. 4. P. 041102. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0031545/13941983/041102\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0031545/13941983/041102_1_online.pdf).
8. Akhouri B., Solana J. Thermodynamic properties of hard-core attractive Yukawa fluids: Single-component monomers, binary mixtures and chains // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 338. P. 116493. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732221012174>.
  9. Alsaifi N. M. Simulation-based equations of state for the Lennard-Jones fluid: Apparent success and hidden failure // *AIChE Journal*. 2020. Vol. 66, no. 7. P. e16244. <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.16244>.
  10. Stephan S., Staubach J., Hasse H. Review and comparison of equations of state for the Lennard-Jones fluid // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. Vol. 523. P. 112772. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381220303204>.
  11. Ploetz E., Smith P. E. Gas or Liquid? The Supercritical Behavior of Pure Fluids // *J. Phys. Chem. B*. 2019. Aug. Vol. 123, no. 30. P. 6554–6563. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04058>.
  12. van Westen T., Gross J. A critical evaluation of perturbation theories by Monte Carlo simulation of the first four perturbation terms in a Helmholtz energy expansion for the Lennard-Jones fluid // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. 07. Vol. 147, no. 1. P. 014503. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.4991008/15533358/014503\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.4991008/15533358/014503_1_online.pdf).
  13. On the role of the reference system in perturbation theory: An augmented van der Waals theory of simple fluids / Melnyk R., Nezbeda I., Henderson D., and Trokhymchuk A. // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. May. Vol. 279, no. 1. P. 1–10.
  14. Melnyk R., Nezbeda I., Trokhymchuk A. Vapour/liquid coexistence in long-range Yukawa fluids determined by means of an augmented van der Waals approach // *Molecular Physics*. 2011. Jan. Vol. 109, no. 1. P. 113–121.

15. Non-hydrodynamic transverse collective excitations in hard-sphere fluids / Bryk T., Huerta A., Hordiichuk V., and Trokhymchuk A. D. // *J. Chem. Phys.* 2017. Aug. Vol. 147, no. 6. P. 064509. Access mode: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2017JChPh.147f4509B>.
16. Structure and thermodynamics of a short-range Lennard-Jones fluid reference / Hordiichuk V., Škvára J., Trokhymchuk A., and Nezbeda I. // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 386. P. 122483. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223012874>.
17. van der Waals J. D. Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand : Ph. D. thesis ; Hoogeschool Leiden. 1873.
18. Barker J. A., Henderson D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 1967. 05. Vol. 47, no. 11. P. 4714–4721. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/47/11/4714/11085214/4714\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/47/11/4714/11085214/4714_1_online.pdf).
19. Weeks J., Chandler D., Andersen H. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. June. Vol. 54, no. 12. P. 5237–5247.
20. Maguire J. F., Woodcock L. V. Hypotheses in phase transition theories: “What is ‘liquid’?” // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 373. P. 121199. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223000028>.
21. Zwanzig R. W. High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases // *The Journal of Chemical Physics*. 2004(1954). 12. Vol. 22, no. 8. P. 1420–1426. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/22/8/1420/11062308/1420\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/22/8/1420/11062308/1420_1_online.pdf).
22. Ailawadi N. Equilibrium theories of simple liquids // *Physics Reports*. 1980. Vol. 57, no. 4. P. 241–306. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157380900630>.
23. Barker J. A., Henderson D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential // *J. Chem. Phys.* 1967.

05. Vol. 47, no. 8. P. 2856–2861. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/47/8/2856/11340039/2856\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/47/8/2856/11340039/2856_1_online.pdf).
24. Lago S. Alternative choices of reference potentials in thermodynamic perturbation theories // *The Journal of Chemical Physics*. 1985. 09. Vol. 83, no. 5. P. 2405–2410. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/83/5/2405/13480882/2405\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/83/5/2405/13480882/2405_1_online.pdf).
25. Paricaud P. A general perturbation approach for equation of state development: Applications to simple fluids, ab initio potentials, and fullerenes // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. 04. Vol. 124, no. 15. P. 154505. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.2181979/15382948/154505\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.2181979/15382948/154505_1_online.pdf).
26. Ben-Amotz D., Stell G. Reformulation of Weeks-Chandler-Andersen Perturbation Theory Directly in Terms of a Hard-Sphere Reference System // *J. Phys. Chem. B*. 2004. May. Vol. 108, no. 21. P. 6877–6882. Access mode: <https://doi.org/10.1021/jp037810s>.
27. Andersen H. C., Weeks J. D., Chandler D. Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces // *Phys. Rev. A*. 1971. Oct. Vol. 4. P. 1597–1607. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.4.1597>.
28. Verlet L., Weis J. Equilibrium Theory of Simple Liquids // *Phys. Rev. A*. 1972. Feb. Vol. 5. P. 939–952. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.5.939>.
29. Mulero A., Galán C., Cuadros F. Application of hard sphere equations of state to the Weeks–Chandler–Andersen reference system // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. 09. Vol. 111, no. 9. P. 4186–4190. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/111/9/4186/10805035/4186\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/111/9/4186/10805035/4186_1_online.pdf).
30. Lado F. Choosing the reference system for liquid state perturbation theory // *Molecular Physics*. 1984. Vol. 52, no. 4. P. 871–876. <https://doi.org/10.1080/00268978400101621>.

31. Ree F. H. Equilibrium properties of highdensity fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 1976. 08. Vol. 64, no. 11. P. 4601. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/64/11/4601/11290893/4601\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/64/11/4601/11290893/4601_1_online.pdf).
32. A perturbation theory of classical equilibrium fluids / Kang H. S., Lee C. S., Ree T., and Ree F. H. // *The Journal of Chemical Physics*. 1985. 01. Vol. 82, no. 1. P. 414–423. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/82/1/414/10976902/414\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/82/1/414/10976902/414_1_online.pdf).
33. Mansoori G. A., Canfield F. B. Variational Approach to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. I // *The Journal of Chemical Physics*. 1969. 09. Vol. 51, no. 11. P. 4958–4967. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/51/11/4958/11214206/4958\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/51/11/4958/11214206/4958_1_online.pdf).
34. Mansoori G. A., Canfield F. B. Inequalities for the Helmholtz Free Energy // *The Journal of Chemical Physics*. 1970. 09. Vol. 53, no. 4. P. 1618–1619. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/53/4/1618/10980863/1618\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/53/4/1618/10980863/1618_1_online.pdf).
35. Mon K. K. Hard sphere perturbation theory of dense fluids with singular perturbation // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. 02. Vol. 112, no. 7. P. 3245–3247. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/112/7/3245/10820297/3245\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/112/7/3245/10820297/3245_1_online.pdf).
36. Mon K. K. Application of hard sphere perturbation theory for thermodynamics of model liquid metals // *Phys. Rev. E*. 2001. May. Vol. 63. P. 061203. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.63.061203>.
37. Mon K. K. Hard sphere perturbation theory for thermodynamics of soft-sphere model liquid // *The Journal of Chemical Physics*. 2001. 09. Vol. 115, no. 10. P. 4766–4769. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/115/10/4766/10834610/4766\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/115/10/4766/10834610/4766_1_online.pdf).
38. Mon K. K. Lower free energy bound for hard-sphere perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. 05. Vol.

- 116, no. 21. P. 9392–9394. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/116/21/9392/10839916/9392\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/116/21/9392/10839916/9392_1_online.pdf).
39. Ross M., DeWitt H. E., Hubbard W. B. Monte Carlo and perturbation-theory calculations for liquid metals // *Phys. Rev. A*. 1981. Aug. Vol. 24. P. 1016–1020. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.1016>.
40. Hasegawa M. Kondo L. W. M. Y. W. H. / ed. by S. I. North-Holland: Amsterdam, 1990. P. 401.
41. Nezbeda I., Melnyk R., Trokhymchuk A. A new concept for augmented van der Waals equations of state // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010. Dec. Vol. 55, no. 2. P. 448–454.
42. Hagen M. H. J., Frenkel D. Determination of phase diagrams for the hard-core attractive Yukawa system // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Sep. Vol. 101, no. 5. P. 4093–4097.
43. Phase diagrams of "simple" fluids with extreme pair potentials / Tejero C. F., Daanoun A., Lekkerkerker H. N. W., and Baus M. // *Physical Review Letters*. 1994. Aug. Vol. 73, no. 5. P. 752–755. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.73.752>.
44. Alley W. E., Alder B. J. Generalized transport coefficients for hard spheres // *Phys. Rev. A*. 1983. Jun. Vol. 27. P. 3158–3173. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.27.3158>.
45. Alley W. E., Alder B. J., Yip S. The neutron scattering function for hard spheres // *Phys. Rev. A*. 1983. Jun. Vol. 27. P. 3174–3186. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.27.3174>.
46. E. L. Dynamics of a classical hard-sphere gas I. Formal theory // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1982. may. Vol. 15, no. 13. P. 2801. Access mode: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/15/13/011>.
47. Kamgar-Parsi B., Cohen E. G. D., de Schepper I. M. Dynamical processes in hard-sphere fluids // *Phys. Rev. A*. 1987. Jun. Vol. 35. P. 4781–4795. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.35.4781>.



48. Hydrodynamic time correlation functions for a Lennard-Jones fluid / de Schep-  
per I. M., Cohen E. G. D., Bruin C., van Rijs J. C., Montfrooij W., and  
de Graaf L. A. // *Phys. Rev. A*. 1988. Jul. Vol. 38. P. 271–287. Access mode:  
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.271>.
49. Mryglod I.M. O. I., M.V. T. Generalized collective modes for the Lennard-  
Jones fluid // *Molecular Physics*. 1995. Vol. 84, no. 2. P. 235–259.  
<https://doi.org/10.1080/00268979500100181>.
50. Bryk T., Mryglod I., Kahl G. Generalized collective modes in a binary  $He_{0.65} -$   
 $Ne_{0.35}$  mixture // *Phys. Rev. E*. 1997. Sep. Vol. 56. P. 2903–2915. Access  
mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.56.2903>.
51. Bryk T., Mryglod I. Collective dynamics in liquid lead: Generalized propagat-  
ing excitations // *Phys. Rev. E*. 2001. Apr. Vol. 63. P. 051202. Access mode:  
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.63.051202>.
52. T. B. Non-hydrodynamic collective modes in liquid metals and alloys // *The*  
*European Physical Journal Special Topics*. 2011. Vol. 196, no. 1. P. 65–83.  
Access mode: <https://doi.org/10.1140/epjst/e2011-01419-x>.
53. Akcasu A. Z., Daniels E. Fluctuation Analysis in Simple Fluids // *Phys. Rev.*  
*A*. 1970. Sep. Vol. 2. P. 962–975. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.2.962>.
54. Copley J. R. D., Lovesey S. W. The dynamic properties of monatomic liquids //  
*Reports on Progress in Physics*. 1975. apr. Vol. 38, no. 4. P. 461. Access mode:  
<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/38/4/001>.
55. Collective excitations in supercritical fluids: Analytical and molecular dynam-  
ics study of positive and negative dispersion / Bryk T., Mryglod I., Scopigno T.,  
Ruocco G., Gorelli F., and Santoro M. // *The Journal of Chemical Physics*.  
2010. 07. Vol. 133, no. 2. P. 024502. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3442412/13558824/024502\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3442412/13558824/024502_1_online.pdf).
56. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour  
in supercritical fluids / Simeoni G. G., Bryk T., Gorelli F. A., Krisch M.,  
Ruocco G., Santoro M., and Scopigno T. // *Nature Physics*. 2010. Vol. 6,

- no. 7. P. 503–507. Access mode: <https://doi.org/10.1038/nphys1683>.
57. Transverse Acoustic Excitations in Liquid Ga / Hosokawa S., Inui M., Kajihara Y., Matsuda K., Ichitsubo T., Pilgrim W.-C., Sinn H., González L. E., González D. J., Tsutsui S., and Baron A. Q. R. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Mar. Vol. 102. P. 105502. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.105502>.
  58. Giordano V. M., Monaco G. Fingerprints of order and disorder on the high-frequency dynamics of liquids // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010. Vol. 107, no. 51. P. 21985–21989. <https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1006319107>.
  59. Pressure-induced emergence of unusually high-frequency transverse excitations in a liquid alkali metal: Evidence of two types of collective excitations contributing to the transverse dynamics at high pressures / Bryk T., Ruocco G., Scopigno T., and Seitsonen A. P. // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. 09. Vol. 143, no. 10. P. 104502. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.4928976/15505193/104502\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.4928976/15505193/104502_1_online.pdf).
  60. Marqués M., González D. J., González L. E. Structure and dynamics of high-pressure Na close to the melting line: An ab initio molecular dynamics study // *Phys. Rev. B*. 2016. Jul. Vol. 94. P. 024204. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.024204>.
  61. Leutheusser E. Dynamics of a classical hard-sphere gas. II. Numerical results // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1982. may. Vol. 15, no. 13. P. 2827. Access mode: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/15/13/012>.
  62. Huerta A., Bryk T., Trokhymchuk A. Collective excitations in 2D hard-disc fluid // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 449. P. 357–363. *Liquid Films, Interfaces and Colloidal Dispersions*. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979714009898>.
  63. Allen M., Tildesley D. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1991. P. 442.
  64. T. Bryk F. Gorelli G. R. M. S., Scopigno T. *Physics of Liquid Matter: Modern*



- Problems. / ed. by L.Bulavin, N.Lebovka. Springer Proceedings in Physics., 2015. P. 77–102.
65. Bryk T., Mryglod I. Charge density autocorrelation functions of molten salts: analytical treatment in the long-wavelength limit // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. oct. Vol. 16, no. 41. P. L463. Access mode: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/L06>.
66. *Collective Excitations in Supercritical Fluids* / Bryk T., Gorelli F., Ruocco G., Santoro M., and Scopigno T. // *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*. 2015. P. 77–102.
67. MacPhail R. A., Kivelson D. Generalized hydrodynamic theory of viscoelasticity // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. 03. Vol. 80, no. 5. P. 2102–2114. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/80/5/2102/8136752/2102\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/80/5/2102/8136752/2102_1_online.pdf).
68. Bryk T., Mryglod I. Optic-like excitations in binary liquids: transverse dynamics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. jul. Vol. 12, no. 28. P. 6063. Access mode: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/28/305>.
69. Collective excitations in soft-sphere fluids / Bryk T., Gorelli F., Ruocco G., Santoro M., and Scopigno T. // *Phys. Rev. E*. 2014. P. 042301.
70. Pierre B. J., Sidney Y. *Molecular Hydrodynamics*. New-York: McGraw-Hill, 1980.
71. Liquid-Gas Transition in the Supercritical Region: Fundamental Changes in the Particle Dynamics / Brazhkin V. V., Fomin Y. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., and Trachenko K. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Oct. Vol. 111. P. 145901. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.145901>.
72. Bryk T., Ruocco G., Scopigno T. Landau-Placzek ratio for heat density dynamics and its application to heat capacity of liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 2013. 01. Vol. 138, no. 3. P. 034502. <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article->

[pdf/doi/10.1063/1.4774406/15458531/034502\\_1\\_online.pdf](https://doi.org/10.1063/1.4774406/15458531/034502_1_online.pdf).

73. T. B., T. S., G. R. Heat capacity of liquids: A hydrodynamic approach // *Condensed Matter Physics*. 2015. Jan. Vol. 18, no. 1. P. 13606. Access mode: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015CMPPh...1813606B>.
74. Scopigno T. Balucani U. R. G., F. S. Density fluctuations in molten lithium: inelastic x-ray scattering study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. sep. Vol. 12, no. 37. P. 8009. Access mode: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/37/302>.
75. Ab initio molecular dynamics simulations of the static, dynamic, and electronic properties of liquid Pb using real-space pseudopotentials / Alemany M. M. G., Longo R. C., Gallego L. J., González D. J., González L. E., Tiago M. L., and Chelikowsky J. R. // *Phys. Rev. B*. 2007. Dec. Vol. 76. P. 214203. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.214203>.
76. T. B., B. B. A. Collective excitations in molten iron above the melting point: A generalized collective-mode analysis of simulations with embedded-atom potentials // *Phys. Rev. B*. 2012. Jul. Vol. 86. P. 024202. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.024202>.
77. Bryk T., Ruocco G. Generalised hydrodynamic description of the time correlation functions of liquid metals: ab initio molecular dynamics study // *Molecular Physics*. 2013. Vol. 111, no. 22-23. P. 3457–3464. <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.838313>.
78. Marqués M., González L. E., González D. J. Ab initio study of the structure and dynamics of bulk liquid Fe // *Phys. Rev. B*. 2015. Oct. Vol. 92. P. 134203. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.134203>.
79. Scopigno T., Ruocco G., Sette F. Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Sep. Vol. 77. P. 881–933. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.77.881>.
80. Hard-Sphere-like Dynamics in a Non-Hard-Sphere Liquid / Scopigno T., Di Leonardo R., Comez L., Baron A. Q. R., Fioretto D., and Ruocco G. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Apr. Vol. 94. P. 155301. Access mode: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.155301>.

[//link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.155301](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.155301).

81. Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram / Brazhkin V. V., Fomin Y. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., and Trachenko K. // *Phys. Rev. E*. 2012. Mar. Vol. 85. P. 031203. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.031203>.
82. van der Waals J. D. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Ph.D. thesis, University of Leiden, 1873 / ed. by Rowlinson J. S. Elsevier, Amsterdam, 1988.
83. van der Waals J. D. The equation of state for gases and liquids, the Nobel Lecture. 1910.
84. Percus J. K., Yevick G. J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates // *Phys. Rev.* 1958. Apr. Vol. 110. P. 1–13. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.110.1>.
85. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. 09. Vol. 51, no. 2. P. 635–636. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/51/2/635/11338613/635\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/51/2/635/11338613/635_1_online.pdf).
86. Barker J. A., Henderson D. What is liquid? Understanding the states of matter // *Rev. Mod. Phys.* 1976. Oct. Vol. 48. P. 587–671. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.48.587>.
87. Melnyk R., Trokhymchuk A., Baumketner A. Excluded volume of the system of hard-core spheres revisited: New insights from computer simulations // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 368. P. 120672. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222022115>.
88. Trokhymchuk A., Alexandre J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. 11. Vol. 111, no. 18. P. 8510–8523. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/111/18/8510/10802217/8510\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/111/18/8510/10802217/8510_1_online.pdf).
89. Barroso M. A., Ferreira A. L. Solid–fluid coexistence of the

- Lennard-Jones system from absolute free energy calculations // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. 04. Vol. 116, no. 16. P. 7145–7150. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/116/16/7145/10838733/7145\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/116/16/7145/10838733/7145_1_online.pdf).
90. Wegner F. J. Corrections to Scaling Laws // *Physical Review B*. 1972. June. Vol. 5, no. 11. P. 4529–4536. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4529>.
91. Okumura H., Yonezawa F. Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. 11. Vol. 113, no. 20. P. 9162–9168. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/113/20/9162/10828740/9162\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/113/20/9162/10828740/9162_1_online.pdf).
92. Potoff J. J., Panagiotopoulos A. Z. Surface tension of the three-dimensional Lennard-Jones fluid from histogram-reweighting Monte Carlo simulations // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. 04. Vol. 112, no. 14. P. 6411–6415. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/112/14/6411/10805114/6411\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/112/14/6411/10805114/6411_1_online.pdf).
93. Metastable extension of the liquid-vapor phase equilibrium curve and surface tension / Baidakov V. G., Protsenko S. P., Kozlova Z. R., and Chernykh G. G. // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. 06. Vol. 126, no. 21. P. 214505. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.2734964/14814740/214505\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.2734964/14814740/214505_1_online.pdf).
94. Estimation of the liquid-vapor spinodal from interfacial properties obtained from molecular dynamics and lattice Boltzmann simulations / Imre A. R., Mayer G., Házi G., Rozas R., and Kraska T. 2008. Vol. 128. P. 114708.
95. Baidakov V. G., Protsenko S. P. Singular Point of a System of Lennard-Jones Particles at Negative Pressures // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Jun. Vol. 95. P. 015701. Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.015701>.
96. GPU-accelerated Gibbs ensemble Monte Carlo simulations of Lennard-Jonesium / Mick J., Hailat E., Russo V., Rushaidat K., Schwiebert L., and

- Potoff J. // *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184, no. 12. P. 2662–2669. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465513002270>.
97. Weeks J., Chandler D., Andersen H. Liquid repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 1971.
98. Duh D.-M., Mier-Y-Teran L. An analytical equation of state for the hard-core Yukawa fluid // *Molecular Physics*. 1997. Vol. 90. P. 373–379.
99. Henderson D., Blum L., Noworyta J. P. Inverse temperature expansion of some parameters arising from the solution of the mean spherical approximation integral equation for a Yukawa fluid // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. 03. Vol. 102, no. 12. P. 4973–4975. [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/102/12/4973/8103169/4973\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/102/12/4973/8103169/4973_1_online.pdf).
100. Trokhymchuk A., Melnyk R., Nezbeda I. Virial expansions and augmented van der Waals approach: Application to Lennard-Jones-like Yukawa Fluid // *Condensed Matter Physics*. 2015. Vol. 18, no. 1.
101. Shukla K. P. Phase equilibria and thermodynamic properties of hard core Yukawa fluids of variable range from simulations and an analytical theory // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112. P. 10358–10367.
102. Gonzalez-Melchor M., Trokhymchuk A., Alexandre J. Surface tension at the vapor/liquid interface in an attractive hard-core Yukawa fluid // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. P. 3862–3872.

## ДОДАТОК А

# 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 Nonstructured 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 плиннів, 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.

## ДОДАТОК Б

# АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати досліджень були представлені на конференціях:

- Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 2017);
- 14th International Conference on Functional and Nanostructural Materials (FNMA) (Lviv, 2017);
- XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2018 р.);
- XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2019 р.);
- XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2022 р.),

а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і семінарах відділів Теорії м'якої речовини та Комп'ютерного моделювання багато-частинкових систем ІФКС НАН України.



## ДОДАТОК В

# АНАЛІТИЧНА ТЕОРІЯ СИСТЕМИ ПРУЖНИХ СФЕР З ПРИТЯГАННЯМ ЮКАВИ

В роботах [13, 100], було показано, що властивості LJ-подібної системи можна описати теорією Ван дер Ваальса, вклад від виключеного об'єму в якій, описується аналітично, за допомогою моделі НСАУ.

### ЛJ-подібна модель - тверді сфери з притяганням Юкави (НСАУ)

Взаємодія в моделі НСАУ, складається з двох частин, перша - тверде відштовхування з радіусом  $\sigma$ , та друга - притягальна Юкава, в якій ключовим параметром є  $z$ , змінюючи який, можна отримувати системи з різними властивостями. Зокрема, при  $z = 1.8\sigma$  - така модель відтворює фазову поведінку системи із взаємодією Леннарда-Джонса, що було показано в роботі Мельника з колегами [13].

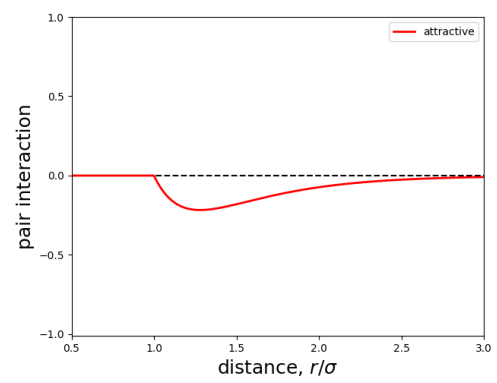
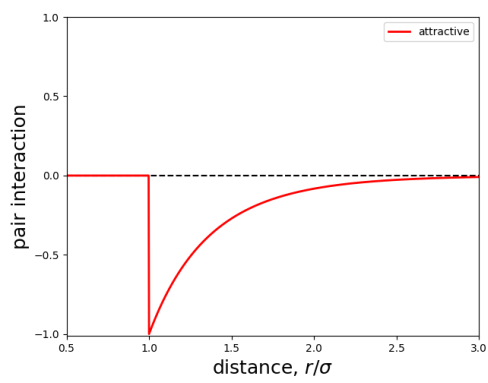
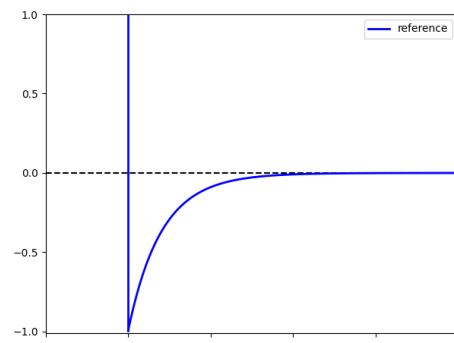
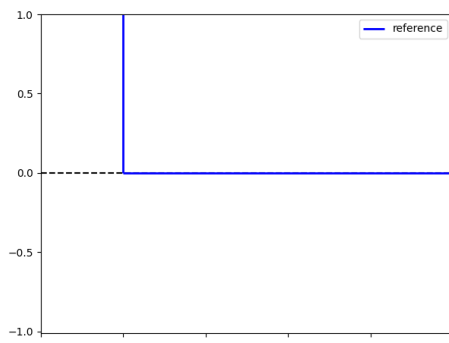
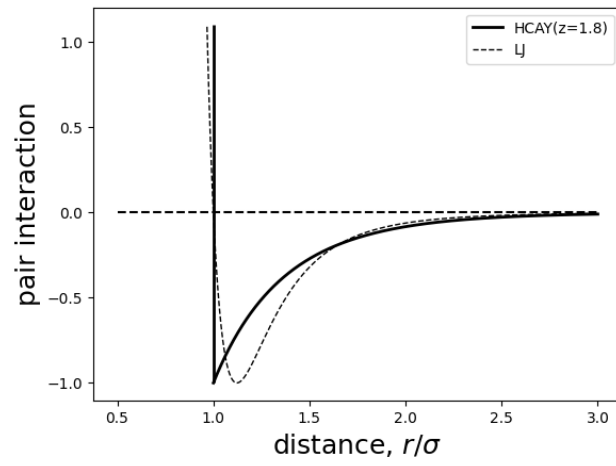
Потенціал взаємодії такої моделі має вигляд:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\frac{\epsilon\sigma}{r} e^{-1.8(r-\sigma)}, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

### Властивості повної системи

Для розрахунку термодинамічних властивостей простих плинів, в теорії ван дер Ваальса, записуються у вигляді:

$$\frac{\beta A}{N} = \frac{\beta A_{ref}}{N} - \beta \rho a(T, \rho) \quad (\text{B.2})$$



$$\frac{\beta U}{N} = -T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\beta A}{N} = \frac{\beta U_{ref}}{N} - \beta \rho \left[ a(T, \rho) + \beta \frac{\partial a(T, \rho)}{\partial \beta} \right] \quad (B.3)$$

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\beta A}{N} = \frac{\beta p_{ref}}{\rho} - \beta \rho \left[ a(T, \rho) + \rho \frac{\partial a(T, \rho)}{\partial \rho} \right] \quad (B.4)$$

$$\beta \mu = \frac{\beta A}{N} + \frac{\beta p}{\rho} \quad (B.5)$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (B.6)$$

## Термодинамічні властивості системи відліку

Зокрема, якщо повернутися до теорії Ван дер Ваальса, в основі якої лежить концепція виключеного об'єму, то для опису властивостей системи, нам потрібно виділити частину взаємодії яка б описувала властивості спричинені наявністю виключеного об'єму в системі.

Відтоді як Ван дер Ваальс сформулював концепцію виключеного об'єму, прийнято було вважати, що саме модель твердих сфер описує вкладу від виключеного об'єму, який спричинений наявністю фізичного розміру частинок. Проте, такий підхід, за майже століття його використання та модифікацій, не дав значних зрушень в плані відтворення властивостей реальних систем.

Не так давно, в роботі Трохимчука з колегами [100], було показано, що при зміні в підході до опису взаємодії виключеного об'єму, можна відтворити поведінку фазової діаграми реального плинну, не лише якісно, як у випадку використання у якості нульового наближення моделі твердих сфер, але й кількісно, якщо використовувати модель НСАУ, підібравши "правильне" значення  $z$ .

Спираючись на результати для фазової діаграми, продемонстровані в роботі [100], в якості моделі для системи відліку ми обрали НСАУ за параметром  $z = 4.0$ , оскільки фазова діаграма такої системи є стабільною в широкому діапазоні температур починаючи від трикритичної точки для повної системи LJ і вище.

$$u_{ref}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\frac{\epsilon \sigma}{r} e^{-4(r-\sigma)}, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (B.7)$$

Для розрахунку властивостей такої системи, ми використовуємо вирази отрима-

ні аналітичні вирази з роботи Духа з колегами [98], де вільна енергія та тиск записуються у вигляді:

$$\frac{A_{ref} - A_{hs}}{NkT} = -\frac{\alpha_0}{\Phi_0}\beta\epsilon - \frac{z^3}{6\eta} \left[ F(x) - F(y) - (x-y)\frac{dF(y)}{dy} \right] \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{U_{ref} - U_{id}}{NkT} = -\frac{\alpha_0}{\Phi_0}\beta\epsilon - \frac{z^3}{6\eta} \left[ x \left( \frac{dF(x)}{dx} - \frac{dF(y)}{dy} \right) - y(x-y)\frac{d^2F(y)}{dy^2} \right] \quad (\text{B.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{p_{ref} - p_{hs}}{\rho kT} = & -\eta \frac{\beta\epsilon}{\Phi_0} \left[ \frac{\partial\alpha_0}{\partial\eta} - \frac{\alpha_0}{\Phi_0} \frac{\partial\Phi_0}{\partial\eta} \right] + \frac{z^3}{6\eta} \left[ F(x) - F(y) - (x-y)\frac{dF(y)}{dy} \right] \\ & - \frac{z^3}{6} \left\{ \frac{\partial x}{\partial\eta} \left[ \frac{dF(x)}{dx} - \frac{dF(y)}{dy} \right] - \frac{\partial y}{\partial\eta} (x-y)\frac{d^2F(y)}{dy^2} \right\} \quad (\text{B.10}) \end{aligned}$$

де  $A_{hs}, p_{hs}$  - вільна енергія та тиск системи із твердими сферами,

$$\begin{aligned} \frac{A_{hs} - A_{id}}{NkT} &= \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \\ \frac{U_{id}}{NkT} &= \frac{3}{2} \\ \frac{p_{hs}}{\rho kT} &= \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \end{aligned}$$

## Термодинамічні властивості повної системи

$$\begin{aligned} \frac{\beta p}{\rho} = & \frac{\beta p_{hs}}{\rho} - \eta \frac{\beta\epsilon}{\Phi_0} \left[ \frac{\partial\alpha_0}{\partial\eta} - \frac{\alpha_0}{\Phi_0} \frac{\partial\Phi_0}{\partial\eta} \right] + \frac{z^3}{6\eta} \left[ F(x) - F(y) - (x-y)\frac{dF(y)}{dy} \right] \\ & - \frac{z^3}{6} \left\{ \frac{\partial x}{\partial\eta} \left[ \frac{dF(x)}{dx} - \frac{dF(y)}{dy} \right] - \frac{\partial y}{\partial\eta} (x-y)\frac{d^2F(y)}{dy^2} \right\} \quad (\text{B.11}) \end{aligned}$$

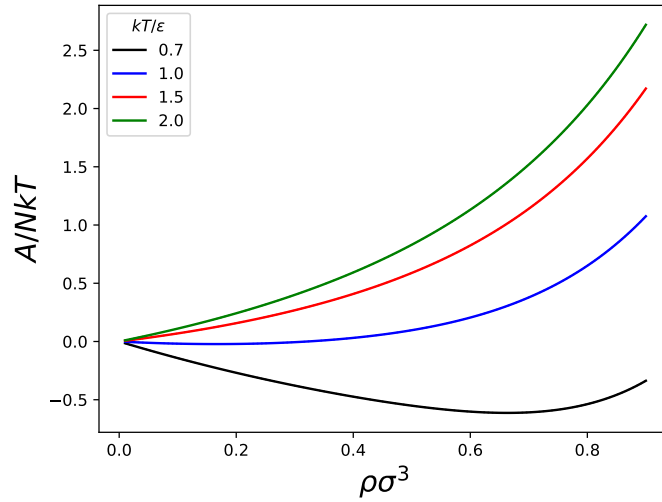


Рис. В.1. Залежність вільної енергії  $(A_{ref} - A_{hs})/Nk_B T$  системи відліку від густини системи для різних температур  $k_B T/\epsilon$  (чорний - 0.7, синій - 1.0, червоний - 1.5, зелений - 2.0). Лінії - пораховано з рівняння (В.8), хрестики - з МС симуляції Шукли [101]

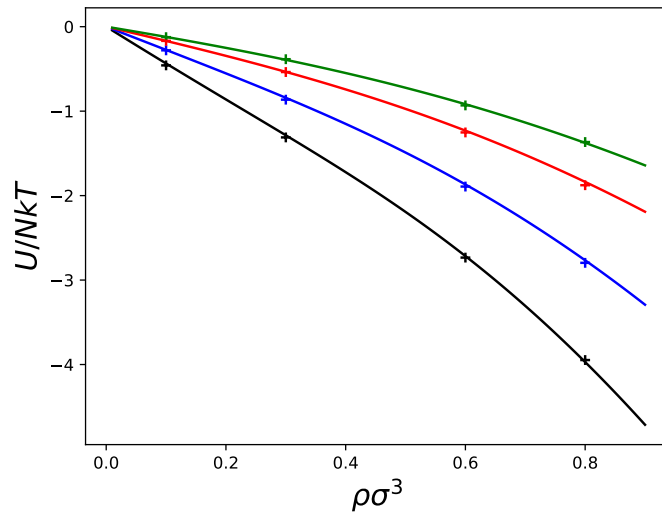


Рис. В.2. Залежність внутрішньої енергії  $(U_{ref} - U_{id})/Nk_B T$  системи відліку від густини системи для різних температур  $k_B T/\epsilon$  (чорний - 0.7, синій - 1.0, червоний - 1.5, зелений - 2.0). Лінії - пораховано з рівняння (В.9), хрестики - з МС симуляції Шукли [101]

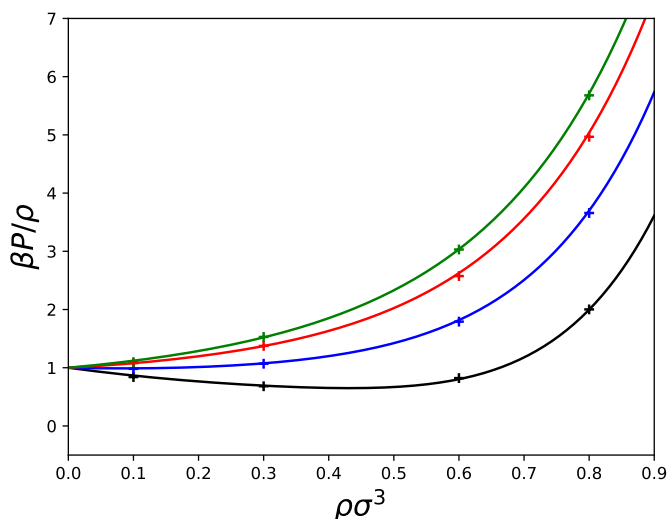


Рис. В.3. Залежність тиску  $p_{ref}/\rho k_B T$  системи відліку від густини системи для різних температур  $k_B T/\epsilon$  (чорний - 0.7, синій - 1.0, червоний - 1.5, зелений - 2.0). Лінії - пораховано з рівняння (В.10), хрестики - з МС симуляції Шукли [101]

Табл. В.1. Порівняння з даними комп'ютерних експериментів. Результати співіснування газ-рідина. СМС/СМД - взято з роботи [102]

$kT/\epsilon$	$\rho_V \sigma^3$	$\rho_L \sigma^3$	$P_{V/L} \sigma^3/\epsilon$	$\beta\mu$	Method
0.9000	0.0218	0.7670	0.0195	-3.6297	Theory
	0.023	0.746	0.018/0.009		cmd
	0.026	0.751	0.021/0.035		cmc
1.0000	0.0454	0.6883	0.0373	-3.4481	Theory
	0.044	0.672	0.041/0.038		cmd
	0.049	0.671	0.040/0.057		cmc
1.0500	0.0629	0.6452	0.0490	-3.3748	Theory
	0.063	0.623	0.056/0.053		cmd
	0.068	0.620	0.053/0.052		cmc
1.1000	0.0861	0.5982	0.0624	-3.3118	Theory
	0.084	0.574	0.074/0.073		cmd
	0.094	0.569	0.071/0.071		cmc
1.1500	0.1172	0.5448	0.0777	-3.2579	Theory
	0.119	0.517	0.097/0.095		cmd
	0.131	0.504	0.091/0.089		cmc

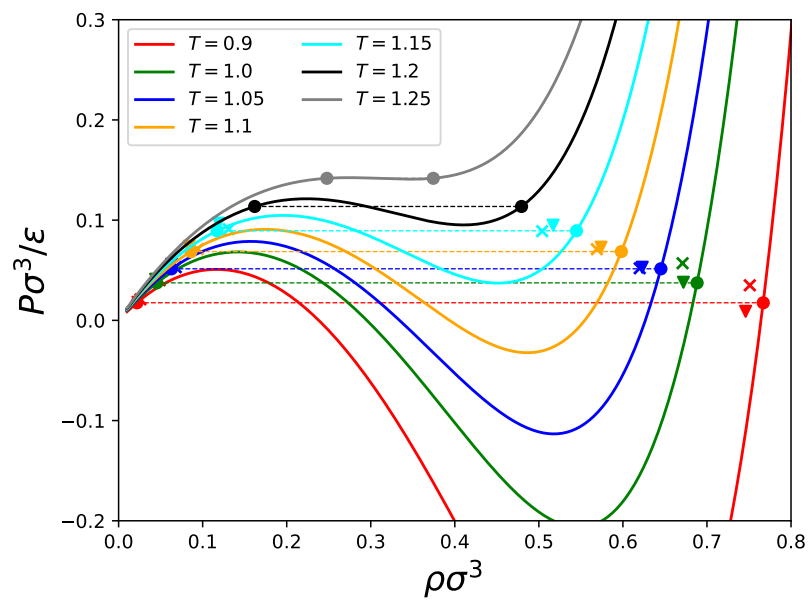


Рис. В.4. Тиск.Лінії - теорія НСАУ з використанням рівняння вар дер Ваальса. Хрестики - результати комп'ютерного експерименту СМС, кружечки - комп'ютерного експерименту СМД

## ДОДАТОК Г

# ВЛАСТИВОСТІ БАЗИСНОЇ СИСТЕМИ З КОРОТКОСЯЖНИМ ПРИТЯГАННЯМ МЕТОДОМ MD КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

### Г.1. Комп'ютерне моделювання методом Молекулярної динаміки

Молекулярно-динамічне моделювання проводилося для системи 2000 частинок з періодичними граничними умовами для термодинамічних параметрів, які показані на Рис. 3.3. Такі температури були обрані через відсутність співіснування фази рідина/газ на фазовій діаграмі моделі, а також, що не менш важливо, ці температури є вище критичної, що дає змогу досліджувати однорідну фазу - флюїд. Для опису взаємодії між молекулами використовувався потенціал взаємодії (3.8). Всі моделювання проводилися в NVE ансамблі при 300 000 часових кроків з кроком  $\Delta t = 0.00185$  який був цілком виправданим для нашої системи при даних температурах. Маленькі часові кроки для інтегрування рівнянь руху забезпечують ідеальне збереження повної енергії системи протягом всіх циклів моделювання.

### Г.2. Перша координаційна сфера

Координаційна сфера - молекули, що оточують центральну в певному інтервалі відстаней від неї. Найближчі сусіди входять в першу координаційну сферу (їх число називається координаційним числом, а їх фігура - зазвичай координаційним



Табл. Г.1.  $r_{min}LJ(ML)$ 

$\rho\sigma^3$   kT/ $\epsilon$	2.4	3.0	4.0	5.0	5.8
0.15	1.8311	1.8664	1.8664	1.8664	1.8576
0.25	1.7642	1.7810	1.7748	1.7606	1.7537
0.35	1.7342	1.7288	1.7327	1.7195	1.7161
0.45	1.7019	1.6755	1.6755	1.6637	1.6814
0.65	1.6021	1.6138	1.6138	1.6050	1.5903
0.80	1.5609	1.5492	1.5492	1.5404	1.5374
0.85	1.5345	1.5228	1.5228	1.5140	1.5110
0.90	1.5169	1.5081	1.5081	1.4993	1.4905
1.00	1.4699	1.4670	1.4670	1.4611	1.4581

поліедром), наступні по дальності – в другу координаційну сферу і т. д.

Розрізняють два типи координаційних сфер - відкриті (при числі найближчих сусідів не більше трьох, а також у разі їх компланарного або одностороннього розташування відносно центральної молекули) і закриті (що являються координаційним поліедром).

Компланарну конфігурацію першої координаційної сфери називають плоскою, а односторонню - зонтичною або пірамідальною. Координаційні сфери можна виділити і в структурах рідин і аморфних тіл, де їх радіуси співпадають з положеннями мінімумів функції радіального розподілу.

Важливою, з точки опису властивостей системи, є перша координаційна сфера. Значення радіусу першої координаційної сфери  $r_{min}$ , відповідають першому мінімуму на графіці  $g(r)$ . Знаючи значення першого мінімуму  $r_{min}$  радіальної функції розподілу, можна знайти число найближчих сусідів:

$$n_1 = \frac{4\pi N}{V} \int_0^{r_{min}} g(r)r^2 dr \quad (\text{Г.1})$$

Табл. Г.2.  $n_1LJ(ML)$ 

$\rho\sigma^3$	2.4	3.0	4.0	5.0	5.8
0.1500	3.8217	3.7065	3.7065	3.6490	3.6347
0.2500	5.5478	5.5867	5.5867	5.3207	5.3040
0.3500	7.2157	7.1593	7.1593	6.7927	6.8511
0.4500	8.6788	8.4650	8.5515	8.2269	8.3036
0.6500	10.9402	10.8068	10.8068	10.6399	10.4060
0.8000	12.0011	11.8552	11.8552	11.6589	11.5181
0.8500	12.2206	12.1820	12.1820	11.8667	11.7232
0.9000	12.3969	12.3532	12.3532	12.1481	12.0051
1.0000	12.7282	12.6868	12.6868	12.4793	12.4495

Табл. Г.3.  $n_1EX(MD)$ 

$\rho\sigma^3$	2.5	3.0	4.0	5.0	5.84
0.1500	3.4841	3.6475	3.6355	3.6197	3.5263
0.2351	5.1931	5.3142	5.2983	5.1595	5.1551
0.3160	6.4853	6.6353	6.6239	6.4471	6.4455
0.3571	7.1446	7.1331	7.1265	7.1158	6.9298
0.4464	8.5047	8.2792	8.2702	8.0537	8.0441
0.6352	10.4149	10.1557	10.1368	10.1230	10.1152
0.8000	11.8261	11.5428	11.5096	11.2067	11.1869
0.8713	12.2124	11.9269	11.8843	11.8572	11.8351
0.9000	12.2956	12.2734	12.2390	11.9284	11.9045

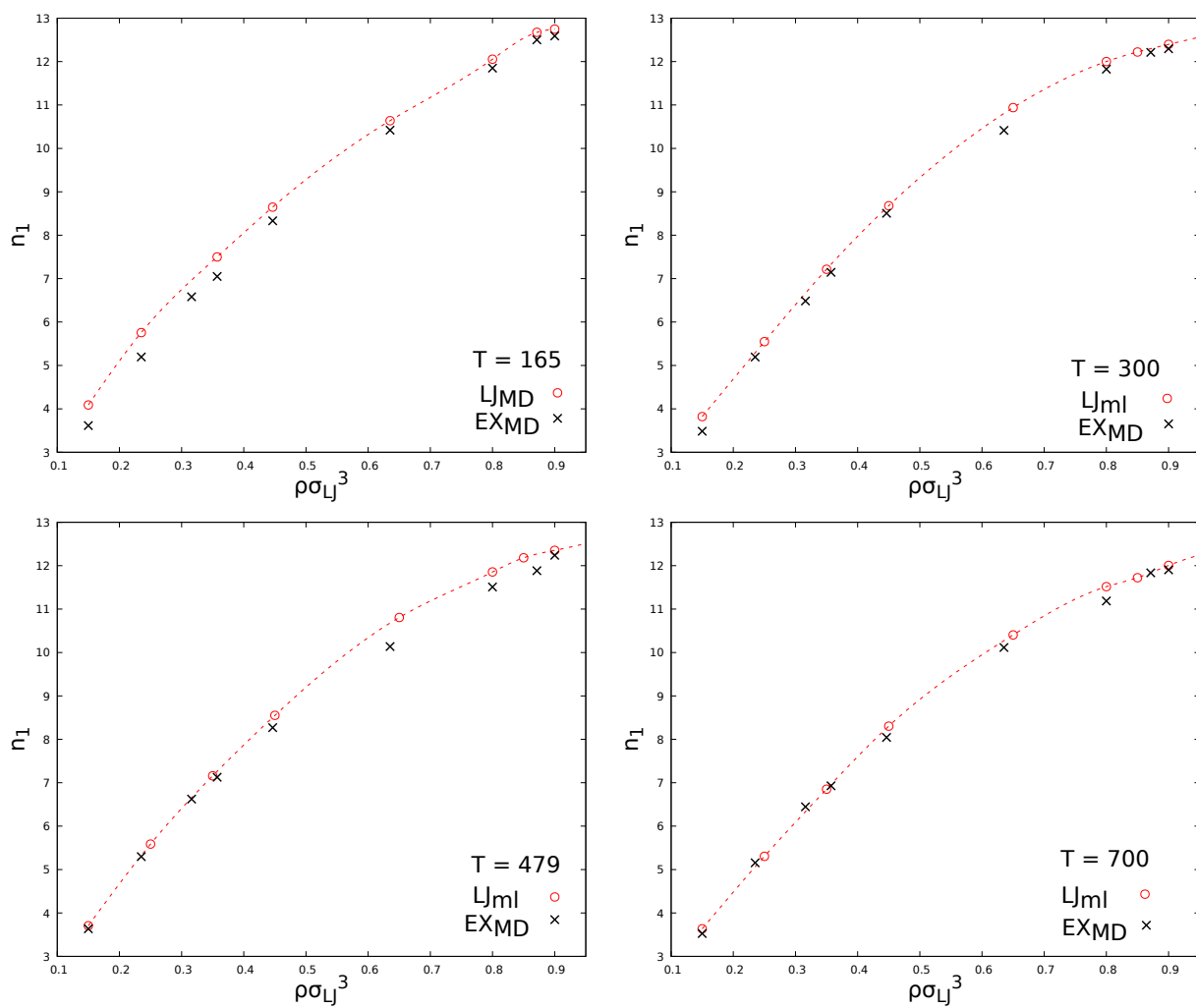


Рис. Г.1. Число молекул в першій координаційній сфері для базисної системи з короткосяжним притяганням - хрестики чорного кольору та для системи із взаємодією Леннарда-Джонса - кружечки червоного кольору, для густин  $\rho\sigma_{LJ}^3 = 0.15\dots 0.87$  та температур  $T = 165\dots 700K$

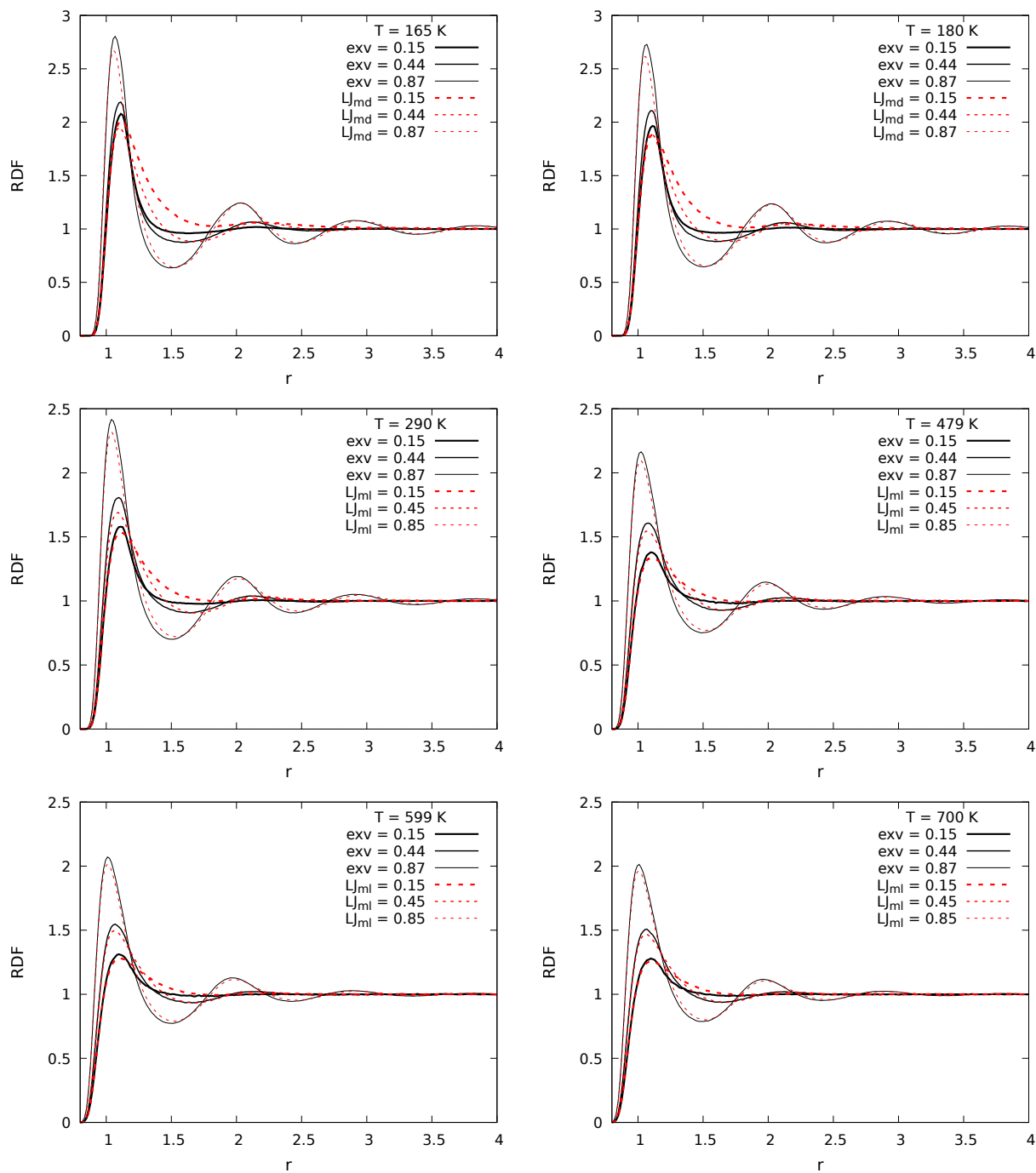


Рис. Г.2. Радіальні функції розподілу для базисної системи з короткосяжним притяганням - лінії чорного кольору та для системи із взаємодією Леннарда-Джонса - штрихові лінії червоного кольору, для густин  $\rho\sigma_{LJ}^3 = 0.15\dots0.87$  та температур  $T = 165\dots700K$