

І.В. ПИЛЮК, О.А. ДОБУШ, М.П. КОЗЛОВСЬКИЙ, Р.В. РОМАНІК, М.А. ШПОТ  
Інститут фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського НАН України  
(Вул. Свенціцького, 1, Львів 79011; e-mail: piv@ictp.lviv.ua)

УДК 536.9, 536.71, 536.4

## ВПЛИВ ПРИТЯГАЛЬНИХ ЧАСТИН ПОТЕНЦІАЛІВ ВЗАЄМОДІЇ НА ПАРАМЕТРИ КРИТИЧНИХ ТОЧОК

Досліджується вплив мікроскопічних деталей міжчастинкових потенціалів на макроскопічні параметри критичних точок. Наші аналітичні розрахунки базуються на комерковій моделі для неперервних багаточастинкових систем. Розглянуто два типи парних взаємодій, що описуються потенціалом Морзе та потенціалом типу Кюри–Вейса. Для плиннів Морзе представлено числові результати, отримані з використанням мікроскопічних параметрів, що відповідають лужним металам натрію (Na) та калію (K). Обчислені безрозмірні параметри критичних точок для рідких Na та K, виражені в розмірних одиницях, дають змогу безпосередньо порівнювати їх з наявними експериментальними та модельними даними. Для комеркової моделі Кюри–Вейса з конкуруючими взаємодіями, яка демонструє послідовність фазових переходів першого роду, досліджено критичні параметри для перших трьох критичних точок. Отримані результати проаналізовано шляхом зміни притягальної частини потенціалу Морзе та сили притягання потенціалу типу Кюри–Вейса, що дало змогу з'ясувати, як ці мікроскопічні характеристики змінюють координати критичних точок.

*Ключові слова:* потенціал Морзе, потенціал типу Кюри–Вейса, сила притягання, параметри критичної точки, фазові переходи.

### 1. Вступ

Вивчення критичної поведінки багаточастинкових систем, зокрема поведінки рідин поблизу критичної точки рідина–газ, залишається однією з центральних тем статистичної фізики [1–4]. Особливий інтерес представляє проблема встановлення зв'язків між мікроскопічними характеристиками міжчастинкових взаємодій та макроскопічними параметрами критичної точки, такими як температура, густина та тиск. Вивчення цієї проблеми поглиблює наше розуміння фазових переходів та сприяє розробці ефективних моделей для реальних рідин. Також впливу взаємодій приділяється значна увага під час інтерпретації експериментальних даних. Наприклад, посилення взаємодій між розчиненою речовиною та розчинником, спричинене впливом іонних домішок (як, напри-

клад, сіль NaCl) на розчини органічних молекул у воді, приводить до збільшення розміру кластерів вода–розчинена речовина, зменшення асимптотичної критичної області та зменшення критичної амплітуди в'язкості [5].

Враховуючи важливу роль міжчастинкової взаємодії у формуванні критичних властивостей, доцільно зосередитися саме на притягальній частині потенціалу, оскільки зміни цієї складової можуть впливати на положення критичної точки.

Метою цієї роботи є оцінка впливу параметрів притягальної частини потенціалу на характеристики критичної точки в неперервній модельній системі. З цією метою ми розглядаємо класичний потенціал Морзе та потенціал взаємодії Кюри–Вейса. Ці потенціали мають різні функціональні форми притягальної складової. Потенціал Морзе містить член, який описує експоненціальне спадання притягальної взаємодії з відстанню. Потенціал Кюри–Вейса задається глобальним нелокальним притягальним членом однакової сили для будь-якої пари частинок.

Аналіз даних для короткодійного (потенціал Морзе) та далекодійного (потенціал Кюри–Вейса) притягання дає змогу краще зрозуміти картину

Цитування: Пилюк І.В., Добуш О.А., Козловський М.П., Романік Р.В., Шпот М.А. Вплив притягальних частин потенціалів взаємодії на параметри критичних точок. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 11, 800 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

критичної поведінки систем з цими двома типами взаємодії. Аналітичні вирази, що використовуються в числових розрахунках, та отримані результати представлені в розділі 2 для випадку потенціалу Морзе та в розділі 3 для випадку взаємодії типу Кюрі–Вейса. Висновки наведено в розділі 4.

## 2. Параметри критичної точки для плинів Морзе

### 2.1. Загальні положення

Наш опис критичної поведінки плинів здійснюється в рамках великого канонічного ансамблю (див., наприклад, роботу [3]) на основі коміркової моделі плинину, запропонованої в роботах [6, 7].

Ми розглядаємо відкриту систему взаємодіючих частинок об'ємом  $V$ , поділений на  $N_v$  кубічних комірок. Кожна комірка має об'єм  $v = V/N_v = c^3$ , де  $c$  – її лінійний розмір.

Потенціал взаємодії Морзе як функція відстані  $r \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|/R_0$  між частинками з координатами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \in \mathbb{R}^3$  має вигляд [8–10]

$$\tilde{U}(r) = \Psi(r) - U(r). \quad (1)$$

Тут

$$\Psi(r) = De^{-2(r-1)/\alpha_R}, \quad U(r) = 2De^{-(r-1)/\alpha_R}$$

позначають відштовхувальну та притягувальну частини потенціалу відповідно, а  $\alpha_R = \alpha/R_0$ , де  $\alpha$  – радіус ефективної взаємодії. Параметр  $R_0$  відповідає мінімуму функції  $\tilde{U}(r)$ , а параметр  $D$  визначає глибину потенціальної ями. Ми використовуємо  $R_0$  як еталонну довжину та вимірюємо відстані в одиницях  $R_0$ . Таким чином, лінійний розмір кожної комірки  $c$  та її об'єм  $v$  визначаються в одиницях  $R_0$  та  $R_0^3$  відповідно.

У межах ренормгрупового підходу, що використовувався в роботах [9, 11], критична температура для плинів визначається з рівняння

$$1 + q + R^{(0)}\sqrt{u^*} - \tilde{a}_2\beta_c W(0) - R^{(0)}\frac{a_4}{\sqrt{u^*}}(\beta_c W(0))^2 = 0, \quad (2)$$

де  $T_c$  – критична температура,  $\beta_c = (k_B T_c)^{-1}$  – обернена критична температура, а  $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}$  Дж · К<sup>-1</sup> – стала Больцмана. Далі,  $W(0)$  – це фур'є-образ ефективного потенціалу взаємодії з нульовим хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , а  $\tilde{a}_2$  та  $a_4$  – коефіцієнти у вихідному виразі

для великої статистичної суми [9]. Величина  $q$  пов'язана з усередненням квадрата хвильового вектора у функції  $W(k)$ . Величина  $R^{(0)}$  визначається елементами та найменшим власним значенням матриці лінійного перетворення ренормгрупи, а  $u^*$  – це координата нерухомої точки.

За температур  $T$  нижче критичної, приведена густина  $\rho^* = (\langle N \rangle / V) R_0^3$ , де  $\langle N \rangle$  – середня кількість частинок у системі, та ефективний хімічний потенціал  $M$  пов'язані наступним нелінійним рівнянням [10]:

$$\rho^* = \frac{R_0^3}{v} \left[ n_g - M + \sigma_{00}^{(-)} \left( \tilde{h}^2 + h_{cm}^2 \right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} \right]. \quad (3)$$

Зауважимо, що в роботі [10] це рівняння було записано через величину  $\bar{n} = \langle N \rangle / N_v$ , яка пов'язана з  $\rho^*$  співвідношенням  $\bar{n} = \rho^* v / R_0^3$ . Величина  $\tilde{h}$  пропорційна  $M$ , тоді як  $h_{cm}$  визначається відносною температурою  $\tau = (T - T_c) / T_c$ . Перший член  $n_g$  у правій частині рівняння (3) визначається коефіцієнтами вихідного виразу для великої статистичної суми. Коефіцієнт  $\sigma_{00}^{(-)}$  у третьому доданку залежить від відношення  $\alpha_m = \tilde{h} / h_{cm}$ , яке залежить як від фізичного хімічного потенціалу  $\mu$  (через  $M$ ), так і від відносної температури  $\tau$ . У нашому обговоренні вимірність простору  $d$  фіксована:  $d = 3$ .

Тиск  $P$  як функція температури  $T$  та густини  $\bar{n}$  задається рівнянням стану [9, 10]. Для температур нижчих за  $T_c$  це рівняння має вигляд

$$\frac{Pv}{k_B T} = P_a^{(-)}(T) + E_\mu + \left( \frac{\bar{n} - n_g}{\sigma_{00}^{(-)}} \right)^6 \times \left[ e_0^{(-)} \frac{\alpha_m}{(1 + \alpha_m^2)^{1/2}} + \gamma_s^{(-)} - e_2^{(-)} \right]. \quad (4)$$

Тут величина  $P_a^{(-)}(T)$  містить аналітичну температурну залежність, коефіцієнт  $\gamma_s^{(-)}$  характеризує неаналітичний внесок у термодинамічний потенціал, а величини  $e_0^{(-)}$  та  $e_2^{(-)}$ , як і  $\sigma_{00}^{(-)}$ , пов'язані з коренями певного кубічного рівняння. Явні вирази для всіх цих величин, а також для  $E_\mu$ , наведено в роботі [10].

### 2.2. Числові результати

Наведений вище мікроскопічний опис критичної поведінки плинину Морзе був використаний для об-

числення критичних значень приведеної температури  $T^*$ , приведеної густини  $\rho^*$  та приведеного тиску  $P^*$ . Ці величини пов'язані з їх розмірними аналогами формулами

$$\frac{k_B T}{D} = T^*, \quad \rho \frac{N_A R_0^3}{M_{\text{mol}}} = \rho^*, \quad \frac{P R_0^3}{D} = P^*, \quad (5)$$

де  $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  – число Авогадро, а  $M_{\text{mol}}$  – молярна маса. Критична температура  $T_c^*$  розраховується за допомогою рівняння (2). Критичну густину  $\rho_c^*$  та критичний тиск  $P_c^*$  отримано з рівнянь (3) та (4) відповідно, коли  $M = 0$  та  $T = T_c$ .

Ми використовуємо параметри потенціалу взаємодії Морзе, характерні для натрію (молярна маса  $M_{\text{Na}} = 22,9898$  г · моль $^{-1}$ ) та калію (молярна маса  $M_{\text{K}} = 39,0983$  г · моль $^{-1}$ ). Ці конкретні параметри такі [12, 14]:  $R_0 = 5,3678$  Å,  $D = 0,9241 \cdot 10^{-13}$  ерг для Na, та  $R_0 = 6,4130$  Å,  $D = 0,8530 \cdot 10^{-13}$  ерг для K. Наші результати для критичної точки такі:

для Na

$$T_c^* = 4,0277, \quad \rho_c^* v / R_0^3 = 0,9971, \quad P_c^* = 0,4735; \quad (6)$$

для K

$$T_c^* = 3,3043, \quad \rho_c^* v / R_0^3 = 0,9347, \quad P_c^* = 0,4075. \quad (7)$$

Для полегшення порівняння з результатами інших досліджень, таких як комп'ютерне моделювання [12] та експеримент [13], ми перетворимо безрозмірні величини з рівнянь (6) та (7) на розмірні, використовуючи співвідношення (5). Таким чином, ми отримаємо числові оцінки параметрів критичної точки для Na та K, представлені в табл. 1. Зауважимо, що критична густина в табл. 1 для коміркової моделі плинну нормована на  $v/R_0^3$ .

### 2.3. Поведінка параметрів критичної точки із зміною ширини притягальної частини потенціалу Морзе

Для калію (K) відношення  $R_0/\alpha = 3,0564$  дещо більше, ніж аналогічне значення  $R_0/\alpha = 2,9544$  для натрію (Na) [12]. Чим більше  $R_0/\alpha$ , тим менша ширина потенціальної ями, тобто вужча притягальна частина в потенціалі Морзе.

З табл. 1 видно, що як критична температура  $T_c$ , так і критичний тиск  $P_c$  менші для K, ніж для Na. Це свідчить про те, що звуження притягальної частини потенціалу Морзе приводить до менших значень  $T_c$  та  $P_c$ . Цей висновок узгоджується

з результатами роботи [15], де криві співіснування рідина–пара були розраховані за допомогою методу NPT плюс пробна частинка для різних міжчастинкових модельних потенціалів, включно з потенціалами Леннарда-Джонса, Морзе та модифікованим потенціалом Стілінгера–Вебера. Крім того, наші результати показують, що критична густина  $\rho_c$  також зменшується зі звуженням притягальної частини потенціалу взаємодії.

Критичні температура та тиск для рідких лужних металів (натрій та калій), отримані з використанням підходу, розробленого в роботах [9, 10] та представлені в табл. 1, демонструють краще узгодження з експериментальними даними [13], ніж результати, отримані методом Монте-Карло в роботі [12]. Автори роботи [12] зазначають, що їхні результати критичного тиску для Na та K (наведені в табл. 1) значно відрізняються від експериментальних значень внаслідок переоцінки критичної температури.

### 3. Параметри критичної точки для флюїдних систем з потенціалом Кюрі–Вейса

Звернемо нашу увагу на однокомпонентну неперервну систему із взаємодією типу Кюрі–Вейса. Почнімо з представлення деяких основних формул з робіт [7] та [16], використаних у цьому дослідженні.

#### 3.1. Ключові визначення та співвідношення

Потенціал взаємодії типу Кюрі–Вейса задається формулою

$$\Phi_{N_v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{g_a}{N_v} + g_r \sum_{l=1}^{N_v} I_{\Delta_l}(\mathbf{r}) I_{\Delta_l}(\mathbf{r}'), \quad (8)$$

Таблиця 1. Критичні температура  $T_c$ , густина  $\rho_c$  та тиск  $P_c$ , отримані для натрію (Na) та калію (K) на основі коміркової моделі плинну (КМП) у наближенні  $\rho^4$ , Монте-Карло моделювання та експерименту

Методи дослідження	Na			K		
	$T_c$ , К	$\rho_c$ , кг/м $^3$	$P_c$ , бар	$T_c$ , К	$\rho_c$ , кг/м $^3$	$P_c$ , бар
Теорія (КМП, $\rho^4$ модель) [9, 10]	2696	246	283	2042	230	132
Моделювання [12]	3932	353	1290	3120	277	534
Експеримент [13]	2485	300	248	2280	190	161

де

$$I_{\Delta_\ell}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in \Delta_\ell, \\ 0, & \mathbf{r} \notin \Delta_\ell \end{cases} \quad (9)$$

– індикаторна функція комірки  $\Delta_\ell$  для  $l = 1, \dots, N_v$ . Тут, як і в підрозділі 2.1, ми розглядаємо систему взаємодіючих частинок в об'ємі  $V$ , який складається з  $N_v$  конгруентних комірок, кожна з яких має об'єм  $v = c^3$ . Доданок з  $g_a > 0$  описує однакове притягання, що впливає на всі пари частинок у системі, тоді як доданок з  $g_r > 0$  відповідає за короткодіюче відштовхування між двома частинками в одній комірці. Стабільність взаємодії [17] забезпечується нерівністю

$$g_r > g_a > 0. \quad (10)$$

У попередніх дослідженнях [7, 16] було встановлено, що розглянута коміркова модель допускає точне представлення у вигляді єдиного інтеграла, асимптотичне значення якого в термодинамічній границі визначається методом Лапласа. Щоб досягти цього, нам потрібно знайти максимальне значення  $E_0(\bar{z}, \mu)$  функції

$$E_0(z, \mu) = -(z - \beta\mu - \ln v^*)^2 / 2p_a + \ln K_0(z), \quad (11)$$

де  $\bar{z}$  позначає розташування глобального максимуму.

Спеціальна функція  $K_0(z)$  є представником сімейства функцій

$$K_m(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n^m}{n!} \exp\left(-\frac{fp_a}{2} n^2\right) \exp(zn), \quad (12)$$

$$m = 0, 1, 2, \dots$$

Ці функції залежать від сили відштовхування  $g_r$  та температури  $T$  через визначення

$$f = \frac{g_r}{g_a}, \quad fp_a = p_r, \quad p_r = \beta g_r, \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \quad (13)$$

Безрозмірний об'єм  $v^* = v/\Lambda^3$  вважається рівним  $v$ , оскільки довжина хвилі де Бройля  $\Lambda$  приймається рівною 1. Хімічний потенціал  $\mu$  як функція від  $\bar{z}$  задається співвідношенням

$$\beta\mu = \bar{z} - p_a \frac{K_1(\bar{z})}{K_0(\bar{z})} - \ln v^*, \quad (14)$$

де  $p_a = \beta g_a$ .

Для середньої густини частинок маємо

$$\bar{n} = \frac{K_1(\bar{z})}{K_0(\bar{z})}. \quad (15)$$

Тиск  $P$  отримується з рівняння стану

$$Pv\beta_c = (\tau + 1) \left[ \ln K_0(\bar{z}) - \frac{p_a}{2} \left( \frac{K_1(\bar{z})}{K_0(\bar{z})} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Коміркова модель Кюрі–Вейса демонструє послідовність фазових переходів першого роду з певними критичними температурами [16]. Щодо параметрів моделі, введених вище, критична температура, пов'язана з  $n$ -ю критичною точкою, задається формулою

$$k_B T_c^{(n)} = \frac{g_a}{p_{ac}^{(n)}}. \quad (17)$$

Тут верхній індекс  $(n)$  позначає порядковий номер критичної точки в послідовності, що починається з *найнижчої* критичної температури  $T_c^{(1)}$ . Конкретні значення критичних температур  $T_c^{(n)}$  залежать від обраного значення  $g_a$  сили притягання Кюрі–Вейса. Оскільки нас зараз цікавить загальна поведінка системи, немає потреби деталізувати конкретне значення  $g_a$ . Для спрощення позначень ми припускаємо, що

$$T_c^{(1)} \equiv T_c, \quad \beta_c^{(1)} \equiv \beta_c. \quad (18)$$

У табл. 2 представлені числові результати, отримані для перших трьох критичних точок з найнижчими критичними температурами. Об'єм комірки  $v^* = 5,0$ . Відношення сил взаємодії  $f = g_r/g_a$  змінюється від значення  $f \gtrsim 1$ , близького до граничного значення  $f = 1$ , що визначається умовою стійкості (10), до  $f = 10$ , що відповідає асимптотичному режиму  $f \gg 1$ . Конкретний випадок  $f = 1$  детально розглянуто в роботі [18]. Подальше обговорення буде проведено нижче в наступному розділі.

### 3.2. Вплив сили притягання на критичні параметри

У цьому розділі аналізуються критичні параметри нашої коміркової моделі, представлені в табл. 2. Ми розглядаємо критичні значення тиску, температури, густини та хімічного потенціалу. Наші числові результати доповнюють та розширюють висновки роботи [19].

Параметр  $f = g_r/g_a$ , введений у (13), обернено пропорційний силі притягання  $g_a$  і повинен задовольняти умову стійкості  $f > 1$ . Тому, фіксуючи

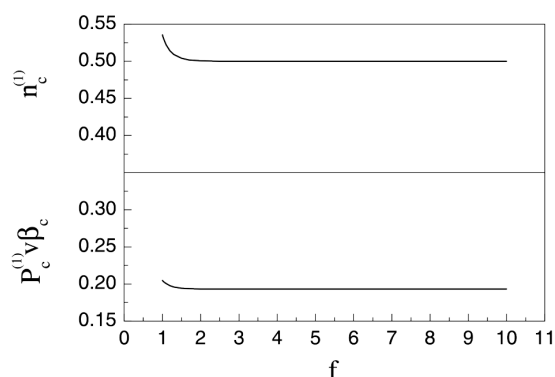
Таблиця 2. Критичні параметри для перших трьох критичних точок з найнижчими критичними температурами  $T_c^{(n)} = 1/p_{ac}^{(n)}$  для різних значень  $f = g_r/g_a$  та фіксованого  $v^* = 5,0$ . Значення  $\beta_c$  відповідає  $n = 1$  [див. рівняння (18)]

$f$	$n$	$T_c^{(n)}$	$\bar{n}_c^{(n)}$	$P_c^{(n)}v\beta_c$	$\beta_c\mu_c^{(n)}$	$f$	$n$	$T_c^{(n)}$	$\bar{n}_c^{(n)}$	$P_c^{(n)}v\beta_c$	$\beta_c\mu_c^{(n)}$
1,00000001	1	0,2614	0,5355	0,2048	-1,6405	1,5	1	0,2513	0,5039	0,1944	-0,6184
	2	0,2841	1,5191	1,0261	-1,0098		2	0,2531	1,5014	2,8883	2,0604
	3	0,2988	2,5128	2,0406	-0,5921		3	0,2539	2,5007	7,6917	4,4578
1,0000001	1	0,2614	0,5355	0,2048	-1,6405	1,7	1	0,2506	0,5017	0,1937	-0,2143
	2	0,2841	1,5191	1,0261	-1,0098		2	0,2514	1,5006	3,6852	3,2708
	3	0,2988	2,5128	2,0406	-0,5921		3	0,2517	2,5003	10,0889	6,4708
1,000001	1	0,2614	0,5355	0,2048	-1,6405	2,0	1	0,2502	0,5005	0,1933	0,3887
	2	0,2841	1,5191	1,0261	-1,0098		2	0,2504	1,5002	4,8851	5,0787
	3	0,2988	2,5128	2,0406	-0,5921		3	0,2505	2,5001	13,6923	9,4817
1,00001	1	0,2614	0,5355	0,2048	-1,6405	2,5	1	0,2500	0,5001	0,1932	1,3902
	2	0,2841	1,5191	1,0262	-1,0097		2	0,2500	1,5000	6,8860	8,0828
	3	0,2988	2,5128	2,0407	-0,5920		3	0,2501	2,5000	19,6960	14,4877
1,0001	1	0,2614	0,5355	0,2048	-1,6403	3,0	1	0,2500	0,5000	0,1932	2,3905
	2	0,2841	1,5191	1,0264	-1,0092		2	0,2500	1,5000	8,8862	11,0835
	3	0,2987	2,5128	2,0415	-0,5911		3	0,2500	2,5000	25,6970	19,4889
1,001	1	0,2614	0,5353	0,2047	-1,6384	3,5	1	0,2500	0,5000	0,1931	3,3906
	2	0,2840	1,5190	1,0291	-1,0035		2	0,2500	1,5000	10,8863	14,0837
	3	0,2985	2,5127	2,0495	-0,5819		3	0,2500	2,5000	31,6972	24,4891
1,01	1	0,2609	0,5338	0,2042	-1,6200	4,0	1	0,2500	0,5000	0,1931	4,3906
	2	0,2822	1,5177	1,0562	-0,9467		2	0,2500	1,5000	12,8863	17,0837
	3	0,2955	2,5116	2,1314	-0,4905		3	0,2500	2,5000	37,6972	29,4892
1,05	1	0,2590	0,5277	0,2023	-1,5379	5,0	1	0,2500	0,5000	0,1931	6,3906
	2	0,2756	1,5134	1,1834	-0,6960		2	0,2500	1,5000	16,8863	23,0837
	3	0,2850	2,5082	2,5191	-0,0855		3	0,2500	2,5000	49,6972	39,4892
1,1	1	0,2571	0,5219	0,2004	-1,4351	7,0	1	0,2500	0,5000	0,1931	10,3906
	2	0,2695	1,5097	1,3541	-0,3854		2	0,2500	1,5000	24,8863	35,0837
	3	0,2760	2,5056	3,0420	0,4195		3	0,2500	2,5000	73,6972	59,4892
1,2	1	0,2546	0,5139	0,1977	-1,2298	10,0	1	0,2500	0,5000	0,1931	16,3906
	2	0,2619	1,5056	1,7194	0,2309		2	0,2500	1,5000	36,8863	53,0837
	3	0,2653	2,5030	4,1567	1,4292		3	0,2500	2,5000	109,6972	89,4892
1,3	1	0,2530	0,5090	0,1961	-1,0252						
	2	0,2575	1,5034	2,1018	0,8432						
	3	0,2594	2,5018	5,3174	2,4394						

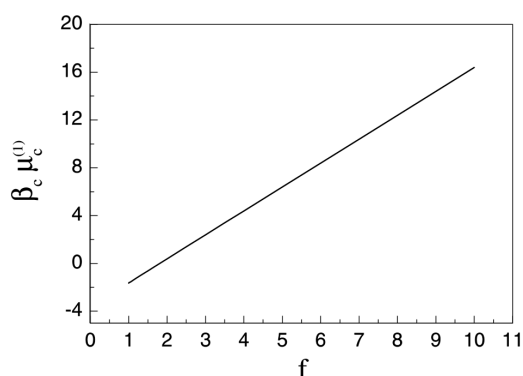
силу відштовхування  $g_r$ , ми можемо спостерігати в табл. 2 зміну критичних параметрів зі зменшенням сили глобального притягання Кюрі-Вейса  $g_a$ .

Для кожного конкретного значення  $f$  критична температура, критична густина, тиск і хімічний потенціал збільшуються при переході до кожної наступної критичної точки в послідовності. Однак це збільшення суттєво сповільнене для критичних

температур  $T_c^{(n)}$ . Зокрема, для великих  $f$ , таких як  $f > 3,0$ , коли відштовхування значно домінує над притяганням, критична температура для всіх перших трьох фазових переходів асимптотично наближається до одного й того ж значення  $T_c$ . У цьому випадку  $g_a/k_B T_c^{(n)} = p_{ac}^{(n)} \rightarrow 4,0$ . Така поведінка узгоджується з аналітичними розрахунками, виконаними в роботі [18, розділ 7]. Робота [18] також



**Рис. 1.** Критична густина  $\bar{n}_c^{(1)}$  (верхня частина) та критичний тиск  $P_c^{(1)} v \beta_c$  (нижня частина) для першої критичної точки як функції параметра  $f$ .  $v^* = 5,0$



**Рис. 2.** Залежність критичного хімічного потенціалу  $\beta_c \mu_c^{(1)}$  при першому фазовому переході від параметра  $f$ .  $v^* = 5,0$

містить детальний розгляд іншого граничного випадку,  $f = 1$ .

Тепер проаналізуємо поведінку параметрів критичної точки, що відповідають тому ж індексу  $n$ , але різним значенням  $f$ . При  $f \rightarrow 1$  усі критичні параметри для заданого  $n$  прямують до своїх граничних значень (див. табл. 2). Зі збільшенням параметра  $f$  (що відповідає зменшенню сили притягання  $g_a$ ) приведені критичний тиск  $P_c^{(1)} v \beta_c$  демонструє незначне зменшення, тоді як тиски  $P_c^{(n)} v \beta_c$  для наступних критичних точок з  $n = 2$  та  $n = 3$  значно зростають. Критичні температури  $T_c^{(n)}$  поступово зменшуються і зрештою стають ідентичними для великих значень  $f$ , як це обговорювалося в попередньому абзаці. Критична густина  $\bar{n}_c^{(n)}$  також незначно зменшується зі збільшенням  $f$ . Примітно, що незалежно від відношення  $f$

сил відштовхування та притягання, критичні точки послідовно з'являються приблизно при однакових середніх густинах:  $\bar{n}_c = 0,5, 1,5$  та  $2,5$ . Незначне зменшення критичної густини та тиску для першої критичної точки та їх подальше насичення для великих  $f$  проілюстровано на рис. 1. Значення критичного хімічного потенціалу зростають з ростом  $f$ , а типова картина наведена на рис. 2 для  $n = 1$ .

#### 4. Висновки

Характерною особливістю цього дослідження є використання мікроскопічної інформації щодо потенціалу міжчастинкової взаємодії для оцінки параметрів критичної точки.

У першій частині статті досліджено вплив притягальної частини потенціалу взаємодії на критичну точку рідина–газ у плинах Морзе. Числові оцінки отримано з використанням параметрів потенціалу Морзе, характерних для лужних металів натрію та калію. Ми перетворили теоретичні безрозмірні параметри критичної точки на розмірні величини, які часто використовуються в числових та експериментальних дослідженнях. Показано, що зменшення ширини притягальної частини потенціалу Морзе приводить до зниження як критичної температури, так і тиску для обох металів. Наші результати добре узгоджуються з даними з інших джерел.

Для коміркової моделі плину, проаналізованої у другій частині цієї роботи, досліджено як сила міжчастинкового притягання потенціалу Кюрі–Вейса впливає на параметри перших трьох критичних точок. Для цього вивчалися результати, отримані з різними значеннями відношення  $f = g_r/g_a$  сил відштовхування та притягання.

Для конкретного значення  $f$  параметри кожної наступної критичної точки збільшуються. Якщо притягання значно слабше за відштовхування ( $f > 3,0$ ), то критична температура при всіх перших трьох фазових переходах стає однаковою.

Змінюючи відношення  $f$ , ми дослідили критичні точки з однаковим індексом  $n$ , див. табл. 2. Було виявлено, що зі збільшенням величини  $f$  (тобто зі зменшенням сили притягання) критичні температури  $T_c^{(n)}$  поступово зменшуються, зрештою стаючи однаковими для великих  $f$ . Водночас ми спостерігали незначне зниження критичної густини

ни та тиску для першої критичної точки та їх вихід на насичення. Критична густина для  $n = 2$  та  $n = 3$  незначно зменшується зі збільшенням  $f$ . Незалежно від  $f$ , критичні точки послідовно з'являлися приблизно при однакових середніх густинах. Збільшення  $f$  також приводить до більшого значення критичного хімічного потенціалу в усіх розглянутих випадках.

Порівнюємо вплив притягальної частини потенціалу Морзе на критичну точку рідина–газ з впливом сили притягання потенціалу Кюрі–Вейса на першу критичну точку, розглядаючи останню також як критичну точку рідина–газ. Притягальні компоненти цих потенціалів мають різні функціональні форми. Як згадувалося вище, звуження ширини притягальної частини потенціалу Морзе приводить до зменшення значення як критичної температури, так і тиску. Для потенціалу Кюрі–Вейса зменшення сили притягання  $g_a$  (або збільшення параметра  $f = g_r/g_a$ ) приводить до збільшення величини  $p_{ac}^{(1)}$  у виразі (17) для критичної температури [19], а отже, до зменшення  $T_c^{(1)} \equiv T_c$ . Критичний тиск для точки першого фазового переходу також зменшується зі збільшенням  $f$  (див. табл. 2,  $n = 1$ ). Таким чином, спостерігається узгоджена кореляція щодо впливу притягальних частин двох потенціалів різних типів на поведінку температури та тиску у критичній точці рідина–газ.

*Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проекту № 2023.03/0201.*

*Автори глибоко вдячні всім воїнам Збройних Сил України, живим і загиблим, за те, що зробили це дослідження можливим.*

1. M.A. Anisimov. *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals* (Gordon and Breach, 1991) [ISBN: 9782881248061, 2881248063].
2. H. Behnejad, J.V. Sengers, M.A. Anisimov. Thermodynamic behaviour of fluids near critical points. In: *Applied Thermodynamics of Fluids*. Edited by A.R.H. Goodwin, J.V. Sengers, C.J. Peters (Royal Society of Chemistry, 2010), p. 321.
3. J.-P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter* (Academic Press, 2013).
4. L.F. Vega. Perspectives on molecular modeling of supercritical fluids: From equations of state to molecular simula-

ons. Recent advances, remaining challenges and opportunities. *J. Supercrit. Fluids* **134**, 41 (2018).

5. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
6. Y. Kozitsky, M. Kozlovskii, O. Dobush. Phase transitions in a continuum Curie–Weiss system: A quantitative analysis. In: *Modern Problems of Molecular Physics*. Edited by L.A. Bulavin, A.V. Chalyi (Springer, 2018), p. 229.
7. Yu.V. Kozitsky, M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. A phase transition in a Curie–Weiss system with binary interactions. *Condens. Matter Phys.* **23**, 23502 (2020).
8. P.M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
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. I.V. Pylyuk, M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. Analytic calculation of the critical temperature and estimation of the critical region size for a fluid model. *Ukr. J. Phys.* **68**, 601 (2023).
12. J.K. Singh, J. Adhikari, S.K. Kwak. Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids. *Fluid Phase Equilib.* **248**, 1 (2006).
13. F. Hensel. Critical behaviour of metallic liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, SA33 (1990).
14. R.C. Lincoln, K.M. Koliwad, P.B. Ghate. Morse-potential evaluation of second- and third-order elastic constants of some cubic metals. *Phys. Rev.* **157**, 463 (1967).
15. H. Okumura, F. Yonezawa. Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials. *J. Chem. Phys.* **113**, 9162 (2000).
16. M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. Phase behavior of a cell model with Curie–Weiss interaction. *J. Mol. Liq.* **353**, 118843 (2022).
17. D. Ruelle. Superstable interactions in classical statistical mechanics. *Commun. Math. Phys.* **18**, 127 (1970).
18. O.A. Dobush, M.A. Shpot. A new special function related to a discrete Gauss–Poisson distribution and some physics of the cell model with Curie–Weiss interactions. arXiv: 2412.05428 [cond-mat.stat.mech, math.CA] (2024).
19. O.A. Dobush, M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, Yu.O. Plevachuk. Influence of microscopic parameters on phase behavior of a cell model with Curie–Weiss interaction. arXiv: 2505.14456 [cond-mat.stat.mech] (2025).

Одержано 09.08.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

*I.V. Pylyuk, O.A. Dobush,  
M.P. Kozlovskii, R.V. Romanik, M.A. Shpot*

INFLUENCE OF ATTRACTIVE  
PARTS OF INTERACTION POTENTIALS  
ON CRITICAL POINT PARAMETERS

We will investigate how microscopic features of interparticle potentials influence the macroscopic critical point parameters. Our analytic calculations are based on the cell model for continuous many-particle systems. We will explore two types of pair interactions described by the Morse potential and a Curie–Weiss-type potential. For the Morse fluids, we present numerical results obtained with the microscopic parameters corresponding to the alkali metals sodium (Na) and potassium

(K). The calculated dimensionless critical point parameters for liquid Na and K, expressed in dimensional units, allow for the direct comparison with available experimental and simulation data. For the Curie–Weiss cell model with competing interactions, which exhibits a sequence of first-order phase transitions, we examine the critical parameters for the first three critical points. We analyze our results by varying the attractive part of the Morse potential and the Curie–Weiss attraction strength, providing the insights into how these microscopic characteristics change the critical point coordinates.

*Keywords:* Morse potential, Curie–Weiss-type potential, attraction strength, critical point parameters, phase transitions.