

І.В. ПИЛЮК, М.П. КОЗЛОВСЬКИЙ

Інститут фізики конденсованих систем НАН України
(Вул. Свєнцицького, 1, Львів 79011; e-mail: piv@ictp.lviv.ua)

**ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ПЕРШОГО
РОДУ В РАМКАХ КОМІРКОВОЇ МОДЕЛІ
ПЛИНУ: ОБЛАСТІ ЗМІНИ ХІМІЧНОГО
ПОТЕНЦІАЛУ ТА ВІДПОВІДНІ ГУСТИНИ**

УДК 536.9, 536.71, 536.4

Роботу присвячено мікроскопічному опису поведінки плинного середовища в безпосередньому околі критичної точки, де теоретичні та експериментальні дослідження важко проводити. Для температур $T < T_c$ виділено і проаналізовано області зміни хімічного потенціалу та густини. Рівняння стану коміркової моделі плинну у змінних температура–хімічний потенціал записано з використанням функцій Хевісайда. Дане рівняння подано також у термінах змінних температура–густина. В результаті дослідження зв'язку між густиною та хімічним потенціалом отримано рівняння для бінодалі в безпосередній близькості до критичної точки.

Ключові слова: коміркова модель плинну, хімічний потенціал, густина, рівняння стану, бінодаль.

1. Вступ

Теоретичне та експериментальне дослідження поведінки рідин та сумішей поблизу критичної точки (див., наприклад, [1–8]) є важливою та актуальною задачею. В наших попередніх працях [9, 10] вивчалась поведінка плинну в безпосередньому околі критичної точки, а в [11–13] – поза безпосереднім оточенням. В результаті охоплювався широкий оточення критичної точки. Математичний опис здійснювався в рамках великого канонічного ансамблю з використанням коміркової моделі плинну. Весь об'єм V системи N взаємодіючих частинок умовно ділиться на N_v комірок об'ємом $v = V/N_v$ кожна, причому $v = c^3$, де c – лінійний розмір комірки. Зауважимо, що на відміну від моделі ґраткового газу (де вважається, що комірка може містити або не містити лише одну частинку) в даному підході в комірці може перебувати більше однієї частинки.

В [9, 10] дослідження виконуються в підході колективних змінних з використанням ренормгрупового перетворення [14]. Аналітичну процедуру розрахунку великої статистичної суми та термодинамічного потенціалу коміркової моделі плинну в [9, 10] розроблено в наближенні негаусового (четвірного) розподілу флуктуацій параметра порядку без залучення системи відліку твердих кульок. Формування системи відліку як частини відштовхувальної складової потенціалу взаємодії дало змогу врахувати усю взаємодію (як короткосяжну, так і далекосяжну) з єдиних позицій підходу колективних змінних.

Роль потенціалу взаємодії в даній роботі відіграє потенціал Морзе. Параметри потенціалу взаємодії, які приведені в [9, 10] і необхідні для кількісних оцінок, відповідають даним для натрію із праці [15]. Остання присвячена вивченню критичної рівноваги пара-рідина для металів з використанням Монте-Карло симуляцій та потенціала

© І.В. ПИЛЮК, М.П. КОЗЛОВСЬКИЙ, 2022

лу Морзе. З врахуванням цього потенціалу кри-
ві співіснування пара-рідина в металах аналізу-
вались також у рамках підходу інтегральних рів-
нянь [16]. Потенціал Морзе широко використову-
ється для вивчення процесів переходу плавлення
та лазерної абляції в комп'ютерному моделюванні
[17–19]. В літературі є роботи, присвячені вивчен-
ню структурних властивостей кластерів Морзе та
Леннард-Джонса, а також порівнянню між ними
[19–22]. У деяких випадках були зроблені моди-
фікації функції Морзе [23–26] для того, щоб по-
кращити числові результати. Хоча традиційно по-
тенціал Морзе використовувався для моделювання
ковалентно зв'язаних двоатомних молекул [27–29],
він також використовується для оцінки незв'яза-
них взаємодій [30, 31]. Цей потенціал якісно по-
дібний до потенціалу Леннард-Джонса, однак з
кількісної точки зору вони досить різні. Потен-
ціали Леннард-Джонса і Морзе можна порівняти
прямим способом, використовуючи математичний
зв'язок, який дає змогу локалізувати точку мі-
німуму енергії в тому самому положенні [32, 33].
Крім того, було показано, що можна вивести один
з іншого [34].

Дана праця доповнює дослідження критичної
поведінки плинну Морзе, виконані у вищевказаних
працях [9, 10]. Для температур, нижчих від кри-
тичної, записано розв'язки певного кубічного рів-
няння, від яких залежать величини, що входять в
рівняння стану коміркової моделі плинну. В безпосе-
редньому околі критичної точки досліджено пове-
дінку розв'язків рівняння в залежності від величи-
ни хімічного потенціалу та виділено області зміни
хімічного потенціалу. Окремо розглянуто кожну
із виділених областей зміни хімічного потенціалу.
Отримано вирази для граничних густин (густин на
границях областей). Для цього використано нелі-
нійне рівняння, яке пов'язує густину із хімічним
потенціалом. Приведено рівняння стану комірко-
вої моделі плинну та рівняння для бінодалі.

2. Зміни хімічного потенціалу та густини для температур, нижчих від критичної

Приведене в [10] рівняння стану коміркової моделі
плинну при $T < T_c$ містить величини, залежні від
поданого там же розв'язку σ'_0 рівняння

$$(\sigma'_0)^3 + p'\sigma'_0 + q' = 0. \quad (1)$$

В коефіцієнти

$$p' = 6 \frac{r_{n'_p+2}}{u_{n'_p+2}}, \quad q' = -6 \frac{s^{5/2}}{u_{n'_p+2}} \frac{\tilde{h}}{(\tilde{h}^2 + h_{cm}^2)^{1/2}}$$

входять величини $r_{n'_p+2}$ та $u_{n'_p+2}$, які визначають
довгохвильову частину великої статистичної суми
моделі. Величина \tilde{h} пропорційна до хімічного по-
тенціалу M , а h_{cm} характеризується перенормова-
ною відносною температурою $\tau = (T - T_c)/T_c$ (див.
[10]). Ренормгруповий параметр s визначає поділ
фазового простору колективних змінних на шари.

Вигляд розв'язків (1) залежить від знака дис-
кримінанта:

$$Q = (p'/3)^3 + (q'/2)^2. \quad (2)$$

Для $Q > 0$ один дійсний розв'язок σ'_0 рівняння (1)
згідно з формулою Кардано набуває вигляду

$$\begin{aligned} \sigma'_{0b} &= A + B, \\ A &= (-q'/2 + Q^{1/2})^{1/3}, \\ B &= (-q'/2 - Q^{1/2})^{1/3}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для $Q < 0$ маємо три дійсні розв'язки (величина
 σ'_0 приймає три можливі дійсні значення)

$$\begin{aligned} \sigma'_{01} &= 2(-p'/3)^{1/2} \cos(\alpha_r/3), \\ \sigma'_{02,03} &= -2(-p'/3)^{1/2} \cos(\alpha_r/3 \pm \pi/3), \end{aligned} \quad (4)$$

де α_r визначається із співвідношення

$$\cos \alpha_r = -\frac{q'}{2(-p'/3)^{3/2}}. \quad (5)$$

У випадку від'ємного дискримінанта розв'язки
(4) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \sigma'_{01} &= 2\sigma_{0r} \cos \frac{\alpha_r}{3}, \\ \sigma'_{02} &= -2\sigma_{0r} \cos \left(\frac{\alpha_r}{3} + \frac{\pi}{3} \right), \\ \sigma'_{03} &= -2\sigma_{0r} \cos \left(\frac{\alpha_r}{3} - \frac{\pi}{3} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Тут

$$\begin{aligned} \sigma_{0r} &= \left(-\frac{2r_{n'_p+2}}{u_{n'_p+2}} \right)^{1/2}, \\ \alpha_r &= \arccos \left(\frac{M (\tilde{h}_q^2 + h_{cm}^2)^{1/2}}{M_q (\tilde{h}^2 + h_{cm}^2)^{1/2}} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

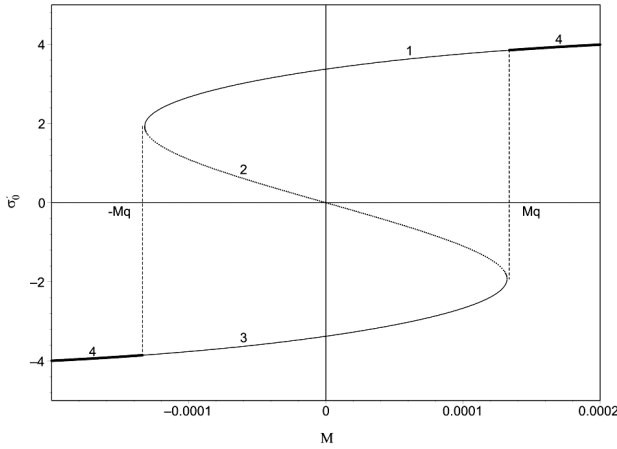


Рис. 1. Розв'язки кубічного рівняння (1) як функції хімічного потенціалу M при $\tau = -0,005$. Криві 1, 2, 3 та 4 відповідають випадкам $\sigma'_0 = \sigma'_{01}$, $\sigma'_0 = \sigma'_{02}$, $\sigma'_0 = \sigma'_{03}$ та $\sigma'_0 = \sigma'_{0b}$, відповідно

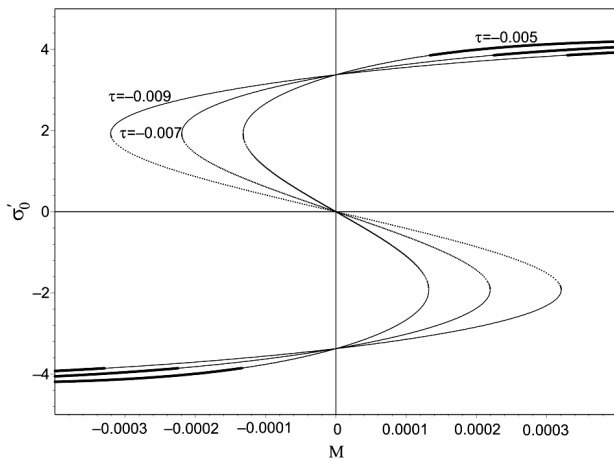


Рис. 2. Залежність розв'язків кубічного рівняння (1) від хімічного потенціалу M при різних значеннях відносної температури ($\tau = -0,005$, $\tau = -0,007$, $\tau = -0,009$)

Величина хімічного потенціалу M_q знаходиться з умови $Q = 0$ і задовольняє рівність

$$M_q = \left[-\frac{8r_{n'_p+2}^3(1 + \alpha_{mq}^2)}{9u_{n'_p+2}s^5\beta W(0)} \right]^{1/2} h_{cm}, \quad (8)$$

де

$$\alpha_{mq} = \tilde{h}_q/h_{cm}, \quad \tilde{h}_q = M_q(\beta W(0))^{1/2}. \quad (9)$$

Тут $\beta = 1/(kT)$ – обернена температура, а $W(0)$ – фур'є-образ ефективного потенціалу взаємодії [9]

при нульовому значенні хвильового вектора. Для всіх $|M| < M_q$ дискримінант $Q < 0$, а отже, в цьому інтервалі значень M існують три дійсні корені рівняння (1).

Залежність розв'язків кубічного рівняння (1) від хімічного потенціалу M при $T < T_c$ демонструють рис. 1 та 2. На рис. 2 ми можемо прослідкувати зсув M_q (стик тонких та товстих суцільних ліній) із зміною τ . Як бачимо, величина (модуль) M_q зменшується при зменшенні $|\tau|$.

Для області значень $|M| > M_q$, як і у випадку $T > T_c$, рівняння (1) має один дійсний розв'язок (3). Для нього при $M = -M_q$ із врахуванням рівності $Q = 0$ отримуємо

$$\sigma'_{0bq}^{(-)} = 2 \left[-3s^{5/2} \frac{M_q(\beta W(0))^{1/2}}{u_{n'_p+2}h_{cm}(1 + \alpha_{mq}^2)^{1/2}} \right]^{1/3} = -2\sigma_{0r}, \quad (10)$$

а при $M = M_q$ знаходимо

$$\sigma'_{0bq}^{(+)} = 2 \left[3s^{5/2} \frac{M_q(\beta W(0))^{1/2}}{u_{n'_p+2}h_{cm}(1 + \alpha_{mq}^2)^{1/2}} \right]^{1/3} = 2\sigma_{0r}. \quad (11)$$

Проаналізуємо асимптотику розв'язків (6) при $|M| = M_q$. Для $M = -M_q$ маємо $\cos \alpha_{rq}^{(-)} = -1$, $\alpha_{rq}^{(-)} = \pi$ і

$$\begin{aligned} \sigma'_{01}^{(-)} &= 2\sigma_{0r} \cos \frac{\pi}{3} = \sigma_{0r}, \\ \sigma'_{02}^{(-)} &= -2\sigma_{0r} \cos \left(\frac{2\pi}{3} \right) = \sigma_{0r}, \\ \sigma'_{03}^{(-)} &= -2\sigma_{0r} \cos 0 = -2\sigma_{0r}. \end{aligned} \quad (12)$$

Випадок $M = M_q$ приводить до формул $\cos \alpha_{rq}^{(+)} = 1$, $\alpha_{rq}^{(+)} = 0$ і

$$\begin{aligned} \sigma'_{01}^{(+)} &= 2\sigma_{0r} \cos 0 = 2\sigma_{0r}, \\ \sigma'_{02}^{(+)} &= -2\sigma_{0r} \cos \frac{\pi}{3} = -\sigma_{0r}, \\ \sigma'_{03}^{(+)} &= -2\sigma_{0r} \cos \left(-\frac{\pi}{3} \right) = -\sigma_{0r}. \end{aligned} \quad (13)$$

Таким чином, при $M = -M_q$ одержуємо розв'язок $\sigma'_{0bq}^{(-)} = -2\sigma_{0r}$ (див. (10)), який співпадає з $\sigma'_{03}^{(-)}$

із (12). У випадку $M = M_q$ розв'язок $\sigma'_{0bq} = 2\sigma_{0r}$ (див. (11)) співпадає із $\sigma'_{01}^{(+)}$ із (13).

Висновок із здійснених вище розрахунків є таким. По мірі зростання хімічного потенціалу із сторони від'ємних значень до $-M_q$ маємо єдиний розв'язок рівняння (1), що заданий в (3) (область I (газова фаза) на рис. 3). При $-M_q < M < 0$ він переходить у розв'язок σ'_{03} із (6), який справедливий до значення $M = -0$ (область II (перехідна газова фаза)). Для $M = -M_q$ отримуємо $\sigma'_{03} = \sigma'_{03}^{(-)} = -2\sigma_{0r}$ (див. (12)), а при $M = -0$ приходимо до виразів $\cos \alpha_{r0}^{(-)} = 0$, $\alpha_{r0}^{(-)} = \pi/2$ і

$$\lim_{M \rightarrow -0} \sigma'_{03} = \sigma'_{030}^{(-)} = -2\sigma_{0r} \cos\left(-\frac{\pi}{6}\right) = -\sqrt{3}\sigma_{0r}. \quad (14)$$

З іншого боку, по мірі спадання M із сторони додатних значень до M_q існує один розв'язок (3) (область IV (рідинна фаза)). При $0 < M < M_q$ цей розв'язок переходить у розв'язок σ'_{01} із (6), який справедливий до значення $M = +0$ (область III (перехідна рідинна фаза)). Для $M = M_q$ маємо $\sigma'_{01} = \sigma'_{01}^{(+)} = 2\sigma_{0r}$ (див. (13)), а при $M = +0$ знаходимо

$$\lim_{M \rightarrow +0} \sigma'_{01} = \sigma'_{010}^{(+)} = 2\sigma_{0r} \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) = \sqrt{3}\sigma_{0r}. \quad (15)$$

Відповідно до величини хімічного потенціалу M рівняння стану коміркової моделі плинку при $T < T_c$ (див. [10]) можна подати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{kT} = & P_a^{(-)}(T) + E_\mu + D_{13}(\sigma'_{0b}) [\Theta(-M - M_q) + \\ & + \Theta(M - M_q)] + D_{13}(\sigma'_{03})\Theta(-M)\Theta(M + M_q) + \\ & + D_{13}(\sigma'_{01})\Theta(M)\Theta(M_q - M). \end{aligned} \quad (16)$$

Тут величина

$$\begin{aligned} D_{13}(\sigma'_0) = & \left(\gamma_s^{(-)} - e_2^{(-)}\right) \left(\tilde{h}^2 + h_{cm}^2\right)^{\frac{d}{d+2}} + \\ & + e_0^{(-)} \tilde{h} \left(\tilde{h}^2 + h_{cm}^2\right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} \end{aligned} \quad (17)$$

залежна від розв'язку σ'_0 рівняння (1), $d = 3$ – вимірність простору, v – об'єм комірки, а $\Theta(M)$ – функція Хевісайда, яка рівна одиниці при $M > 0$, обертається на нуль при $M < 0$ та рівна $1/2$ для $M = 0$. Величина $P_a^{(-)}(T)$ містить аналітичну залежність від температури. Коефіцієнт $\gamma_s^{(-)}$ характеризує неаналітичний внесок до термодинамічного потенціалу, а величини $e_0^{(-)}$ та $e_2^{(-)}$ залежать

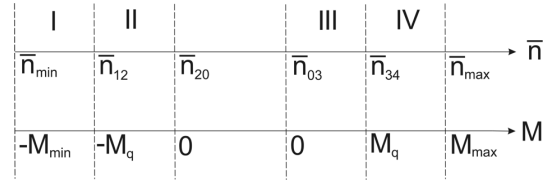


Рис. 3. Області зміни хімічного потенціалу та відповідні густини для температур, нижчих від критичної

від коренів кубічного рівняння (1). Вирази для всіх цих величин, а також для E_μ , приведені в [10].

Рівняння стану (16) дозволяє дослідити залежність тиску P від хімічного потенціалу M та відносної температури τ . Це рівняння можна переписати в координатах температура–густина. Для цього в (16) слід підставити хімічний потенціал, виражений через температуру τ та середню густину \bar{n} , а діапазони значень хімічного потенціалу у функціях Хевісайда необхідно замінити на відповідні значення густини із областей, зображених на рис. 3. Розглянемо кожну із областей окремо.

Область I ($M \leq -M_q$). Тут розв'язок σ'_0 рівняння (1) приймає вигляд величини σ'_{0b} (3). При $M = -M_q$ для σ'_{0b} справедливий вираз (10), де σ_{0r} задається співвідношенням із (7). Розв'язок $\sigma'_{0bq}^{(-)}$ (10) співпадає з $\sigma'_{03}^{(-)}$ із (12). З іншого боку, виконується рівність [10]

$$b_3^{(-)} M^{1/5} = \bar{n} - n_g + M, \quad (18)$$

яка пов'язує середню густину \bar{n} із хімічним потенціалом (в даному випадку $M = -M_q$) та величиною $\sigma_{00}^{(-)} = f(\sigma'_{0b})$ (входить в коефіцієнт $b_3^{(-)}$). Зазначимо, що n_g визначається через коефіцієнти вихідного виразу для великої статистичної суми, а $\sigma_{00}^{(-)}$ є функцією величини $\alpha_m = \tilde{h}/h_{cm}$, яка включає в себе вихідні хімічний потенціал μ (входить в M) та відносну температуру τ . Із (18) знаходимо густину \bar{n}_{12} (гранична густина між областями I та II), яка відповідає значенню $M = -M_q$. Нехтуючи останнім членом в (18), будемо мати

$$\begin{aligned} \bar{n}_{12} = & n_g + b_3^{(-)} M^{1/5} \Big|_{M=-M_q} = \\ = & n_g + \left[(1 + \alpha_{mq}^2)^{1/2} h_{cm} \right]^{1/5} \sigma_{00}^{(-)}(\sigma'_{03}^{(-)}), \\ \sigma'_{03}^{(-)} = & -2\sigma_{0r}. \end{aligned} \quad (19)$$

Область II ($-M_q < M \leq -0$). При $M = -0$ виконується рівність (14), а гранична густина

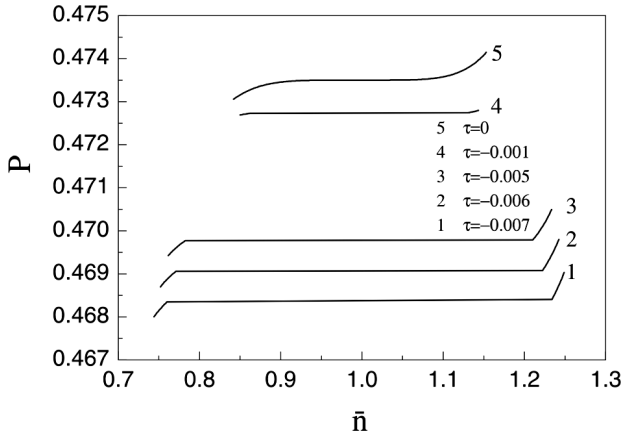


Рис. 4. Тиск як функція середньої густини для різних значень відносної температури

$$\begin{aligned} \bar{n}_{20} &= \lim_{M \rightarrow -0} \bar{n} \text{ приймає вигляд} \\ \bar{n}_{20} &= n_g + \lim_{M \rightarrow -0} [(1 + \alpha_m^2)^{1/2} h_{cm}]^{1/5} \sigma_{00}^{(-)} = \\ &= n_g + h_{cm}^{1/5} \sigma_{00}^{(-)} (\sigma'_{030}^{(-)}), \\ \sigma'_{030}^{(-)} &= -\sqrt{3} \sigma_{0r}. \end{aligned} \quad (20)$$

Область III ($+0 \leq M < M_q$). Ця область починається із $M = +0$, де $\sigma'_{010}^{(+)} = \sqrt{3} \sigma_{0r}$ і відповідно

$$\bar{n}_{03} = n_g + h_{cm}^{1/5} \sigma_{00}^{(-)} (\sigma'_{010}^{(+)}). \quad (21)$$

Хімічний потенціал M в області III приймає значення, менші від M_q .

Область IV ($M \geq M_q$). Дана область починається із значення $M = M_q$, якому відповідає $\sigma'_{010}^{(+)} = 2\sigma_{0r}$, а тому

$$\bar{n}_{34} = n_g + [(1 + \alpha_{mq}^2)^{1/2} h_{cm}]^{1/5} \sigma_{00}^{(-)} (\sigma'_{010}^{(+)}). \quad (22)$$

Початкова гранична густина \bar{n}_{34} області IV зростає до певної величини \bar{n}_{\max} , якій відповідає M_{\max} . При $\bar{n} > \bar{n}_{\max}$ має місце зменшення хімічного потенціалу M з ростом густини \bar{n} , що не відображає фізичної суті явища (аналогічна картина спостерігається при $\bar{n} < \bar{n}_{\min}$).

Визначення граничних густин \bar{n}_{12} , \bar{n}_{20} , \bar{n}_{03} та \bar{n}_{34} дає змогу записати рівняння стану (16) у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{kT} &= P_a^{(-)}(T) + E_\mu + D_{13}(\sigma'_{0b}) [\Theta(\bar{n}_{12} - \bar{n}) + \\ &+ \Theta(\bar{n} - \bar{n}_{34})] + D_{13}(\sigma'_{03}) \Theta(\bar{n} - \bar{n}_{12}) \Theta(-\bar{n} + \bar{n}_{20}) + \end{aligned}$$

$$+ D_{13}(\sigma'_{01}) \Theta(\bar{n} - \bar{n}_{03}) \Theta(\bar{n}_{34} - \bar{n}), \quad (23)$$

де

$$D_{13}(\sigma'_0) = \left(\frac{\bar{n} - n_g}{\sigma_{00}^{(-)}} \right)^6 \left[e_0^{(-)} \frac{\alpha_m}{(1 + \alpha_m^2)^{1/2}} + \gamma_s^{(-)} - e_2^{(-)} \right]. \quad (24)$$

Поведінка тиску P (23) із зміною \bar{n} для різних τ зображена на рис. 4.

3. Зв'язок густини із хімічним потенціалом плинину. Граничні випадки

Нелінійне рівняння (18), яке встановлює зв'язок між густиною \bar{n} та хімічним потенціалом M , можна переписати у вигляді [10]

$$\bar{n} = n_g - M + \sigma_{00}^{(-)} \left(\tilde{h}^2 + h_{cm}^2 \right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}}. \quad (25)$$

Приведена загальна форма запису рівняння (25) або (18) дозволяє природним чином здійснювати перехід до випадків, коли одна із змінних (температура чи хімічний потенціал) є визначальною для опису поведінки параметра порядку.

Опишемо поведінку \bar{n} для деяких граничних випадків. Одним із них є відсутність хімічного потенціалу M ($M = 0$, а отже і $\tilde{h} = 0$) та $T \neq T_c$. Тоді будемо мати

$$\sigma_{00}^{(-)}(M = 0) = \frac{e_0^{(-)}}{(\beta W(0))^{1/2}} + e_{020}^{(-)}. \quad (26)$$

Тут

$$e_{020}^{(-)} = e_{02}^{(-)}(M = 0) = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \frac{f_{Iv}}{s^3}.$$

Вираз для f_{Iv} приведено в [10]. Із (25) отримуємо залежність

$$\bar{n} = n_g + \sigma_{00}^{(-)}(M = 0) \tilde{\tau}_1^\beta, \quad (27)$$

де критичний показник $\beta = \nu/2$.

Іншим граничним випадком є $M \neq 0$ та $T = T_c$. Густина \bar{n} із (25) при $T = T_c$ задовольняє рівність

$$\bar{n} = n_g - M + \sigma_{00}^{(-)}(T_c) \tilde{h}^{1/\delta}. \quad (28)$$

Тут

$$\sigma_{00}^{(-)}(T_c) = \frac{6}{5} \frac{1}{(\beta_c W(0))^{1/2}} \left[e_0^{(-)} + \gamma_s^{(-)} - e_2^{(-)} \right], \quad (29)$$

а критичний показник $\delta = 5$.

В загальному випадку ($M \neq 0$ та $T \neq T_c$) рівняння (25) можна представити таким чином:

$$\bar{n} = n_g - M + \sigma_{00}^{(-)} \left(\tilde{h}^2 + \tilde{\tau}_1^{2\beta\delta} \right)^{1/(2\delta)}. \quad (30)$$

Зазначимо, що $M \ll 1$, а $\tilde{h} \sim M$. Тому другий доданок (тобто M) у правій частині рівностей (25), (28) та (30) значно менший за третій доданок і ним можна знехтувати.

4. Рівняння для бінодалі

Рівняння для бінодалі можна одержати із (25), покладаючи $M = 0$. Тоді приходимо до рівняння (27). Підставляючи сюди вираз $\tilde{\tau}_1 = -\tau \frac{c_{11}}{q} E_2^{n_0}$, будемо мати

$$\bar{n} = n_g + \sigma_{00}^{(-)}(M=0) \left(-\tau \frac{c_{11}}{q} E_2^{n_0} \right)^\beta. \quad (31)$$

Тут E_2 – одне із власних значень матриці лінійного перетворення ренормалізаційної групи, а величина c_{11} характеризує один із коефіцієнтів розв'язків рекурентних співвідношень для моделі ρ^4 [9, 10]. Величина n_0 – різниця між точками виходу із критичного режиму флуктуацій при $T > T_c$ та $T < T_c$, а q зв'язане з усередненням квадрата хвильового вектора. Більш детальна інформація про вказані величини міститься в [10].

Розв'яжемо рівняння (31) відносно температури. Враховуючи рівності $\tau = T/T_c - 1$ та $\beta = \nu/2$, отримуємо

$$\left[\frac{\left(\frac{\bar{n}}{n_g} - 1 \right) n_g}{\sigma_{00}^{(-)}(M=0)} \right]^{2/\nu} \frac{q}{c_{11} E_2^{n_0}} = -\frac{T}{T_c} + 1 \quad (32)$$

або

$$\frac{T}{T_c} = 1 - \left\{ \left[\frac{\left(\frac{\bar{n}}{n_g} - 1 \right) n_g}{\sigma_{00}^{(-)}(M=0)} \right]^2 \right\}^{1/\nu} \frac{q}{c_{11} E_2^{n_0}}. \quad (33)$$

На основі рівняння (33) можемо побудувати криву бінодалі в координатах температура–густина (див. рис. 5). Ця крива узгоджується з прогнозними даними, які можуть бути отримані для натрію шляхом екстраполяції результатів комп'ютерного моделювання [15] до $T/T_c \approx 1$ (див. [10]).

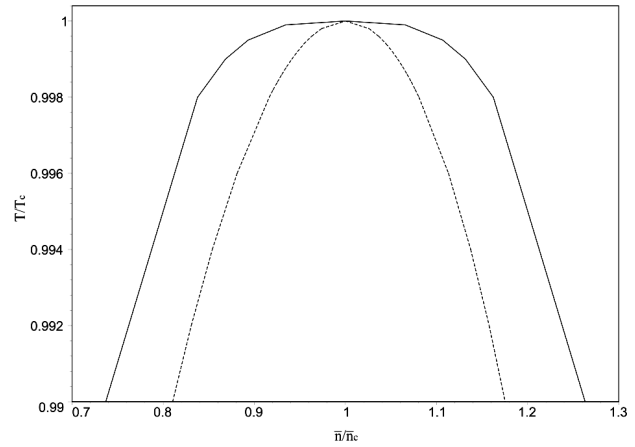


Рис. 5. Крива співзв'язування (бінодальна крива), отримана в безпосередньому околі критичної точки з врахуванням параметрів потенціалу взаємодії, характерних для натрію. Суцільна крива (купол) побудована згідно з отриманим рівнянням для бінодалі, пунктирна крива – результати наближення нульової моди [12]

Рівняння для спінодалі – граничних станів системи, які визначають межі області нестабільності, – можна знайти з умови екстремуму

$$\left. \frac{\partial(Pv/kT)}{\partial \bar{n}} \right|_T = 0$$

для рівняння стану (23), в яке слід підставити хімічний потенціал M , виражений із (18) через середню густина \bar{n} .

5. Висновки

У даній роботі з використанням коміркової моделі вивчається поведінка плинину у вузькому околі критичної точки, який цікавий (через фундаментальний та прикладний аспекти) і важкий (через суттєву роль флуктуаційних ефектів) для аналізу. Дослідження зв'язку між густиною та хімічним потенціалом при температурах $T < T_c$ дало змогу в областях зміни хімічного потенціалу визначити відповідні густини, одержати рівняння стану та рівняння для бінодалі. Подано розв'язки певного кубічного рівняння, від яких залежить рівняння стану коміркової моделі плинину. Їхній аналіз дозволив описати картину переходу одних розв'язків в інші при прямуванні хімічного потенціалу до нуля. На основі отриманого рівняння стану графічно проілюстровано зміну тиску із зростанням густини для різних температур. Виходячи із рівняння для

бінодалі, для властивих натрію мікроскопічних параметрів потенціалу Морзе побудовано бінодальну криву у вузькому околі температур. Порівняно з випадком наближення нульової моди купол кривої співіснування ширший і краще узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання [15].

1. C.-L. Lee, G. Stell, J.S. Høye. A simple SCOZA for simple fluids. *J. Mol. Liq.* **112**, 13 (2004).
2. C.E. Bertrand, J.F. Nicoll, M.A. Anisimov. Comparison of complete scaling and a field-theoretic treatment of asymmetric fluid criticality. *Phys. Rev. E* **85**, 031131 (2012).
3. A. Parola, L. Reatto. Recent developments of the hierarchical reference theory of fluids and its relation to the renormalization group. *Mol. Phys.* **110**, 2859 (2012).
4. I.R. Yukhnovskii. The phase transition of the first order in the critical region of the gas-liquid system. *Condens. Matter Phys.* **17**, 43001 (2014).
5. T.J. Yoon, Y.-W. Lee. Current theoretical opinions and perspectives on the fundamental description of supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* **134**, 21 (2018).
6. L.F. Vega. Perspectives on molecular modeling of supercritical fluids: From equations of state to molecular simulations. Recent advances, remaining challenges and opportunities. *J. Supercrit. Fluids* **134**, 41 (2018).
7. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
8. S. Pittois, B. Van Roie, C. Glorieux, J. Thoen. Thermal conductivity, thermal effusivity, and specific heat capacity near the lower critical point of the binary liquid mixture n-butoxyethanol–water. *J. Chem. Phys.* **121**, 1866 (2004).
9. M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, O.A. Dobush. The equation of state of a cell fluid model in the supercritical region. *Condens. Matter Phys.* **21**, 43502 (2018).
10. I.V. Pylyuk. Fluid critical behavior at liquid–gas phase transition: Analytic method for microscopic description. *J. Mol. Liq.* **310**, 112933 (2020).
11. M. Kozlovskii, O. Dobush. Representation of the grand partition function of the cell model: The state equation in the mean-field approximation. *J. Mol. Liq.* **215**, 58 (2016).
12. M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush, I.V. Pylyuk. Using a cell fluid model for the description of a phase transition in simple liquid alkali metals. *Ukr. J. Phys.* **62**, 865 (2017).
13. I.V. Pylyuk, O.A. Dobush. Equation of state of a cell fluid model with allowance for Gaussian fluctuations of the order parameter. *Ukr. J. Phys.* **65**, 1080 (2020).
14. I.R. Yukhnovskii. *Phase Transitions of the Second Order. Collective Variables Method* (World Scientific, 1987).
15. J.K. Singh, J. Adhikari, S.K. Kwak. Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids. *Fluid Phase Equilib.* **248**, 1 (2006).
16. E.M. Apfelbaum. The calculation of vapor-liquid coexistence curve of Morse fluid: Application to iron. *J. Chem. Phys.* **134**, 194506 (2011).
17. Y. Zhou, M. Karplus, K.D. Ball, R.S. Berry. The distance fluctuation criterion for melting: Comparison of square-well and Morse potential models for clusters and homopolymers. *J. Chem. Phys.* **116**, 2323 (2002).
18. X. Xu, C. Cheng, I.H. Chowdhury. Molecular dynamics study of phase change mechanisms during femtosecond laser ablation. *J. Heat Transfer* **126**, 727 (2004).
19. I. Last, Y. Levy, J. Jortner. Beyond the Rayleigh instability limit for multicharged finite systems: From fission to Coulomb explosion. *PNAS* **99**, 9107 (2002).
20. J.P.K. Doye, D.J. Wales. The structure and stability of atomic liquids: From clusters to bulk. *Science* **271**, 484 (1996).
21. J.P.K. Doye, R.H. Leary, M. Locatelli, F. Schoen. Global optimization of Morse clusters by potential energy transformations. *INFORMS J. Comput.* **16**, 371 (2004).
22. A. Tekin, M. Yurtsever. Molecular dynamics simulation of phase transitions in binary LJ clusters. *Turk. J. Chem.* **26**, 627 (2002).
23. C.-I. Chou, C.-L. Ho, B. Hu, H. Lee. Morse-type Frenkel-Kontorova model. *Phys. Rev. E* **57**, 2747 (1998).
24. A. Strachan, T. Cagin, W.A. Goddard, III. Phase diagram of MgO from density-functional theory and molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B* **60**, 15084 (1999).
25. T.-C. Lim. Approximate relationships between the Generalized Morse and the Extended-Rydberg potential energy functions. *Acta Chim. Slov.* **52**, 149 (2005).
26. A. Del Sol Mesa, C. Quesne, Yu.F. Smirnov. Generalized Morse potential: Symmetry and satellite potentials. *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, 321 (1998).
27. P.M. Morse, E.C.G. Stueckelberg. Diatomic molecules according to the wave mechanics I: Electronic levels of the hydrogen molecular ion. *Phys. Rev.* **33**, 932 (1929).
28. A.S. Leal, C. Gouvea dos Santos, C.M. Quintella, H.H.R. Schor. A theoretical model for the scattering of I_2 molecule from a perfluoropolyeter liquid surface. *J. Braz. Chem. Soc.* **10**, 359 (1999).
29. V. Constantoudis, C.A. Nicolaides. Stabilization and relative phase effects in a dichromatically driven diatomic Morse molecule: Interpretation based on nonlinear classical dynamics. *J. Chem. Phys.* **122**, 084118 (2005).
30. A.I. Milchev, A.A. Milchev. Wetting behavior of nanodroplets: The limits of Young's rule validity. *Europhys. Lett.* **56**, 695 (2001).
31. D. Osorio-Gonzalez, M. Mayorga, J. Orozco, L. Romero-Salazar. Entropy and thermalization of particles in liquids. *J. Chem. Phys.* **118**, 6989 (2003).
32. P. Shah, C. Chakravarty. Instantaneous normal mode analysis of Morse liquids. *J. Chem. Phys.* **116**, 10825 (2002).
33. H. Okumura, F. Yonezawa. Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials. *J. Chem. Phys.* **113**, 9162 (2000).
34. T.-C. Lim. The relationship between Lennard-Jones (12-6) and Morse potential functions. *Z. Naturforsch.* **58a**, 615 (2003).

Одержано 23.11.21

I.V. Pylyuk, M.P. Kozlovskii

FIRST-ORDER PHASE
TRANSITION IN THE FRAMEWORK
OF THE CELL FLUID MODEL: REGIONS
OF CHEMICAL POTENTIAL VARIATION
AND THE CORRESPONDING DENSITIES

A microscopic description is given for the behavior of the fluid system in an immediate vicinity of its critical point, where theoretical and experimental researches are difficult to carry out. For the temperatures $T < T_c$, the regions of chemi-

cal potential and density variations are singled out and analyzed. The equation of state of the cell fluid model in terms of temperature-chemical potential is written using the Heaviside functions. This equation is also given in terms of the temperature and density variables. As a result of the study of the relationship between the density and the chemical potential, an equation for the binodal curve is obtained in a narrow neighborhood of the critical point.

Keywords: cell fluid model, chemical potential, density, equation of state, binodal.