

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УШКАЦ СВІТЛАНА ЮРІЇВНА



УДК 533.75; 536.71

**КОНДЕНСАЦІЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ ВІРІАЛЬНИХ РОЗКЛАДІВ  
В МОДЕЛІ ГРАТКОВОГО ГАЗУ**

01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ-2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики  
Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**МОЧАЛОВ Олександр Олександрович,**  
Національний університет кораблебудування  
імені адмірала Макарова,  
професор кафедри фізики.

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент АПН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**ЧАЛИЙ Олександр Васильович,**  
Національний медичний університет  
ім. О.О.Богомольця,  
завідувач кафедри медичної та біологічної фізики.

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**РЯЗАНОВ Василь Васильович,**  
Інститут ядерних досліджень НАН України,  
провідний науковий співробітник  
відділу теоретичної фізики

Захист відбудеться “25” червня 2019 р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 26.001.08 Київського національного університету імені Тараса  
Шевченка за адресою: м. Київ, пр. Глушкова 4, к.1, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М. Максимовича  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ,  
вул. Володимирська, 58 або на сайті Науково-консультаційного центру Київського  
національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням  
<http://scc.univ.kiev.ua/abstracts>.

Автореферат розісланий “ 24 ” травня 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д.26.001.08,  
кандидат фізико-математичних наук



**О.С.Свечнікова**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Дослідження поведінки реальних газів на основі різних форм віріальних розкладів певних термодинамічних параметрів за степенями інших параметрів (тиску за степенями густини, фактору стисливості за степенями тиску або тиску й густини за степенями активності) мають довгу історію [1\* - 5\*]. Головною перевагою такого підходу є його універсальність: віріальні рівняння формально залишаються однаковими для самих різних моделей реальних газів, і в залежності від конкретного потенціалу міжмолекулярної взаємодії змінюються лише значення відповідних степеневих (віріальних) коефіцієнтів, що й обумовило широке використання цих рівнянь в таких областях знань, як молекулярна фізика, теплофізика, хімія, енергетика, метеорологія, акустика й газодинаміка, тощо, пов'язаних з теоретичними або практичними дослідженнями поведінки самих різних речовин у газоподібних станах далеких від ідеальності.

Однак, будь-які спроби застосування віріальних розкладів у конденсованих станах речовини (рідких або твердих) та в області самої конденсації завжди стикались з певними складнощами [3\*, 4\*]: як технічного характеру (практичне визначення віріальних коефіцієнтів високих порядків ще й досі залишається складною обчислювальною задачею), так і з проблемами самої теорії (справжні нескінченні степеневі розклади можуть втрачати свою аналітичність у щільних станах, а поведінка рівнянь, навіть з обмеженим набором відомих коефіцієнтів, не завжди буває збіжною з ростом порядку врахованих коефіцієнтів). Більше ніж за сто років було проведено багато теоретичних досліджень, присвячених «проблемі розбіжності віріальних розкладів» [6\* - 9\*], у пошуках можливого зв'язку між цією математичною розбіжністю та фізичним процесом конденсації, але чіткі межі застосовності відомих віріальних рівнянь так і не були встановлені, а зазначений зв'язок їх сингулярностей з процесом фазового переходу так і не знайшов свого строгого статистичного обґрунтування (тим більш, що відповідні особливі точки суттєво відрізняються для різних розкладів).

Лише нещодавно почали з'являтися певні зрушення в цьому, досить заплутаному, питанні. Зокрема, сучасні дослідження [10\* - 12\*] вказують на точку нуля ізотермічного модуля пружності розкладу тиску за степенями густини (найпоширенішої форми віріального рівняння стану), саме як на точку сингулярності відповідних розкладів для тиску й густини за степенями активності, з одного боку, та як на точку конденсації (тобто, точку насичення сухої пари), з іншого боку.

На жаль, цим висновкам ще й досі бракує дійсно строгих теоретичних доказів, а відсутність достовірної інформації стосовно всього нескінченного й точного набору віріальних коефіцієнтів для будь-якої відомої реалістичної моделі речовини поки що не дозволяє підтвердити ці висновки і на кількісному рівні.

Як наслідок, багато питань молекулярної теорії щодо особливостей поведінки віріальних серій в щільних станах речовини на сьогодні все ще залишаються відкритими, а теоретичний опис фазових переходів I роду і, зокрема, процесу конденсації в рамках статистичного підходу дійсно є актуальною проблемою молекулярної фізики та суміжних галузей.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась у рамках тематики наукових досліджень кафедри фізики Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова за програмою «Математичне моделювання фізичних процесів у мікроструктурах». Зміст дисертації узгоджений з планами виконання робіт за д/б темами «Математична модель фізичних явищ, що протікають в нестационарних системах з фазовими переходами на різних етапах технологічних процесів» (№ 1479), «Статистична теорія конденсації для реалістичних моделей речовини» (№ д.р. 0117U000348).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є дослідити особливості віріальних розкладів для статистичної моделі ґраткового газу та встановити зв'язок між цими особливостями і процесом конденсації в зазначеній моделі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Дослідити взаємозв'язок між різними формами існуючих віріальних розкладів.
2. Встановити аналітичні співвідношення для густини, активності й тиску в точках насичення та кипіння ґраткового газу для симетричних рівнянь стану цієї моделі в термінах як звідних так і незвідних групових інтегралів.
3. Розробити ефективну методику розрахунку групових інтегралів (віріальних коефіцієнтів) з урахуванням специфіки моделі ґраткового газу.
4. Обчислити групові інтеграли (віріальні коефіцієнти) якомога вищих порядків для широкого колу різних моделей ґраткового газу.
5. Дослідити асимптотику групових інтегралів з ростом порядку та розробити методику достовірної апроксимації всього нескінченного ряду цих інтегралів.
6. Провести розрахунки субкритичних ізотерм для різних моделей ґраткового газу та перевірити достовірність отриманих результатів.

Об'єктом дослідження є агрегатне перетворення газ-рідина (явище конденсації) у різних моделях ґраткового газу з симетрією «частинка – дірка».

Предметом дослідження є віріальні розклади для тиску за степенями густини, розклади для тиску й густини за степенями активності, віріальні коефіцієнти, звідні та незвідні групові інтеграли, статистичні й термодинамічні функції моделі ґраткового газу.

**Методи дослідження.** У роботі використовувались відомі математичні співвідношення, аналітичний апарат статистичної механіки, зокрема, груповий розклад статистичної суми (конфігураційного інтеграла), а також зв'язок між статистичною сумою та рівнянням стану термодинамічної системи. Розрахунок групових інтегралів (віріальних коефіцієнтів) для різних моделей ґраткового газу здійснювався за допомогою алгоритма Уїтлі з використанням відомих співвідношень між звідними та незвідними груповими інтегралами.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Під час проведення досліджень у дисертаційній роботі було досягнуто низку нових важливих теоретичних та практичних результатів:

- Отримано точний аналітичний вираз для радіусу збіжності віріальних серій за степенями активності, що є загальним для будь-яких моделей ґраткового газу з симетрією «частинка – дірка».

- Вперше аналітично (без використання кількісної інформації стосовно поведінки віріального ряду для конкретних моделей ґраткового газу) доведено строгу рівність тиску в симетричних віріальних розкладах за степенями активності в точках їх сингулярності, так само, як і в розкладах за степенями густини у відповідних точках, де їх ізотермічний модуль пружності досягає нульового значення.

- Запропоновано модифікацію алгоритму Р. Уїтлі для генерації незвідних схем інтегрування з урахуванням специфіки моделі ґраткового газу, яка суттєво спрощує розрахунок групових інтегралів високих порядків для цієї моделі.

- Розроблено методику точного визначення групових інтегралів ґраткового газу у вигляді аналітичних функцій від температури та отримано відповідні залежності віріальних коефіцієнтів (незвідних інтегралів) та звідних інтегралів до сьомого порядку для кількох моделей ґраткового газу різної геометрії й вимірності, з різними формами потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

- Встановлено, що асимптотична поведінка звідних групових інтегралів для самих різних моделей речовини (не лише ґраткових газів) з ростом порядку в точності відповідає теоремі Коші – Адамара, що, своєю чергою, відкриває нові широкі можливості визначення віріального ряду в області дуже високих порядків.

- Отримано нову форму розкладів для тиску й густини за степенями активності, що аналітично виражає внесок степеневих доданків найвищих порядків через радіус збіжності  $i$ , відповідно, спрощує вимоги до точності визначення звідних групових інтегралів дуже високих порядків.

- Запропоновано загальну апроксимацію групових інтегралів високих порядків для різних моделей ґраткового газу, яка за субкритичних температур адекватно описує поведінку таких систем від газоподібних станів до щільного пакування, включаючи область фазового переходу. Зокрема, для двовимірного ґраткового газу зі взаємодією між найближчими сусідніми частинками, ця апроксимація добре узгоджується з відомим точним розв'язком Лі – Янга.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отриманий в роботі аналітичний вираз активності фазового переходу для різних моделей ґраткових газів через параметри цих моделей, разом із строгим доказом того факту, що конденсація відбувається точно в області розбіжності віріальних розкладів за степенями активності, мають велике значення для розвитку сучасної статистичної теорії фазових переходів I роду.

Розроблена методика визначення групових інтегралів ґраткових газів у вигляді точних функціональних залежностей створює умови для майбутнього уточнення аналітичних та числових досліджень ґраткових газів (а, отже, й відомої задачі Ізінга, яка формально зв'язана зі статистичною моделлю ґраткових газів), а отримані в роботі (з використанням цієї методики) дані разом із запропонованою апроксимацією групових інтегралів високих порядків вже сьогодні дають можливість теоретично досліджувати поведінку широкого кола різних моделей ґраткового газу від газоподібних станів до конденсованих (включаючи область фазового переходу), причому, не лише на якісному, але й на кількісному рівні (з достатньо високою точністю), на відміну від існуючих раніше підходів, які були зосереджені здебільшого на дослідженнях лише навколокритичних станів ґраткових газів (або феромагнетиків в задачі Ізінга).

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, положення і висновки, що складають суть дисертації і виносяться на захист, отримано та сформульовано дисертанткою особисто. Визначення напрямків і мети досліджень, постановка задач, аналіз отриманих результатів обговорювались з науковим керівником д.т.н., проф. О. О. Мочаловим, а також з д.ф.-м.н. М. В. Ушкацем та академіком НАН України, д.ф.-м.н., проф. Л. А. Булавіним.

Дисертантка брала активну участь у підготовці до публікації наукових статей [1-13] та тез доповідей [14-23] за темою дисертаційної роботи. Її особистий внесок до статей [1-13], опублікованих зі співавторами, полягав у створенні методики визначення групових інтегралів ґраткових газів, як точних температурних залежностей [2, 3], комп'ютерній реалізації розрахунків [1, 11-13], розробці рекурсивного методу визначення звідних групових інтегралів високих порядків (на паритетній основі) та відповідних комп'ютерних алгоритмів [4, 6, 9], числових дослідженнях асимптотики звідних інтегралів і розробці (на паритетній основі) відповідних апроксимацій для інтегралів високих порядків [5, 8, 10], а також у аналітичних дослідженнях симетричної поведінки віріальних розкладів для моделі ґраткових газів [7].

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи неодноразово обговорювались на наукових семінарах кафедри фізики Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова та кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Матеріали роботи також пройшли апробацію на наступних наукових конференціях: 8th International Conference «Physics of liquid matter: Modern problems» (Київ, 2018), III міжнародна конференція «Актуальні проблеми розвитку світової науки» (Київ, 2017), XIII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2017), VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (Миколаїв, 2017), XII Міжнародна науково-практична конференція «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» (Новосибирск, 2015), I та II Міжнародні науково-практичні конференції «The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences», (Миколаїв, 2016, 2018), Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини» (Миколаїв, 2015), Всеукраїнська науково-технічної конференція «Теоретичні проблеми та прикладні аспекти сучасної технічної фізики» (Миколаїв, 2016).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 23 наукових праці, серед них 13 статей у провідних фахових виданнях України та інших країн [1-13] (8 з яких входять до науко-метричної бази Scopus [1-8]: 4 статті в Physical Review E; 1 стаття в Pramana – Journal of Physics; 3 статті в Ukrainian Journal of Physics) та 10 тез доповідей на наукових конференціях [14-23].

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотацій українською та англійською мовою, переліку праць здобувача, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 177 найменувань, та 2 додатків. Дисертація містить 39 рисунків та 11 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 185 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність обраної теми дисертації, формулюється мета, головні задачі та методи досліджень. Показано новизну та практичну цінність отриманих результатів, зв'язок роботи з науковими темами, наведено інформацію щодо особистого внеску здобувача до статей, опублікованих у співавторстві, та стосовно апробації результатів дисертації.

**Перший розділ** дисертації присвячений дослідженням особливостей поведінки (і зв'язку між цими особливостями) трьох найбільш використовуваних в теорії та на практиці форм віріальних розкладів:

- розкладу тиску за степенями густини (найвідоміша форма віріального рівняння стану – ВРС),

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \sum_{i \geq 2} B_i \rho^i = \rho \left( 1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \beta_k \rho^k \right), \quad (1)$$

в термінах *віріальних коефіцієнтів*  $B_i(T)$  [1\*] або *незвідних групових інтегралів*  $\beta_k(T)$  [2\*, 3\*], безпосередньо зв'язаних між собою,

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1} \beta_k;$$

- розкладів тиску й густини за степенями активності (ВРСА),

$$\left. \begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \sum_{n=1}^{\infty} b_n z^n \\ \rho &= \sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

в термінах *звідних групових інтегралів*  $b_n(T)$  [3\*];

- розкладу фактору стисливості за степенями тиску (ВРСТ) [5\*],

$$\frac{P}{k_B T \rho} = 1 + \sum_{n \geq 2} C_n \left( \frac{P}{k_B T} \right)^{n-1}. \quad (3)$$

Перш за все, було встановлено, що для заданого парного потенціалу міжмолекулярної взаємодії  $u(r)$  кожен степеневий коефіцієнт двох останніх форм віріальних розкладів (звідний груповий інтеграл  $b_n$  ВРСА (2) або коефіцієнт  $C_n(T)$  ВРСТ (3) будь-якого порядку  $n$ ) в теорії строго визначається певним набором незвідних інтегралів  $\{\beta_k\}$  (або набором відповідних віріальних коефіцієнтів  $\{B_i\}$ ) ВРС (1) усіх нижчих порядків ( $k < n$ ) для цього потенціалу, а *не навпаки*: звичайно, можна отримати формальні математичні співвідношення і для оберненого переходу (визначення кожного  $\beta_k$  на основі відомого набору  $\{b_n\}$  або  $\{C_n\}$ ), але такий підхід буде вже скоріше емпіричним (наприклад, у пошуках найкращої апроксимації дослідних залежностей) і не має жодного сенсу з точки зору статистичної теорії [3\*]. Причому, навіть, *скінченний* набір  $\{\beta_k\}$ , де починаючи з якогось певного порядку усі незвідні інтеграли вважаються рівними нулю (наприклад, їх значеннями нехтують у певному наближенні, або їх значення не можуть бути визначеними з якихось технічних причин), насправді завжди визначає *повні й нескінченні* набори звідних групових інтегралів  $\{b_n\}$  у ВРСА (2) та  $\{C_n\}$  у ВРСТ (3), в яких лише обмежена кількість перших членів ( $n \leq k_{\max} + 1$ ) буде визначатись *дійсно точно* (до того ж

самого порядку  $k_{\max} + 1$ , в якому було урізано ВРС), а усі інші  $b_n$  та  $C_n$  будуть вже наближеними (але не рівними нулю!).

З одного боку, це виправдовує широке використання самого ВРС на практиці: набагато зручніше досліджувати його зазвичай скінченний ряд, замість відповідних ВРСА або ВРСТ нескінченного порядку. З іншого боку, будь-які спроби «покращити» збіжність ВРС шляхом заміни його якимись *скінченними* ВРСА або ВРСТ [5\*] (збіжність яких іноді може «здаватись» навіть кращою) є теоретично *абсолютно некоректними*: такі спроби, звичайно, можуть мати місце в різного роду емпіричних підходах, але з *позицій статистичної теорії* вони просто не мають жодних обґрунтувань.

Зокрема, на основі існуючих складних математичних співвідношень [3\*] був отриманий рекурсивний алгоритм, який дозволяє визначити будь-який звідний інтеграл  $b_n$  (фактично необмеженого порядку), на основі відомого набору незвідних  $\{\beta_k\}$  (цей набір може містити довільне число ненульових членів):

$$b_n = \frac{A_{n,n-1}}{n^2}, \quad (4)$$

де

$$A_{n,i} = n \sum_{k=1}^i \frac{k}{i} \beta_k A_{n,i-k}; \quad A_{n,0} = 1.$$

Відповідні розрахунки показали, що з ростом числа  $n_{\max}$  врахованих звідних інтегралів ізотерми ВРСА (2) в області не дуже щільних станів дійсно починають збігатись (див. Рис. 1) до ізотерм відповідного ВРС (1) (на основі коефіцієнтів якого й розраховувались звідні інтеграли ВРСА).

Однак, у зв'язку між ВРС та ВРСА існує ще один важливий аспект: ВРС (1) може вважатись адекватною заміною ВРСА (2) (завжди нескінченного порядку) *лише в області збіжності* останнього (навіть незважаючи на те, що ВРС скінченного порядку завжди залишається аналітичним, його поведінка поза межами збіжності відповідного ВРСА вже перестає коректно відображати справжню поведінку статистичної суми), і цей висновок повністю відповідає результатам сучасних досліджень групового розкладу статистичної суми на основі твірних функцій [10\*, 11\*].

Гранична густина  $\rho_G$ , за якою ВРС (1) повністю *втрачає свою адекватність* виражається рівнянням

$$\sum_{k \geq 1} k \beta_k \rho_G^k = 1, \quad (5)$$

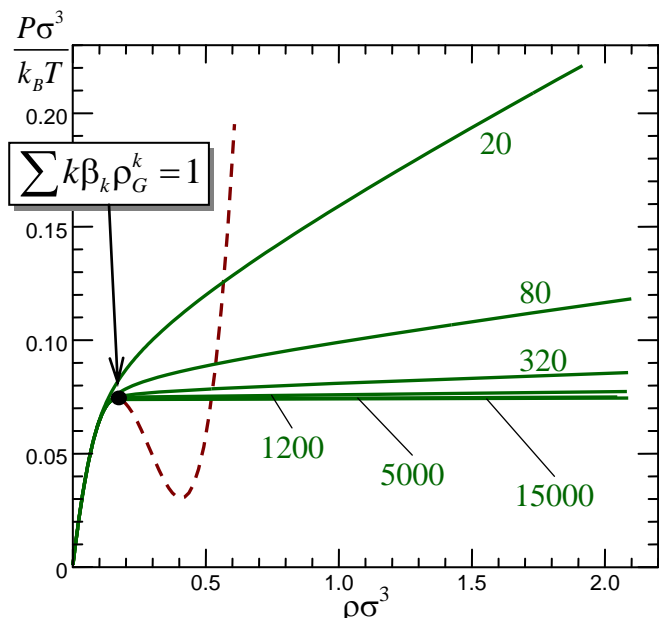
що відповідає нулю ізотермічного модуля пружності ВРС та ВРСА (див. Рис. 1), і та ж сама густина  $\rho_G$  в точності *визначає радіус збіжності* ВРСА:

$$z_G = \rho_G \cdot \exp\left(-\sum_{k \geq 1} \beta_k \rho_G^k\right). \quad (6)$$

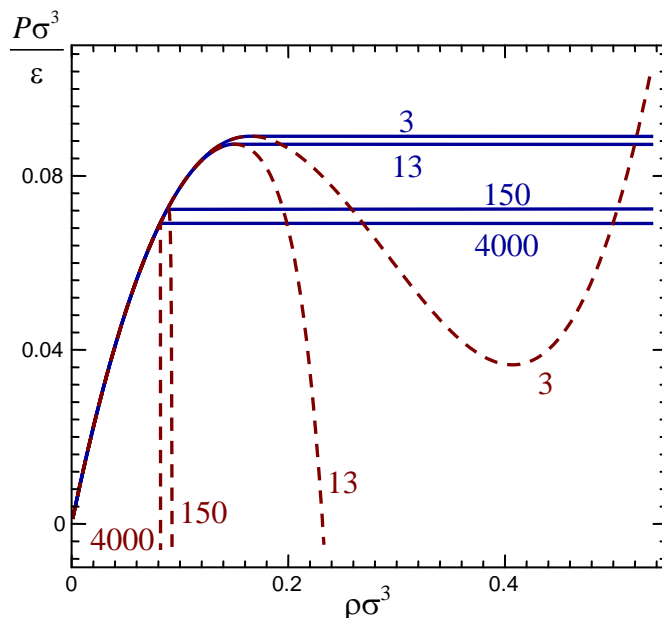
Коли активність  $z$  у ВРСА (нескінченного або дуже великого порядку) досягає цієї величини  $z_G$ , ряд для густини має розбіжність, яка відповідає стрибку густини (див. Рис. 1) за сталих значень тиску та активності (тобто, хімічного потенціалу).

Саме таку поведінку демонструє нещодавно отримане на основі точного групового розкладу статистичної суми рівняння стану [10\*] в термінах незвідних





**Рис. 1.** Субкритичні ізотерми ВРС (1) (пунктир) з урахуванням перших трьох незвідних інтегралів  $\{\beta_1, \beta_2, \beta_3\}$  та ВРСА (2) різних порядків (суцільні лінії із зазначеним числом  $n_{\max}$  звідних інтегралів, що розраховувались в (4) на основі того ж набору трьох незвідних) для моделі Леннард-Джонса ( $T = 1.28\varepsilon/k_B$ )



**Рис. 2.** Ізотерми ВРС (пунктир) та рівняння на основі точного групового розкладу [10\*] (суцільні лінії) для моделі Леннард-Джонса ( $T = 1.2\varepsilon/k_B$ ) з різним числом незвідних інтегралів (числа вказують їх максимальний порядок  $k_{\max}$ ). Інтегрالي високих порядків ( $k > 7$ ) екстрапольовані згідно даних роботи [13\*]

інтегралів  $\{\beta_k\}$ , яке, на відміну від ВРС, вже коректно відтворює поведінку ВРСА, навіть поза точкою  $\rho_G$  нуля ізотермічного модуля пружності (див. Рис. 2). Саме на точку  $\rho_G$  з (5) і вказували нещодавні дослідження [10\*, 11\*], як на *точку насичення*, де й починається процес конденсації.

У **другому розділі** всі зазначені вище особливості поведінки ВРС (1) і ВРСА (2) досліджувались на прикладі відомої статистичної моделі *граткового газу* [14\*] – системи з дискретним конфігураційним простором, молекули якої можуть займати лише строго визначені положення у вузлах або комірках певних просторових ґраток. Цю модель часто формально пов'язують з так званою задачею Ізінга [15\*] (опису процесів намагнічування), а Ц. Лі та Ч. Янг на основі такої аналогії навіть отримали точні параметри фазового переходу для специфічної моделі двовимірного газу з квадратними ґратками [16\*].

Нещодавно [17\*, 18\*] для широкого класу моделей ґраткових газів з симетрією «частинка – дірка» (потенціал міжмолекулярної взаємодії повинен мати *абсолютно тверде ядро*», геометрія якого збігається з одиничною коміркою ґраток, і може містити будь-які сферично-симетричні або анізотропні притягання й відштовхування *скінченного* характеру на інших відстанях між молекулами) були отримані *вірйальні розклади для щільних станів*:

- розклад тиску за степенями густини числа «дірок» (СВРС) [17\*],

$$\frac{P}{k_B T} = \rho_0 \ln\left(\frac{\rho_0}{\rho'}\right) + \rho_0 \frac{u_0}{k_B T} + \rho' \left(1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \beta_k \rho'^k\right) + \rho_0 \sum_{k \geq 1} \beta_k \rho'^k, \quad (7)$$

симетричний до ВРС (1);

- розклади тиску й густини (СВРСА) [18\*],

$$\left. \begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \rho_0 \left( \frac{u_0}{k_B T} + \ln \frac{\rho_0}{\eta} \right) + \sum_{n \geq 1} b_n \eta^n \\ \rho &= \rho_0 - \sum_{n \geq 1} n b_n \eta^n \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

за степенями *оберненої активності*,

$$\eta = \frac{\rho_0^2}{z} \exp\left(\frac{2u_0}{k_B T}\right), \quad (9)$$

симетричні до ВРСА.

У цих розкладах  $\rho_0$  і  $u_0$  – густина й питома потенціальна енергія (на одну молекулу) в стані *щільного пакування*, відповідно, а  $\rho' = \rho_0 - \rho$  визначає густину числа «дірок» (їх кількість в одиниці об'єму). Обидва рівняння стану, СВРС (7) та СВРСА (8), містять ті ж самі набори звідних  $\{b_n\}$  та незвідних  $\{\beta_k\}$  інтегралів, що й відповідні рівняння для розріджених станів, ВРС (1) та ВРСА (2), а їх симетрія відкриває нові можливості в статистичному описі конденсації, які залишились поза увагою в попередніх дослідженнях [17\*, 18\*].

Насамперед, ідентичність самих рядів за степенями оберненої активності ( $\sum b_n \eta^n$ ) в СВРСА (8) та рядів за степенями самої активності ( $\sum b_n z^n$ ) у ВРСА (2) безпосередньо означає й *тотожність їх особливих точок*, а рівність активності та оберненої активності в (9) дає вираз для такого *особливого значення*:

$$z_G \equiv \eta_L = \rho_0 \exp\left(\frac{u_0}{k_B T}\right). \quad (10)$$

Проста підстановка цієї величини до ВРСА (2) та СВРСА (8) показує, що цій активності *завжди відповідає строго однаковий тиск в обох розкладах*.

За свехкритичних температур це означає, що для ВРСА та СВРСА зі справжнім нескінченним і точним набором групових інтегралів зазначеній активності відповідає медіана густини ( $\rho = \rho_0/2$ ), в якій ці рівняння просто збігаються одне з одним (див. Рис. 3 а).

Однак за *субкритичних температур* ситуація принципово змінюється. Сучасні дослідження [10\*, 11\*] визначають субкритичні температури як такі, де існує дійсний позитивний розв'язок рівняння (5) (тобто, існує густина  $\rho_G$ , за якої ізотермічний модуль пружності віріальних розкладів досягає нуля), а, отже, існує й скінченний радіус збіжності  $z_G$  (6). Саме цей радіус збіжності  $z_G$  і буде абсолютно однаковою для обох рівнянь (ВРСА та СВРСА) особливою величиною активності (10), а головне, що цьому єдиному значенню активності  $z_G$  в кожному рівнянні відповідає *своя густина* ( $\rho_G$  для ВРСА та  $\rho_L = \rho_0 - \rho_G$  для СВРСА), хоча тиск в цих точках, як і раніше, вони дають однаковий (див. Рис. 3 б).

Таким чином, за субкритичних температур вираз (10) визначає *активність фазового переходу I роду* – переходу, якому й відповідає стрибок густини за одного й того ж самого значення тиску та за одного певного значення активності (або хімічного потенціалу). Зокрема, підстановка в (10) параметрів  $\rho_0$  та  $u_0$  моделі двовимірного газу з квадратними ґратками дає *в точності активність фазового переходу* зазначеного вище розв'язку Лі – Янга [16\*], але отриманий вираз (10) є при

цьому набагато *загальнішим*: він визначає *активність фазового переходу ґраткових газів довільної геометрії та вимірності з різними потенціалами міжмолекулярної взаємодії*.

Що стосується розкладів за степенями густини (з яких виключено залежність від активності), то та ж сама рівність  $z_G$  у (6) та (10) визначає й віріальний ряд з *незвідними інтегралами* в точці  $\rho_G$ :

$$\sum_{k \geq 1} \beta_k \rho_G^k = -\ln \left( \frac{\rho_0}{\rho_G} \right) - \frac{u_0}{k_B T},$$

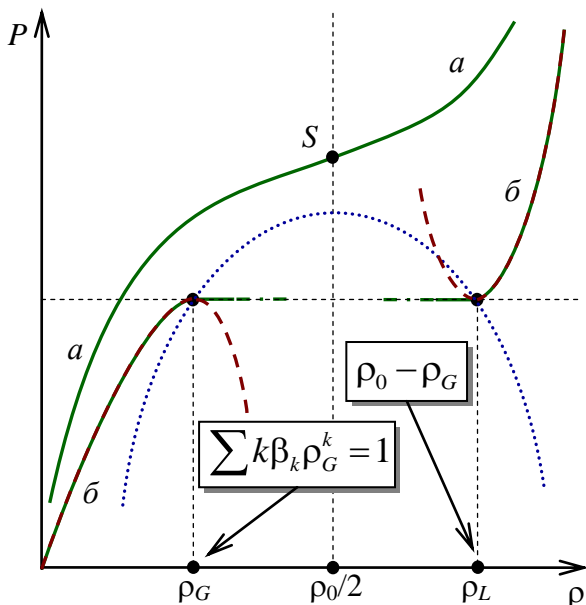
підстановка якого у ВРС (1) та СВРС (7) *строго вирівнює тиск* і в цій парі симетричних рівнянь (див. пунктир на Рис. 3).

Така поведінка робить вже неможливою інтерпретацію точок  $\rho_G$  та  $\rho_L$  інакше, ніж *точок насичення та кипіння ґраткових газів*. Звичайно, для інших статистичних моделей поки що відсутні симетричні розклади у щільних станах, і, відповідно, відсутній простий спосіб визначення точки кипіння  $\rho_L$ , але, завдяки загальності самих віріальних розкладів, природа точки насичення  $\rho_G$  повинна бути однаковою, як для ґраткових газів, так і для інших моделей: різниця може бути лише кількісною, завдяки різниці числових значень звідних та незвідних групових інтегралів в наборах  $\{b_n\}$ ,  $\{\beta_k\}$  для різних моделей речовини.

Варто додатково підкреслити, що отримані висновки щодо природи точки  $\rho_G$  та фізичного змісту розбіжності розкладів за степенями активності базуються лише на

*строгих аналітичних співвідношеннях*, фактично не беручи до уваги жодну кількісну інформацію щодо конкретних наборів групових інтегралів  $\{b_n\}$  або  $\{\beta_k\}$  для якоїсь певної моделі ґраткового газу, і, при цьому, *повністю узгоджуються*, як з відомими розв'язками для специфічних моделей ґраткових газів [16\*], так і з результатами, отриманими в нещодавніх дослідженнях інших статистичних моделей [10\*, 11\*].

З іншого боку, залишається ще багато проблем, пов'язаних з *практичним використанням* отриманих теоретичних результатів. Зокрема, хоча активність  $z_G$  фазового переходу ґраткових газів і може вже бути визначена в (10) цілком аналітично, однак розрахунки інших параметрів (таких, як тиск фазового переходу або густина в точках насичення  $\rho_G$  і кипіння  $\rho_L$ ) все одно потребують інформації щодо конкретних наборів самих групових інтегралів ( $\{b_n\}$  або  $\{\beta_k\}$ ), і саме цим проблемам були присвячені два останніх розділи дисертації.



**Рис. 3.** Типові свержкритичні (а) і субкритичні (б) ізотерми ВРСА (2) (ліворуч від точки  $\rho_0/2$ ) та СВРСА (8) (праворуч від тієї ж точки). Пунктиром показані також субкритичні ізотерми відповідних ВРС (1) та СВРС (7) (за свержкритичних температур розклади за степенями густини та активності з повним і точним набором групових інтегралів повинні повністю збігатись)

У третьому розділі були проведені розрахунки кількох перших групових інтегралів (порядок обмежувався технічними можливостями наявного обчислювального обладнання) для кількох конкретних моделей ґраткового газу.

Дискретність конфігураційного простору таких моделей перетворює їх групові інтеграли на скінченні (а, отже, й точні) суми. Зокрема, для найпростішого потенціалу прямокутної ями (Square-Well або SW потенціал, див. Рис. 4),

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & (r_{ij} = 0) \\ -\varepsilon, & (0 < r_{ij} \leq r_0) \\ 0, & (r_{ij} > r_0) \end{cases} \quad (11)$$

функція Майєра [3\*] для кожної пари молекул в певній групі може приймати лише три значення ( $-1$ ,  $f(\varepsilon, T)$  або  $0$ ) на різних відстанях між молекулами.

Відповідно, була розроблена методика визначення групових інтегралів у вигляді абсолютно точних функціональних залежностей від температури, а точніше – поліномів від скінченного числа можливих значень функції Майєра:

$$\beta_k(T) k! \rho_0^k = a_0 + a_1 f + a_2 f^2 + \dots + a_l f^l, \quad (12)$$

де цілі числа  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_l$  можуть приймати як негативні, так і позитивні значення (або взагалі нульові) і визначаються сумою по усім точкам конфігураційного простору, де за допомогою арифметично-логічних операцій визначався знак і степінь величини  $f$  для кожного підінтегрального добутку функцій Майєра в групі.

Для розрахунків інтегралів високих порядків, по причині надзвичайно великої кількості точок інтегрування разом з великим числом різних «незвідних» добутків в кожній такій точці, розроблена методика була пристосована до багатопоточних обчислень на сучасних графічних процесорах. Зокрема, було запропоновано суттєве спрощення відомого алгоритму Уїтлі [19\*] (який зазвичай використовується для генерації повного «незвідного» підінтегрального виразу), що дозволило реалізувати найбільш складні його операції не в кожній точці інтегрування, а лише один раз для всієї отриманої суми.

В результаті, були отримані точні залежності від  $T$  у формі (12) звідних групових інтегралів до сьомого порядку (незвідних – до шостого), включно, для широкого колу ґраткових газів з SW потенціалом (11): одновимірних, двовимірних та тривимірних ґраток різної геометрії за різних значень параметру  $r_0$  (див. Рис. 4).

Наприклад, в Таблиці 1 наведено звідні групові інтеграли для двовимірної моделі з квадратними ґратками, де кожна молекула може притягувати інші лише в чотирьох найближчих сусідніх комірках («модель Лі – Янга», для якої існують точні параметри фазового переходу [16\*] і для якої параметр  $r_0 = 1$ ).

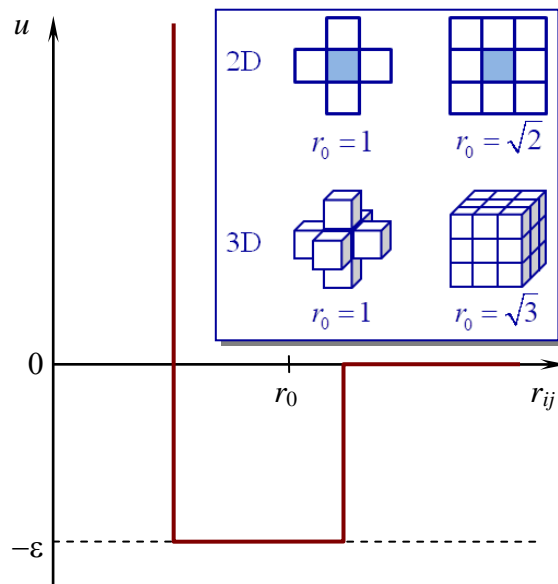


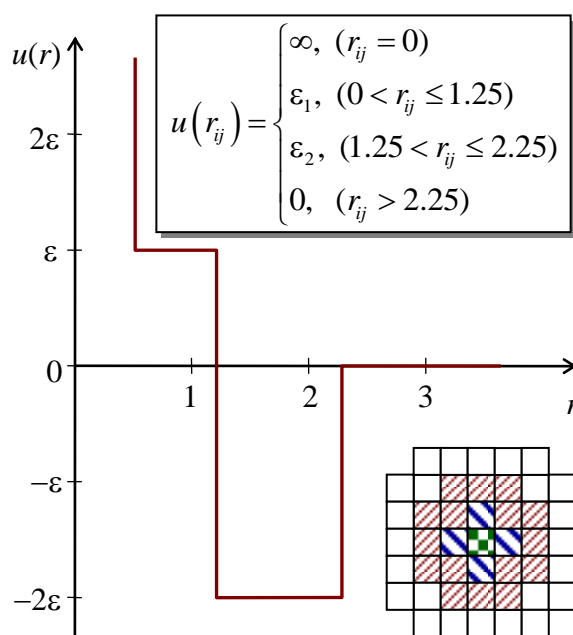
Рис. 4. SW потенціал (11) має «абсолютно тверде ядро» і описує притягання лише в одній «першій координаційній сфері», але змінюючи параметр  $r_0$  можна змінювати число молекул в цій «сфері»

**Таблиця 1.** Звідні інтеграли двовимірного квадратного ґраткового газу з SW потенціалом (11) для  $r_0 = 1$  (модель Лі – Янга)

$n$	$n!b_n\rho_0^{n-1}$
2	$4\cdot f - 1$
3	$36\cdot f^2 - 24\cdot f + 2$
4	$24\cdot f^4 + 528\cdot f^3 - 600\cdot f^2 + 144\cdot f - 6$
5	$960\cdot f^5 + 9960\cdot f^4 - 17760\cdot f^3 + 7680\cdot f^2 - 960\cdot f + 24$
6	$1440\cdot f^7 + 38880\cdot f^6 + 224640\cdot f^5 - 598320\cdot f^4 + 402240\cdot f^3 - 93600\cdot f^2 + 7200\cdot f - 120$
7	$110880\cdot f^8 + 1572480\cdot f^7 + 5453280\cdot f^6 - 22639680\cdot f^5 + 21666960\cdot f^4 - 7922880\cdot f^3 + 1159200\cdot f^2 - 60480\cdot f + 720$

Крім того, були розраховані групові інтеграли для ґраткових газів із *суттєво складнішим* потенціалом взаємодії (див. Рис. 5), який враховує вже два різні притягання або відштовхування у двох координаційних сферах (у двовимірному випадку є чотири найближчих комірки в першій сфері та шістнадцять – у другій, див. Рис. 5). Для такого потенціалу існує вже чотири різних значення функції Майєра ( $-1$ ,  $f(\varepsilon_1, T)$ ,  $g(\varepsilon_1, T)$  або  $0$ ), а отримані вирази незвідних групових інтегралів у формі полінома (12) (вже двох функцій:  $f$  та  $g$ ) для двовимірних ґраток наведено в Таблиці 2.

З одного боку, отримані дані помітно розширюють можливості практичного використання відповідних віріальних розкладів, але розрахунки показали, що за наближення до *області фазового переходу*



**Рис. 5.** Потенціал зі скінченними відштовхуванням (бар'єр висотою  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ ) та притяганням (яма глибиною  $\varepsilon_2 = -2\varepsilon$ )

**Таблиця 2.** Незвідні інтеграли двовимірного квадратного ґраткового газу зі складним потенціалом взаємодії (Рис. 5)

$k$	$k!\beta_k\rho_0^k$
1	$16\cdot g + 4\cdot f - 1$
2	$(36\cdot g - 12)\cdot f^2 + 96\cdot g^2\cdot f + 72\cdot g^3 - 48\cdot g^2 - 1$
3	$(12\cdot g^2 + 24\cdot g + 12)\cdot f^4 + (192\cdot g^3 + 648\cdot g^2 - 144\cdot g + 40)\cdot f^3 +$ $+ (216\cdot g^4 + 2112\cdot g^3 + 240\cdot g^2 - 216\cdot g + 12)\cdot f^2 + (240\cdot g^5 + 2400\cdot g^4 + 1104\cdot g^3 - 576\cdot g^2)\cdot f +$ $+ 12\cdot g^6 + 792\cdot g^5 + 336\cdot g^4 - 272\cdot g^3 + 448\cdot g^2 - 1$
4	$(160\cdot g^5 + 800\cdot g^4 + 1600\cdot g^3 + 1280\cdot g^2 + 160\cdot g - 160)\cdot f^5 +$ $+ (340\cdot g^6 + 3480\cdot g^5 + 12620\cdot g^4 + 16280\cdot g^3 - 1620\cdot g^2 + 320\cdot g - 220)\cdot f^4 +$ $+ (320\cdot g^7 + 4960\cdot g^6 + 30080\cdot g^5 + 67200\cdot g^4 + 10800\cdot g^3 - 72000\cdot g^2 + 960\cdot g - 80)\cdot f^3 +$ $+ (160\cdot g^8 + 3320\cdot g^7 + 28560\cdot g^6 + 106520\cdot g^5 + 55680\cdot g^4 - 18720\cdot g^3 - 1600\cdot g^2 + 360\cdot g)\cdot f^2 +$ $+ (880\cdot g^8 + 13280\cdot g^7 + 65840\cdot g^6 + 158400\cdot g^5 - 15840\cdot g^4 - 7360\cdot g^3 + 960\cdot g^2)\cdot f +$ $+ 980\cdot g^8 + 14680\cdot g^7 + 19160\cdot g^6 - 1440\cdot g^5 - 2800\cdot g^4 + 400\cdot g^3 - 1$



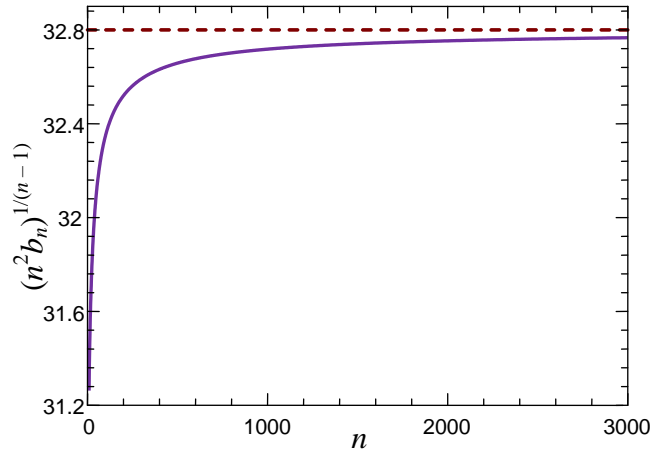
збіжність *скінченних* розкладів з підвищенням порядку врахованих групових інтегралів все ж таки є *занадто повільною*. Незважаючи на те, що поведінка отриманих ізотерм узгоджується із зробленими раніше теоретичними висновками на якісному рівні, *кількісна точність* рівнянь, навіть з коефіцієнтами до сьомого порядку, все ще залишається *незадовільною*: значення тиску, які дають ВРСА (2) та СВРСА (8) в області своєї розбіжності дуже помітно відрізняються одне від одного, а у випадку «моделі Лі – Янга», ще й суттєво відхиляються від точних параметрів фазового переходу [16\*].

Тому, останній **п'ятий** розділ дисертації був присвячений підвищенню точності віріальних розкладів шляхом достовірної апроксимації *необмежених наборів групових інтегралів* для різних моделей ґраткового газу. Як вже було зазначено вище [див. рекурсивне співвідношення (4)], будь-який набір (навіть скінченний) незвідних інтегралів  $\{\beta_k\}$  завжди визначає нескінченний набір звідних  $\{b_n\}$  разом із густиною  $\rho_G$  в (5) та відповідним радіусом збіжності  $z_G$  (6).

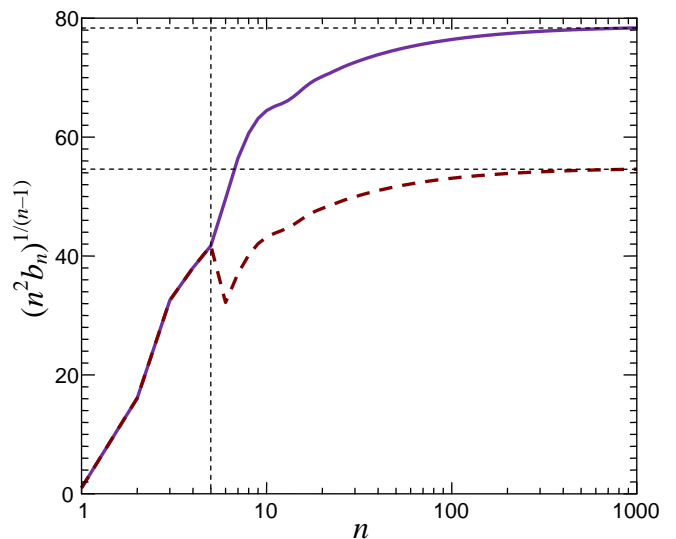
Проведені в роботі числові дослідження показали, що *асимптотика* звідних групових інтегралів з ростом порядку повністю узгоджується з *теоремою Коші – Адамара* [20\*]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n^2 b_n) = z_G^{-(n-1)}. \quad (13)$$

Важливо, що аналогічна асимптотика спостерігалась для *самих різних моделей* (не лише ґраткових газів, див. Рис. 6, 7) за різних субкритичних температур з урахуванням різного числа незвідних інтегралів. Така загальна поведінка в принципі дозволяє відносно просто визначати звідні інтеграли високих порядків в (13) через радіус збіжності  $z_G$ , замість громіздких обчислень в (4), але суттєвою проблемою при цьому є те, що *обмеженість* відомих наборів  $\{\beta_k\}$  призводить до значної *неточності* самої величини  $z_G$ , а, отже, й неточності відповідних звідних інтегралів. Однак для ґраткових газів, отриманий аналітично *точний* радіус збіжності (10) *вперше* дозволяє підійти до визначення *коректного* набору



**Рис. 6.** Звідні інтеграли потенціалу Морзе ( $T = 1.0\epsilon/k_B$ ;  $\alpha D = 4.0$ ) з урахуванням чотирьох незвідних інтегралів. Пунктирна лінія відповідає оберненому значенню відповідного радіусу збіжності  $z_G$  (6)



**Рис. 7.** Звідні інтеграли моделі Лі – Янга ( $T = 0,5\epsilon/k_B$ ), розраховані на основі п'ятих незвідних в (4) (суцільна лінія), та апроксимованих рівнянням (14) (пунктир). Горизонтальні лінії відповідають радіусу  $z_G$  (6) (верхня) та точному радіусу  $z_G^0$  (10) (нижня). Вертикальна лінія вказує максимальний порядок точно відомих інтегралів

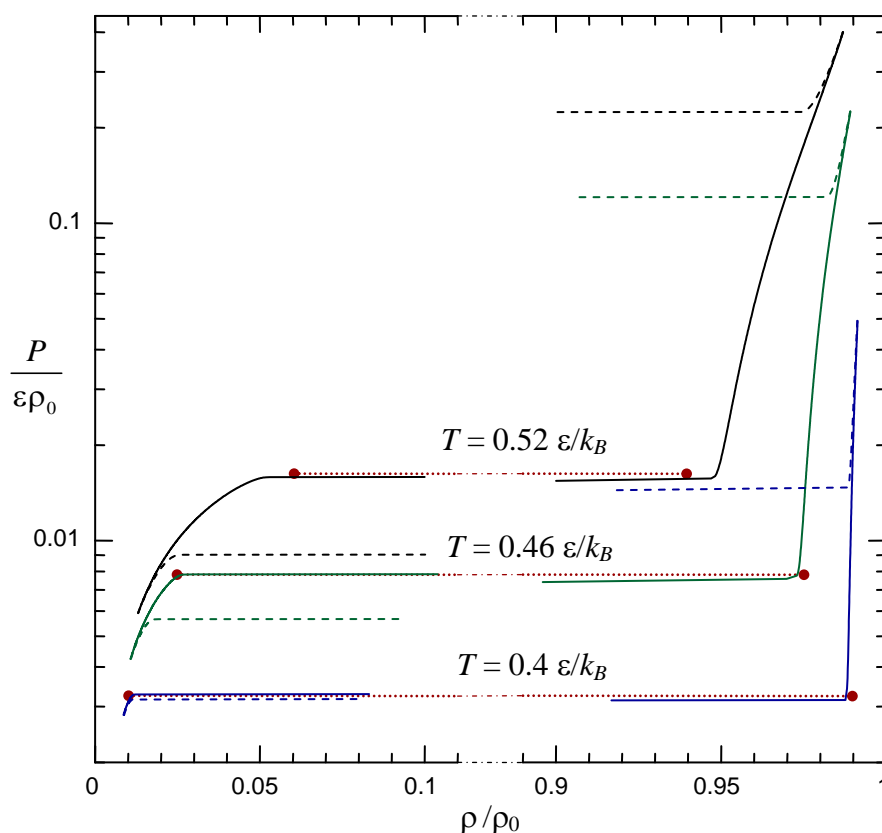
групових інтегралів, не лише з боку нижчих порядків, а навпаки, з боку нескінченних порядків, на основі тієї ж теореми Коші – Адамара.

Відповідно, була запропонована апроксимація усього нескінченного набору звідних інтегралів ґраткових газів, в якій залишались незмінними лише значення кількох перших (точно відомих) інтегралів, а поведінка всіх інших визначалась їх наближеною асимптотикою, яка масштабувалась таким чином, щоб відповідати вже дійсно точному радіусу збіжності  $z_G^0$  замість наближеного  $z_G$  (див. пунктир на Рис. 7):

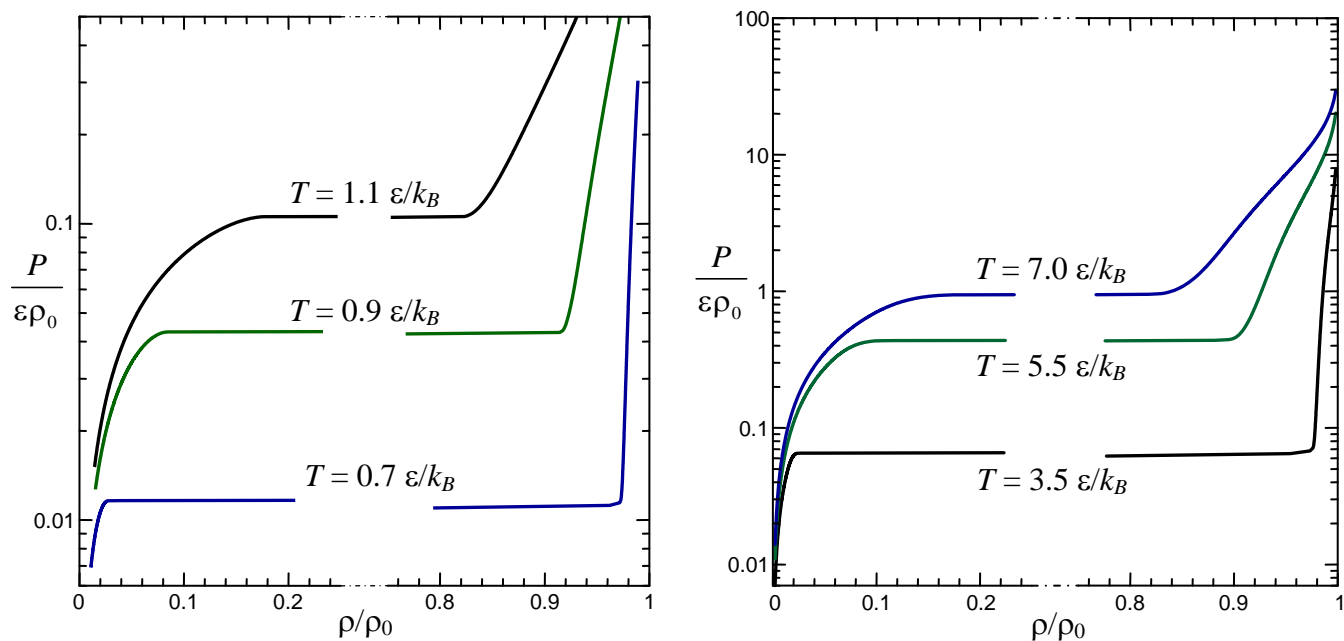
$$b_n^0 = b_n \left( \frac{z_G}{z_G^0} \right)^{n-1}. \quad (14)$$

Принципові зміни в точності відповідних віріальних розкладів наочно демонструє Рис. 8. Для моделі Лі – Янга ВРСА (2) та СВРСА (8) з відкоригованим за допомогою (14) набором групових інтегралів  $\{b_n^0\}$  (див. суцільні лінії на Рис. 8) дають в області розбіжності вже майже однакові значення тиску, і ці значення, разом зі значеннями густини в точках насичення й кипіння, вже досить добре збігаються з відомими точними параметрами [16\*] (на порядки краще, ніж рівняння з немасштабованим набором  $\{b_n\}$ , див. відповідні пунктирні лінії на Рис. 8).

Звичайно, запропонована апроксимація поки що залишається дуже спрощеною, і в майбутньому може уточнюватись по мірі надходження нової інформації щодо групових інтегралів більш високих порядків або з розробкою коректніших функцій



**Рис. 8.** Ізотерми ВРСА (2) (ліворуч) та СВРСА (8) (праворуч) моделі Лі – Янга зі звідними інтегралами до порядку  $n = 10000$ , розрахованими лише на основі перших п'ятьох незвідних [за допомогою (4)] (пунктир) та з використанням апроксимації (14) (суцільні лінії). Точки відповідають точним параметрам фазового переходу [16\*]



**Рис. 9.** Ізотерми ВРСА (2) та СВРСА (8) зі звідними інтегралами апроксимованими рівнянням (14) для тривимірної моделі кубічного ґраткового газу з SW-потенціалом (11) (ліворуч) та для двовимірного ґраткового газу зі складним потенціалом міжмолекулярної взаємодії, показаним на Рис. 5 (праворуч)

переходу від відомих інтегралів нижчих порядків до асимптотичних (а, отже, також відомих) значень інтегралів найвищих порядків, але, навіть на цьому етапі, вона вже дозволяє з достатньою точністю проводити *кількісні* дослідження поведінки широкого кола самих різних моделей ґраткового газу у *будь-яких субкритичних станах* (див Рис. 9): від газоподібних до конденсованих (включаючи саму область фазового переходу), щодо яких на сьогодні *відсутня достовірна інформація з інших джерел*.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що віріальному розкладу за степенями густини з певним набором відомих незвідних групових інтегралів в теорії повинні строго відповідати лише нескінченні розклади за степенями тиску або степенями активності, і, відповідно, область застосовності такого розкладу за степенями густини є завжди обмеженою радіусом збіжності нескінченних розкладів за степенями інших параметрів.

2. Вперше отримано строгий аналітичний вираз для радіуса збіжності віріальних розкладів за степенями активності, що є загальним для усіх ґраткових газів з симетрією «частика – дірка» будь-якої геометрії та вимірності з різними потенціалами міжмолекулярної взаємодії і містить усього два параметри конкретної моделі ґраткового газу: енергію окремої частинки та густину в стані щільного пакування.

3. Вперше строго аналітично доведено рівність тиску в симетричних віріальних розкладах, як за степенями активності, так і за степенями густини, в точках нуля їх ізотермічного модуля пружності, які в точності відповідають зазначеному вище радіусу збіжності, що, своєю чергою, відповідає ознакам конденсації та визначає цей радіус збіжності як активність фазового переходу ґраткових газів.



4. Отримані аналітичні співвідношення цілком узгоджуються з результатами інших сучасних теоретичних досліджень процесу конденсації в різних статистичних моделях речовини (не лише ґраткових газів), так само, як і з існуючими даними по ґратковим газам (зокрема, з точним розв'язком Лі – Янга для фазового переходу двовимірної моделі ґраткового газу).

5. З метою розширити можливості практичного використання отриманих теоретичних результатів була розроблена нова методика визначення групових інтегралів ґраткових газів у вигляді абсолютно точних функціональних залежностей від температури та отримані відповідні залежності незвідних інтегралів до шостого порядку (звідних – до сьомого) для кількох моделей ґраткового газу різної геометрії та вимірності з різними потенціалами міжмолекулярної взаємодії.

6. Встановлено, що асимптотична поведінка звідних групових інтегралів самих різних моделей речовини повністю узгоджується з відомою теоремою Коші – Адамара, тобто визначається відомим радіусом збіжності віріальних розкладів за степенями активності, та запропоновано новий підхід до визначення всього нескінченного набору групових інтегралів з боку найвищих порядків, який вперше дозволив адекватно описати субкритичну поведінку різних ґраткових газів від газоподібних станів до конденсованих, включаючи область фазового переходу, не лише на якісному, але й на кількісному рівні.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Ushcats, M. V.** Virial coefficients of Morse potential / M. V. Ushcats, S. Yu. Ushcats, A. A. Mochalov // *Ukrainian Journal of Physics* – 2016. – V. 61, № 2 – P. 160-167.
2. **Ushcats, M. V.** Virial and high-density expansions for the Lee-Yang lattice gas / M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, V. M. Sysoev, S. Yu. Ushcats // *Phys. Rev. E* – 2016. – V. 94, № 1 – P. 012143(1-5).
3. **Ushcats, M. V.** Lattice gas condensation and its relation to the divergence of virial expansions in the powers of activity / M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, V. M. Sysoev, S. Yu. Ushcats // *Ukrainian Journal of Physics* – 2017. – V. 62, № 6 – P. 533-538.
4. **Ushcats, M. V.** Divergence of activity expansions: Is it actually a problem? / M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, V. M. Sysoev, S. Yu. Ushcats // *Phys. Rev. E* – 2017. – V. 96, № 6 – P. 062115(1-4).
5. **Ushcats, S. Yu.** Asymptotics of activity series at the divergence point / S. Ushcats, M. Ushcats, L. Bulavin, O. Svechnikova, I. Mykheliev // *Pramana – J. Phys.* – 2018. – V. 91, № 3 – P. 31(1-4).
6. **Ushcats, M. V.** Equation of state for all regimes of a fluid: From gas to liquid/ M. V. Ushcats, S. Yu. Ushcats, L. A. Bulavin, V. M. Sysoev // *Phys. Rev. E* – 2018. – V. 98, № 3 – P. 032135 (1-8).
7. **Ushcats, M. V.** Evidence for a first-order phase transition at the divergence region of activity expansions / M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, S. Yu. Ushcats // *Phys. Rev. E* – 2018. – V. 98, № 4 – P. 042127(1-7).

8. **Ushcats, S. Yu.** Approximation of cluster integrals for various lattice-gas models / S. Yu. Ushcats, M. V. Ushcats, V. M. Sysoev, D. A. Gavryushenko // *Ukrainian Journal of Physics* – 2018. – V. 63, № 12 – P. 1067-1075.
9. **Ушкац, М. В.** Ефективний алгоритм розрахунку звідних групових інтегралів системи взаємодіючих частинок / М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац // Свідectво про реєстрацію авторського права на твір № 75142 від 1.12.2017 – 2018. – Бюл. № 47 – С. 461-462.
10. **Ушкац, С.Ю.** Групповые интегралы высоких порядков для модели решеточного газа / С.Ю. Ушкац, М. В. Ушкац, А. Н. Алексеев // *Дослідження в механіці й математиці* – 2018. – Т. 23, № 2(32) – С. 101-109.
11. **Mochalov, A. A.** Prediction Of Thermo-Physical Properties Of Matter On The Basis Of The Pair Interaction Potential: Thermal Expansion Of Metals / A. A. Mochalov, S. Yu. Ushcats, M. V. Ushcats // *Fundamentalis scientiam* – 2017. – № 3 – P. 88-92.
12. **Mochalov, A. A.** Method for calculating the latent heat of fusion in structural units of matter on the basis of the information on interatomic interaction / A. A. Mochalov, S. Yu. Ushcats // *Sciences of Europe* – 2017. – V. 1, № 14 – P. 108-112.
13. **Mochalov, A. A.** The mathematical modeling of the phase transition in structural units of matter on the basis of the interaction potential / A. A. Mochalov, S. Yu. Ushcats // *Magyar Tudományos Journal* – 2018. – № 19 – P. 40-43.
14. **Ушкац, М. В.** Групповое разложение конфигурационного интеграла системы взаимодействующих частиц в области плотных состояний / М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац // Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини»: тези доповідей – Миколаїв, Україна – 2015. – С. 163-166.
15. **Ушкац, М. В.** Низкотемпературная аппроксимация вириального ряда для реалистичных потенциалов взаимодействия / М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац // XII Международная научно-практическая конференция «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия»: материалы конф. – Новосибирск, Россия – 2015. – С. 139-142.
16. **Ушкац, М. В.** Аппроксимация вириального ряда для различных потенциалов взаимодействия в субкритической области / М. В. Ушкац, А. А. Мочалов, С. Ю. Ушкац // Міжнародна науково-практична конференція «The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences»: матеріали конф. – 2016. – Миколаїв, Україна – С. 130-133.
17. **Ушкац, М. В.** Вириальные коэффициенты потенциала Морзе / М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац, А. А. Мочалов // IV Всеукраїнська науково-технічна конференція «Теоретичні проблеми та прикладні аспекти сучасної технічної фізики»: матеріали конф. – Миколаїв, Україна – 2016. – С. 7-10.
18. **Мочалов, А. А.** Прогнозування теплофізичних властивостей речовини на основі потенціалу парної взаємодії: теплове розширення металів / А. А. Мочалов, С. Ю. Ушкац, М. В. Ушкац // IV Всеукраїнська науково-технічна конференція «Теоретичні проблеми та прикладні аспекти сучасної технічної фізики»: матеріали конф. – Миколаїв, Україна – 2016. – С. 23-28.

19. **Ушкац, М. В.** Статистическое описание конденсации на примере вириальных серий по степеням активности / М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац // III міжнародна конференція «Актуальні проблеми розвитку світової науки» – Київ, Україна – 2017. – С. 104-108.
20. **Мочалов, А. А.** Зв'язок параметрів міжмолекулярної взаємодії з фізичними властивостями матеріалів металів / А. А. Мочалов, М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці»: матеріали конф. – Миколаїв, НУК – 2017. – С. 149-150.
21. **Ушкац, С. Ю.** Віриальні розклади для щільних станів ґраткового газу / С. Ю. Ушкац, М. В. Ушкац, О. О. Мочалов // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах»: матеріали конф. – Харків: ХНУ – 2017. – С. 111.
22. **Ushcats, M. V.** Evidence for the condensation in the divergence region of activity expansions / M. V. Ushcats, S. Yu. Ushcats, L. A. Bulavin, V. M. Sysoev // Abstracts of the 8th International Conference “Physics of liquid matter: Modern problems”, 2018, P. 159
23. **Ушкац, М. В.** Свидетельства конденсации в области расходимости вириальных серий по степеням активности / М. В. Ушкац, С. Ю. Ушкац, А. А. Мочалов // II Міжнародна науково-практична конференція «The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences»: матеріали конф. – Миколаїв: МНУ – 2018. – С. 56-58.

### СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1\*. **Kamerlingh, O. H.** Expression of state of gases and liquids by means of series / O. H. Kamerlingh // KNAW Proceedings. - 1902. - Vol. 4. - P. 125-147.
- 2\*. **Боголюбов, Н. Н.** Проблемы динамической теории в статистической физике / Н. Н. Боголюбов - М.-Л.: Гостехиздат, 1946.
- 3\*. **Mayer, J. E.** Statistical Mechanics / J. E. Mayer, M. G. Mayer - New York: John Wiley, 1977.
- 4\*. **Balescu, R.** Equilibrium and Nonequilibrium Statistical mechanics / R. Balescu - New York: John Wiley, 1975.
- 5\*. **Beattie, J. A.** A New Equation of State for Fluids / J. A. Beattie // Proc Natl Acad Sci USA. - 1930. - Vol. 16(1). - P. 14-19.
- 6\*. **Groeneveld, J.** Two theorems on classical many-particle systems / J. Groeneveld // Physics Letters. - 1962. - Vol. 3. - P. 50-51.
- 7\*. **Penrose, O.** Convergence of Fugacity Expansions for Fluids and Lattice Gases / O. Penrose // J. Math. Phys. - 1963. - Vol. 4. - P. 1312-1320.
- 8\*. **Lebowitz, J. L.** Convergence of Virial Expansions / J. L. Lebowitz, O. Penrose // J. Math. Phys. - 1964. - Vol. 5. - P. 841-847.
- 9\*. **Martynov, G. A.** The problem of phase transitions in statistical mechanics / G. A. Martynov // Physics-Uspekhi. - 1999. - Vol. 42(6). - P. 517.
- 10\*. **Ushcats, M. V.** Equation of State Beyond the Radius of Convergence of the Virial Expansion / M. V. Ushcats // Phys. Rev. Lett. - 2012. - Vol. 109(4). - P. 040601.

- 11\*. **Ushcats, M. V.** Statistical theory of condensation - Advances and challenges / M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, et al. // *J. Mol. Liq.* - 2016. - Vol. 224. - P. 694-712.
- 12\*. **Ushcats, M. V.** Divergence of activity expansions: Is it actually a problem? M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, et al. // *Phys. Rev. E.* - 2017. - Vol. 96(6). - P. 062115.
- 13\*. **Schultz, A. J.** Vapor-phase metastability and condensation via the virial equation of state with extrapolated coefficients / A. J. Schultz, D. A. Kofke // *Fluid Phase Equilib.* - 2016. - Vol. 409. - P. 12-18.
- 14\*. **Frenkel, J.** Kinetic Theory of Liquids / J. Frenkel - Oxford : Oxford Univ. Pr., 1946.
- 15\*. **Ising, E.** Contribution to the Theory of Ferromagnetism / E. Ising // *Z. Phys.* - 1925. - Vol. 31. - P. 253-258.
- 16\*. **Lee, T. D.** Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions II. Lattice Gas and Ising Model / T. D. Lee, C. N. Yang // *Phys. Rev.* - 1952. - Vol. 87(3). - P. 410-419.
- 17\*. **Ushcats, M. V.** High-density equation of state for a lattice gas / M. V. Ushcats // *Phys. Rev. E.* - 2015. - Vol. 91(5). - P. 052144.
- 18\*. **Ushcats, M. V.** Virial and high-density expansions for the Lee-Yang lattice gas / M. V. Ushcats, L. A. Bulavin, et al. // *Phys. Rev. E.* - 2016. - Vol. 94(1). - P. 012143.
- 19\*. **Wheatley, R. J.** Calculation of High-Order Virial Coefficients with Applications to Hard and Soft Spheres / R. J. Wheatley // *Phys. Rev. Lett.* - 2013. - Vol. 110(20). - P. 200601.
- 20\*. **Hadamard, J.** Sur le rayon de convergence des séries ordonnées suivant les puissances d'une variable / J. Hadamard // *C.R. Acad. Sci. Paris.* - 1888. - Vol. 106. - P. 259-262.

## АНОТАЦІЯ

**Ушкац С. Ю.** Конденсація та особливості віріальних розкладів в моделі ґраткового газу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2019.

Досліджуються особливості субкритичної поведінки відомих віріальних розкладів за степенями різних параметрів разом із поведінкою нещодавно отриманих симетричних розкладів для щільних станів ґраткових газів.

Встановлено, що явищу конденсації в точності відповідає область розбіжності віріальних розкладів за степенями активності (ВРСА) та оберненої активності (СВРСА), границі якої визначаються точками нуля ізотермічного модуля пружності розкладів за степенями густини (ВРС) та густини числа «дірок» (СВРС). Отримано загальний аналітичний вираз для активності фазового переходу ґраткових газів (радіусу збіжності ВРСА та СВРСА). Доведено строгу рівність значень тиску у відповідних точках насичення та кипіння для обох пар симетричних розкладів: ВРС – СВРС та ВРСА – СВРСА.

Для кількох моделей ґраткового газу різної геометрії та вимірності з різними потенціалами міжмолекулярної взаємодії були отримані точні температурні

залежності незвідних групових інтегралів (степеневих коефіцієнтів ВРС та СВРС) до шостого порядку і звідних інтегралів (степеневих коефіцієнтів ВРСА та СВРСА) до сьомого порядку.

Також, запропоновано апроксимацію групових інтегралів високих порядків для різних моделей ґраткового газу, яка, не лише на якісному, але й на кількісному рівні адекватно описує субкритичну поведінку таких систем від газоподібних станів до конденсованих, включаючи область фазового переходу.

**Ключові слова:** віріальний розклад, віріальний коефіцієнт, звідний груповий інтеграл, незвідний груповий інтеграл, активність, потенціал міжмолекулярної взаємодії, фазовий перехід I роду, конденсація, ґратковий газ.

## АННОТАЦИЯ

**Ушкац С. Ю. Конденсация и особенности вириальных разложений в модели решеточного газа.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2019.

Исследуются особенности субкритического поведения известных вириальных разложений по степеням различных параметров вместе с поведением недавно полученных симметричных разложений для плотных состояний решеточных газов.

Установлено, что явлению конденсации в точности отвечает область расходимости вириальных разложений по степеням активности (ВРСА) и обратной активности (СВРСА), границы которой определяются точками нуля изотермического модуля упругости разложений по степеням плотности (ВУС) и плотности числа «дырок» (СВУС). Получено общее аналитическое выражение для активности фазового перехода решеточных газов (радиуса сходимости ВРСА и СВРСА). Доказано строгое равенство значений давления в соответствующих точках насыщения и кипения для обеих пар симметричных разложений: ВУС – СВУС и ВРСА – СВРСА.

Для нескольких моделей решеточного газа различной геометрии и размерности с разными потенциалами межмолекулярного взаимодействия были получены точные температурные зависимости неприводимых групповых интегралов (степенных коэффициентов ВУС и СВУС) до шестого порядка и приводимых интегралов (степенных коэффициентов ВРСА и СВРСА) до седьмого порядка.

Также, предложена аппроксимация групповых интегралов высоких порядков для различных моделей решеточного газа, которая, не только на качественном, но и на количественном уровне адекватно описывает субкритическое поведение таких систем от газообразных состояний до конденсированных, включая область фазового перехода.

**Ключевые слова:** вириальное разложение, вириальный коэффициент, приводимый групповой интеграл, неприводимый групповой интеграл, активность, потенциал межмолекулярного взаимодействия, фазовый переход I рода, конденсація, решеточный газ.

## SUMMARY

**Ushcats S. Y. Condensation and singularities of the virial expansions in the lattice-gas model.** – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Science in Physics and Mathematics by specialty 01.04.14 – Thermophysics and Molecular Physics. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is intended to investigate the subcritical behavior and singularities of the well-known virial expansions in terms of various parameters: the pressure expansion in powers of density (VEoS), pressure and density expansions in powers of activity (AVEoS), and compressibility-factor expansion in powers of pressure (PVEoS), as well as the recently established symmetrical expansions for dense regimes of lattice gases: the pressure expansion in powers of the “hole” number density (SVEoS) and virial expansions in powers of reciprocal activity (SAVEoS).

There is strictly established that the condensation process (the “gas – liquid” first-order phase transition) occurs exactly at the divergence region of the virial expansions in powers of activity (AVEoS) and reciprocal activity (SAVEoS), while this region is bounded by the special points of the density expansions (VEoS and SVEoS) where their isothermal bulk modulus vanishes.

The general analytical expression is obtained for the phase-transition activity of lattice gases (the convergence radius of the corresponding AVEoS and SAVEoS). In particular, this general expression exactly matches the well-known Lee – Yang solution for a specific two-dimensional lattice-gas model. Additionally, the strict equality of pressure is proved analytically for both pairs of symmetrical virial expansions (VEoS – SVEoS and AVEoS – SAVEoS) in the corresponding saturation – boiling points.

The discreteness of the lattice-gas phase-space allows defining the cluster integrals (power coefficients of the virial expansions) in an absolutely accurate polynomial form. Therefore, the irreducible cluster integrals (power coefficients of the VEoS and SVEoS) have been calculated to the sixth order as accurate functions of temperature for a number of lattice-gas models of various geometry and dimensionality with different interaction potentials, and the corresponding reducible cluster integrals (power coefficients of the AVEoS and SAVEoS) have also been calculated in a similar form.

In addition, the numerical study of asymptotic behavior of high-order reducible cluster integrals for various statistical models of matter (not only lattice-gas models) has demonstrated that such asymptotics strongly obeys the Cauchy–Hadamard theorem. This feature along with the mentioned above accurate information on the convergence radius for the corresponding activity expansions (the phase-transition activity of lattice gases) have first provided an opportunity to define the infinite set of cluster integrals for lattice gases: not only for the low orders, but for the infinitely high orders too. In turn, it has allowed a theoretical description (accurate enough) for the thermodynamic behavior of various lattice gases in a wide range of subcritical states: from gaseous to liquid regimes (including the phase-transition region).

**Keywords:** virial expansion, virial coefficient, reducible cluster integral, irreducible cluster integral, activity, molecular interaction potential, first-order phase transition, condensation, lattice gas.