

І.Р. ЮХНОВСЬКИЙ

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

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ ГАЗ–РІДИНА

УДК 536.4, 538.911

Подано опис термодинамічних властивостей системи рідина–газ в околі критичної точки. Інтегрування великої статистичної суми у фазовому просторі колективних змінних $\{\rho_k\}$ зведено до двох макроскопічних задач: до задачі Ізінга при інтегруванні по всіх $\{\rho_k\}$ з $k \neq 0$ і до однократного інтеграла за змінною ρ_0 , $k = 0$. У першій задачі одержано значення усіх термодинамічних величин і критичних індексів, що відповідають класу універсальності моделі Ізінга.

Інтеграл за змінною ρ_0 описує фазовий перехід першого роду, що виникає нижче T_c . Гамільтоніан цієї задачі за формою подібний до гамільтоніана Ландау, але одержується в результаті інтегрувань у першій, ізінговій, задачі, має явну неаналітичну залежність від температури. Описано процес створення зародка нової фази (нуклеації). Подано характеристики новоутвореної краплі рідини у газі, при ізотермічному стисненні газу, чи бульбашки газу – при розтягу рідини. Визначено скачок густини на горизонтальній частині ізотерми. Подано рівняння бінодалей і спінодалей.

Ключові слова: критична точка, фазовий перехід 1-го роду, велика статсума, четвірна густина міри, колективні змінні, рівняння стану, бінодалі і спінодалі.

ЗМІСТ

1. Вступ	33	13. Властивості функцій $\mathcal{E}(\Delta)$ і $\mu^*(\Delta)$ в області $Q < 0$	80
1.1. Мета дослідження	36	14. Зворотний процес: кипіння рідини; коефіцієнт поверхневого натягу α ; мінімальні радіуси зародка краплі рідини у газовій фазі і зародка бульбашки газу у рідкій фазі	84
1.2. Фазовий підпростір колективних змінних для опису ефектів далекодіючого притягання між частинками	37	15. Бінодалі та спінодалі системи	86
1.3. Якоб'ян переходу	39	16. Висновки	89
1.4. Про базисну густину міри	42		
1.5. Статистична сума	46		
1.6. Рівняння Ейлера	47		
2. Перший етап. Інтегрування у просторі $\{\rho_k\}$, $k \neq 0$, симетрія ренормалізаційної групи, критична точка, граничні Гаусові режими, вільна енергія, критичні індекси	48		
3. Рекурентні співвідношення	52		
4. Критична температура	57		
5. Межі критичного режиму	59		
6. Інтегрування статистичної суми $\Xi_L^{(1)}$ по всіх ρ_k з $k \neq 0$ при $T \geq T_c$	61		
7. Інтегрування в області $T < T_c$	66		
8. Інтегрування по ρ_0 . Дослідження фазового переходу 1-го роду	68		
9. Однофазні стани газу і рідини	71		
10. Про систему відліку	72		
11. Область фазового переходу	73		
12. Рівність хімічних потенціалів газу і рідини на лінії конденсації–кипіння (К–К)	78		

© І.Р. ЮХНОВСЬКИЙ, 2015

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди. 2015. Т. 10, № 1

33

1. Вступ

Розглядається квазістатичний процес ізотермічного стиснення класичної односортої системи взаємодіючих частинок, що перебуває у газовому стані.

Мета роботи: описати поведінку системи в околі критичної точки. Мова йтиме про фазові переходи, що мають тут місце.

Задається потенціал взаємодії $\Psi(r)$ між двома частинками, що знаходяться на відстані r між собою. Крива $\Psi(r)$ складається з суми двох потенціалів:

$$\Psi(r) = \Phi(r) + \varphi(r), \quad (1.1)$$

де $\Phi(r)$ – крива, що веде себе всюди як потенціал типу ван-дер-Ваальса за винятком відстаней, близьких до нуля, де вона має скінчене значення, наприклад, $\Phi(0) = 0$. Вважається, що $\Phi(r)$ має

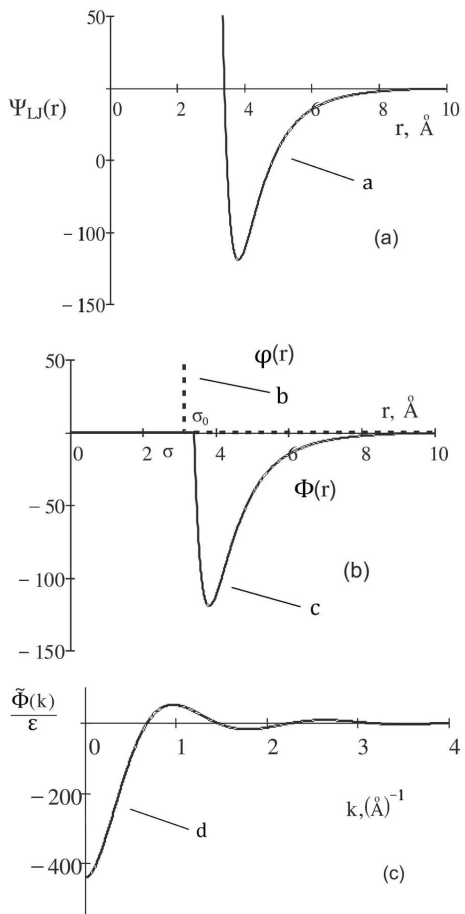


Рис. 1. Графіки повного потенціалу взаємодії $\Psi(r)$ (а) та його складових: потенціалу пружних кульок $\varphi(r)$ (крива b), потенціалу притягання $\Phi(r)$ (крива c) та фур'є-трансформанти $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$ (крива d)

фур'є-представлення:

$$\Phi(r) = \frac{1}{V} \sum_k \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.2)$$

де $\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \int \Phi(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$, \mathbf{k} – хвильовий вектор, $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$, $k_i = \frac{2\pi n_i}{L}$, $i = x, y, z$, n_i – ціле число та $V = L^3$ – об'єм періодичності. І що

$$\int \Phi(r) dr = \tilde{\Phi}(0) < 0, \quad \min \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \tilde{\Phi}(0), \quad (1.3)$$

$\varphi(r)$ – потенціал короткодійної взаємодії, типу взаємодії між двома пружними кульками:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r \geq \sigma, \\ \infty & \text{при } r < \sigma, \end{cases} \quad (1.4)$$

що символізує взаємну непроникність частинок, σ – діаметр кульки. Один із способів визначення діаметрів формулюється у розділі 4 (див. (4.12), (4.13)). Результати подані в табл. 3.

Криві для потенціалів $\Phi(r)$, $\varphi(r)$ та для $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$ наведено на рис. 1.

Притягання на далеких відстанях, що описується потенціалом $\Phi(r)$, обернено пропорційне до відстані ($-1/r^6$), відображає поведінку реальної взаємодії між двома частинками для цілого ряду фізичних систем. З властивостей фур'є-образу $\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \int \Phi(r) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} dr$ випливає, що ефекти притягання на великих відстанях, що описуються у $\Phi(r)$, зосереджуються у значеннях фур'є-образу $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$ в областях малих значень k , близьких до $k = 0$. Фазові переходи пов'язані саме з притяганням між частинками. Тому ці події вигідніше описувати у просторі хвильових векторів \mathbf{k} , аніж у просторі декартових координат.

З іншого боку, ефекти, пов'язані зі взаємною непроникливістю частинок, спостерігаються на дуже малих відстанях порядку діаметра частинки σ . Їх слід описувати у декартовому просторі координат частинок. Величини, що тут виникають, пропорційні відношенням власного об'єму частинок до середнього об'єму на одну частинку, тобто прямо пропорційні до густини частинок.

Фазовий перехід – результат колективної взаємодії між частинками.

Найпростішим проявом колективної взаємодії є екранування. Найбільш відомим у фізиці є дебаївське екранування взаємодій у системі заряджених частинок. Вони характеризуються радіусом кореляції – радіусом Дебая r_D , величина якого обернено пропорційна до густини частинок $r_D \sim \sqrt{\frac{N}{V}}^{-1}$, де $\frac{N}{V}$ – густина частинок.

Для систем заряджених частинок відношення об'єму кореляції $\frac{4\pi}{3} r_D^3$ до середнього об'єму стає величиною $(\frac{N}{V})^{-1/2}$, обернено пропорційною до кореня квадратного від густини. Це означає, що у системі заряджених кульок ефекти, пов'язані із непроникністю в ролі характерного параметра, мають густину, а ефекти, пов'язані з кулонівською взаємодією, описуються величинами, обернено пропорційними до густини.

При фазових переходах, викликаних ван-дер-ваальсівським притяганням, радіус кореляції прямує до безмежності, коли система наближається

до критичної точки. З оцінок, виконаних у гаусівському наближенні, радіус кореляції $r_{\text{cor}} \sim \left[\left(\frac{N}{V} \right)_c - \frac{N}{V} \right]^{-1/2}$, обернено пропорційний до кореня квадратного з різниці густин, $\left(\frac{N}{V} \right)_c$ – густина у критичній точці. Тобто і тут немає взаємної сумісності з характерним параметром для пружних кульок.

Тому коректне врахування ефектів взаємодії на малих відстанях – порядку власних розмірів (чи власного об'єму) і ефектів, пов'язаних із взаємодіями частинок на великих відстанях, що викликають фазові переходи, доцільно вести у різних фізичних просторах координат.

Отже, потенціальна енергія взаємодії у системі N частинок складатиметься з суми:

$$\Psi_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) + \Phi(r_{ij}). \quad (1.5)$$

Розраховується велика статистична сума (ВСС) системи. Робота складається з трьох частин.

У першій частині, що обіймає зміст першого параграфа, формується математичний апарат, найбільш доцільний, можливо, для розв'язку задач на фазові переходи у рівноважній термодинаміці. ВСС зводиться до функціонала, заданого на фазовому просторі колективних змінних (КЗ) $\rho_{\mathbf{k}}$. Кожна змінна $\rho_{\mathbf{k}}$ відповідає моді коливань густини з хвильовим вектором \mathbf{k} ¹.

¹ Що стосується розрахунку статистичної суми, заданої на множині колективних змінних, то все починалось з невеликої статті Зубарева у ДАН СРСР за 1954 р. [2], в якій автор вперше запропонував добуток узагальнених функцій в ролі якобіана переходу від скінченного числа декартових координат частинок до безмежної множини КЗ. Майже одночасно Хаббардом [3,4] було запропоновано перетворення заміни координатного представлення у гіббсовській густині міри представленням КЗ з одночасним переходом від декартового фазового простору у фазовий простір мод функціонала густини.

Результати Зубарева були узагальнені в основоположній статті у ЖЭТФ у 1958 р. [5], де у повному виразі для якобіана переходу на фазовий простір КЗ були враховані як далекодіючі, так і короткодійні взаємодії.

На основі цих робіт, починаючи з кінця п'ятдесятих років, побудовані теорії систем з електростатичною взаємодією. Повнота функцій переходу доведена Островським [6]. У роботах [7, 8], а також у монографії [9] показана еквівалентність обох підходів.

Тематика другої і третьої частин впливає з аналізу рівнянь Ейлера на максимум підінтегральної функції у функціоналі ВСС. На основі цього аналізу розрахунок функціонала для ВСС розбивається на дві макроскопічні задачі: інтегрування по сукупності усіх КЗ $\rho_{\mathbf{k}}$ з $k \neq 0$, тобто крім змінної ρ_0 , і це входить у другу частину роботи (параграфи з 2-го по 6-й) та інтеграла по КЗ ρ_0 , що є предметом третьої частини роботи (параграфи з 7-го по 15-й).

Перша макроскопічна задача, що входить у другу частину, зводиться до виконаних раніше розрахунків для тривимірної моделі Ізінга. Тут з'ясовується ренормгрупова симетрія фазового простору $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$, визначається критична точка $T = T_c$, $\eta = \eta_c$ границі ренормгрупової симетрії для кожної температури при $T > T_c$ і $T < T_c$, знаходяться усі критичні індекси, критичні амплітуди, поведінка термодинамічних функцій як функцій $\tau = (T - T_c)/T_c$, подано порівняння з результатами інших авторів [14–28].

У другій частині роботи використані ідеї Уїдома, Каданова, Паташинського і Покровського [29, 30, 34], методика Вільсона і Когута [31–33] з лінеаризації рекурентних співвідношень, результати, що впливають з польових теорій, а також матеріали ряду монографій [9, 34–37].

Третя частина роботи, що впливає з досліджень рівнянь Ейлера, присвячена другій термодинамічній задачі – інтегруванню по макроскопічній змінній ρ_0 , в однократному інтегралі. Тут вихідною є строго негаусова густина міри, яка має в експоненті гамільтоніан $E(\rho_0)$, що складається з першого, другого і четвертого степеня змінної ρ_0 . Гамільтоніан $E(\rho_0)$ нагадує феноменологічну форму, запропоновану Ландау [38] для опису фазового переходу першого роду. Значення коефіцієнтів гамільтоніана $E(\rho_0)$ впливають з результатів інтегрування по всіх $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ з $k \neq 0$, про що говорилось у другій частині роботи, мають явну форму, є неаналітичними функціями температури $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$ [39–44].

Розглядається квазістатичний динамічний процес ізотермічного стиснення газу N частинок, заданого в об'ємі V [44]. В результаті виконання зовнішньої роботи зі стиснення у газі виникає крапля – зародок рідкої фази. Відбувається стрибкоподібний фазовий перехід газу у рідину (у краплю). Надалі кількість газу зменшується, кіль-

кість рідини зростає, об'єм газу зменшується, об'єм рідини і краплі збільшується. При тому залишається фіксованою густина газу і густина рідини. При закінченні процесу фазового переходу газова фаза перетворюється у бульбашку зародкового об'єму. Виконується робота зі знищення бульбашки газу, залишається лише рідка фаза. Це кінець фазового переходу першого роду. ВСС вводилась для опису усіх деталей саме цього фазового переходу першого роду, що виникає при $T < T_c$. Написано рівняння стану двофазної системи, а також рівняння обмежуючих кривих бінодалей і спінодалей. Обговорюється питання їх симетрії відносно прямолінійного діаметра, яке широко дискутується нині, зокрема в роботах [56, 57].

У літературі, присвяченій фазовому переходу газ-рідина, звертає увагу проблема нуклеації. Це центральне місце явища фазового переходу. Тут необхідно зауважити, що результати комп'ютерного моделювання навряд чи зможуть описати утворення сферичної краплі чи сферичної бульбашки. Проте розміри перших зародків нуклеації і розміри крапель, а також число частинок у них, мали б між собою збігатися. Саме це прослідковується і в нашому дослідженні.

Процеси нуклеації, утворення зародків нової фази, утворення флуктуонів – своєрідного типу елементарних збуджень [46–48, 65, 67] можуть відбуватися на лінії $\mu^* = 0$ у проміжках густин між бінодаллю-2 і спінодаллю. Кожне таке “стійке” утворення має супроводжуватись рівністю відповідних хімічних потенціалів. У всіх роботах, присвячених проблемам нуклеації, тобто утворення зародку нової фази, наприклад, в [46–48], говориться, що нуклеація настає лише у суперпересиченому за густиною газу, що і підтверджується в цій роботі.

Розвинута в роботі для випадку $T < T_c$ теорія фазового переходу першого роду, як і багато інших робіт, зроблених у світі на цю тему, підтверджує геніальність великого голандця ван-дер-Ваальса, який запропонував своє рівняння стану в роботі [49] у 1873 р. і у блискучому виступі при одержанні Нобелівської премії у 1910 р. [50]. Проведені нами, особливо у третій частині роботи, викладки лягають якби на базис на ізотерми ван-дер-Ваальса.

Незвичайно важливими для розвитку ідей ван-дер-Ваальса були роботи Баркера, Хендерсона, Уікса і Чандлера [51–53], зроблені у 60–70-ті роки ми-

нулого століття, та цілком вдалий широкий огляд цих й інших робіт у монографії Головка [54]. Нам слід згадати також авторів тих фундаментальних підручників, монографій, оглядів і статей, якими ми користувались, особливо після вимушеної тривалої перерви. Це огляди Палісетто і Вікарі [55] та Мартинова [62], роботи Кіма, Фішера, Вана і Анісімова [56, 57], книги Балеску [58], Ландау, Ліфшиц [59], Хансен і Мак Дональд [60] та короткий, але змістовний текст лекцій Держка і Мигалья [61].

Перейдемо до викладу конкретних результатів роботи.

1.1. Мета дослідження

Метою нашої роботи є опис властивостей системи взаємодіючих частинок з потенціальною енергією взаємодії (1.5) в околі критичної точки рідина-газ. Як вихідний вираз розглядається велика статистична сума системи в об'ємі V :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \exp(-\beta\Psi_N(r_1 \dots r_N)) d\Gamma_N, \quad (1.6)$$

де N – число частинок, z – активність системи,

$$z^N = \exp(\beta\mu N), \quad (1.7)$$

μ – хімічний потенціал системи, $d\Gamma_N$ – елемент фазового простору декартових координат N частинок $d\Gamma_N = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$.

Позначимо через $\mathcal{I}(T, V, \mu)$ характеристичну функцію, що дорівнює [1]:

$$\mathcal{I}(T, V, \mu) = k_B T \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (1.8)$$

Як впливає з (1.6), велика статсума Ξ є функцією температури T , об'єму V та хімічного потенціалу μ . Від таких же змінних залежить і $\mathcal{I}(T, V, \mu)$.

При цьому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \mu}\right)_{TV} &= \langle N \rangle - \text{середнє число частинок,} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial V}\right)_{T\mu} &= P - \text{тиск,} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial T}\right)_{\mu V} &= S - \text{ентропія системи.} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Повний диференціал $d\mathcal{I}$ дорівнює

$$\begin{aligned} d\mathcal{I} &= SdT + PdV + \langle N \rangle d\mu \text{ або} \\ d\mathcal{I} &= -dF + \langle N \rangle d\mu, \end{aligned} \quad (1.10)$$

де F – вільна енергія, $F = F(T, V, \mu)$, середнє число частинок $\langle N \rangle = \langle N \rangle(T, V, \mu)$. Добуток $\langle N \rangle \mu$ збігається з термодинамічним потенціалом $\Psi(T, V, \mu)$:

$$\langle N \rangle \mu = \Psi(T, V, \mu). \quad (1.11)$$

У написанні вище співвідношення входять три змінні T, V, μ . Для простої системи серед вказаних таких дві – незалежні, а третя має бути функцією двох інших, наприклад, $\mu = \mu(T, V)$. Це ж стосується і тиску P у рівнянні стану, і ентропії S . Беручи до уваги (1.11), матимемо

$$\mathcal{I} = \Psi(T, V, \mu) - F(T, V, \mu). \quad (1.12)$$

Отже, \mathcal{I} як функція T, V, μ дорівнює добуткові тиску на об'єм:

$$\mathcal{I} = P(T, \mu)V. \quad (1.13)$$

Тиск $P(T, \mu)$, як і має бути для простої системи, залежить від двох змінних [1]:

$$P(T, \mu) = \frac{1}{V} \mathcal{I} = \frac{1}{V} k_B T \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (1.14)$$

Звідки випливає, що $\ln \Xi(T, V, \mu) \sim V f(T, \mu)$.

Нашою кінцевою метою буде дослідження рівняння стану $P = P(T, \eta)$. Завдання полягає у розрахунку статсуми Ξ і у визначенні хімічного потенціалу $\mu = \mu(T, \eta)$ як функції T і η , $\eta = \frac{N}{V} \frac{\pi \sigma^3}{6}$ – безрозмірна густина.

1.2. Фазовий підпростір колективних змінних для опису ефектів далекодіючого притягання між частинками

Розглянемо оператор числа частинок

$$\hat{\rho}_N(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.15)$$

де $\delta(r - r_i)$ – дельта-функція Дірака. Потенціалну енергію притягання запишемо у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi(r_{ij}) &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}_N(\mathbf{r}) \hat{\rho}_N(\mathbf{r}') - \\ &- \frac{1}{2} N \Phi(0). \end{aligned} \quad (1.16)$$

В (1.15) введемо фур'є-представлення:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_N(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \\ \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) &= \int \hat{\rho}_N(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Виконаємо інтегрування по \mathbf{r} :

$$\hat{\rho}_N(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}. \quad (1.18)$$

Розкладемо потенціал $\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ у ряд Фур'є:

$$\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}, \quad (1.19)$$

де $\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \int \Phi(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ – фур'є-образ функції $\Phi(r)$. Вважається, що $\tilde{\Phi}(0) = \int \Phi(r) d\mathbf{r} < 0$, див. рис. 1, і це дуже суттєво у нашому розгляді. Величина $\frac{N}{V} \tilde{\Phi}(0)$ являє собою середню енергію притягання в розрахунку на одну частинку (при рівномірному розподілі). Підставимо (1.17) та (1.19) у вираз (1.16) для енергії притягання. Виконаємо інтегрування по r і r' , скористаємось ізотропністю потенціалу $\Phi(|r_i - r_j|) = \Phi(r_{ij})$, і одержуємо

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi(r_{ij}) = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) \hat{\rho}_N(-\mathbf{k}) - \frac{1}{2} N \Phi(0). \quad (1.20)$$

Тут

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) &= \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}, \\ \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) &= \hat{\rho}_N^c(\mathbf{k}) - i\hat{\rho}_N^s(\mathbf{k}), \quad \hat{\rho}_N(0) = N, \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\hat{\rho}_N^c(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \cos \mathbf{k}\mathbf{r}_i, \quad \hat{\rho}_N^s(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \sin \mathbf{k}\mathbf{r}_i,$$

$\hat{\rho}_N(\mathbf{k})$, $\hat{\rho}_N^c(\mathbf{k})$ та $\hat{\rho}_N^s(\mathbf{k})$ є фазами оператора густини і мають зміст мод хвиль коливань густини, $\hat{\rho}_N(0)$ – макроскопічна величина, що описує флуктуації числа частинок. Вважається, що $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}|_{r=0} \equiv \Phi(0) = 0$.

Означимо систему колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}}^c, \rho_{\mathbf{k}}^s$, $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c - i\rho_{\mathbf{k}}^s$, $\rho_0 = N$ за допомогою співвідношень

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_N^c(\mathbf{k}) &= \int \rho_{\mathbf{k}}^c \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), \\ \hat{\rho}_N^s(\mathbf{k}) &= \int \rho_{\mathbf{k}}^s \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), \\ \rho_N(\mathbf{k}) &= \int \rho_{\mathbf{k}} \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), \\ N &= \int \rho_0 \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho).\end{aligned}\quad (1.22)$$

Тут

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}}^c &= \rho_{-\mathbf{k}}^c; \quad \rho_{\mathbf{k}}^s = -\rho_{-\mathbf{k}}^s; \quad \rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c + i\rho_{\mathbf{k}}^s, \\ \mathcal{J}_N(\rho - \rho_N) &= \delta(\rho_0 - N) \times \\ &\times \prod_{\mathbf{k}}' \delta[\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_N^c(\mathbf{k})] \delta[\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_N^s(\mathbf{k})],\end{aligned}\quad (1.23)$$

$\mathcal{J}(\rho - \rho_N)$ є узагальненням оператора коливань густини, введеного Д.Н. Зубаревим для односортої плазми [2],

$$d\rho = d\rho_0 \prod_{\mathbf{k}}' d\rho_{\mathbf{k}}^c d\rho_{\mathbf{k}}^s. \quad (1.24)$$

Знак “прім” означає обмеження значень k верхнім напівпростором. Змінні $\rho_{\mathbf{k}}^c$ і $\rho_{\mathbf{k}}^s$ – незалежні між собою, кожна з них виражається через $\rho_{\mathbf{k}}$ і $\rho_{-\mathbf{k}}$ як напівсума і напіврізниця. Тому, розглядаючи надалі $\rho_{\mathbf{k}}$ і $\rho_{-\mathbf{k}}$, будемо вважати їх незалежними змінними.

Має місце рівність

$$\mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N) \mathcal{J}_N(\rho' - \hat{\rho}_N) = \delta(\rho - \rho') \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N), \quad (1.25)$$

а також

$$\int \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho) = 1.$$

У зв'язку з чим формулу (1.20) запишемо у вигляді

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}}^N \Phi(r_{ij}) = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \int \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), \quad (1.26)$$

а, використовуючи (1.25), отримуємо

$$\begin{aligned}\exp -\beta \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi(r_{ij}) &= \\ &= \int \exp \left[-\frac{\beta}{2} \frac{1}{V} \int \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho).\end{aligned}\quad (1.27)$$

Повернемося до вихідних формул для статистичної суми. Розпишемо вираз (1.6), виділивши в $\Psi_N(r_1, \dots, r_N)$ енергію взаємодії між пружними кульками та взаємодію притягання відповідно до (1.1) та (1.5):

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} \times \\ &\times \int \left[\exp -\beta \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) \right\} \right] d\Gamma_N.\end{aligned}\quad (1.28)$$

Вирази, що стосуються притягання між частинками, виразимо у фазовому просторі колективних змінних відповідно до (1.27), використовуючи функцію переходу (1.23):

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta\mu_0 N} \times \\ &\times \int \left[\exp(-\beta\varphi_N) \exp \left(h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \beta \frac{\tilde{\Phi}(\mathbf{k})}{V} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right) \times \right. \\ &\left. \times \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho) \right] d\Gamma_N,\end{aligned}\quad (1.29)$$

де $\varphi_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij})$, μ_0 – хімічний потенціал системи пружних кульок, $h = \beta(\mu - \mu_0)$. У цьому виразі Ξ виражено у розширеному фазовому просторі колективних змінних $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ і декартових координат $\{r\}$. Притягання між частинками описується потенціалом $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$. Ефекти відштовхування, що описуються потенціалами $\varphi(r_{ij})$, задаються, як і має бути, у декартовому фазовому просторі координат. Вони описують ефекти, що відбуваються на малих відстанях між частинками. Роль функції, що зводить опис до початкової форми (1.6), відіграють оператори $\mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)$. Будемо вважати, що нам відомі статистична сума, бінарна кореляційна функція та інші термодинамічні функції рівноважної системи пружних кульок. Назвемо цю систему системою відліку. Засереднимо в (1.29) оператори переходу $\mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)$ за розподілами у системі відліку.

Позначимо через $\mathcal{J}(\rho)$ вираз

$$\begin{aligned}\mathcal{J}(\rho) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z_0^N}{N!} \int \frac{1}{\Xi_0} [\exp(-\beta\varphi_N)] \times \\ &\times \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N) d\Gamma_N, \\ z_0 &= e^{\beta\mu_0},\end{aligned}\quad (1.30)$$

що являє собою засереднені за системою відліку оператори переходу $\mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)$.

Підставляючи (1.30) у вихідний вираз (1.29), одержуємо

$$\Xi = \Xi_0 \int \exp \left\{ h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta \tilde{\Phi}(\mathbf{k})}{V} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} \mathcal{J}(\rho)(d\rho). \quad (1.31)$$

Тут Ξ_0 – велика статистична сума системи відліку

$$\Xi_0 = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta \mu_0 N} \int \left(\exp \left(-\beta \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) \right) \right) d\Gamma_N, \quad (1.32)$$

$$h = (\mu - \mu_0)\beta, \quad (1.33)$$

$\mathcal{J}(\rho)$ – якобіан переходу з декартового простору у простір колективних змінних, модульований системою відліку та заданий формулою (1.30).

1.3. Якобіан переходу

Підставимо в (1.30) у виразі для операторів $\mathcal{J}(\rho - \hat{\rho}_N)$ явні вирази для δ -функцій, в результаті

$$\mathcal{J}(\rho) = \Xi_0^{-1} \sum_N \frac{z_0^N}{N!} \int \exp(-\beta \varphi_N + i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}(\rho_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_N(\mathbf{k}))) d\Gamma(d\omega), \quad (1.34)$$

де

$$(d\omega) = d\omega_0 \prod_{\mathbf{k}}' d\omega_{\mathbf{k}}^c d\omega_{\mathbf{k}}^s, \quad \omega_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(\omega_{\mathbf{k}}^c + i\omega_{\mathbf{k}}^s) \text{ для } k \neq 0.$$

Виконаємо інтегрування у фазовому просторі декартових координат частинок та підсумовування по N . В результаті одержимо

$$\mathcal{J}(\rho) = \int \exp \left[i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 1} D_n(\omega) \right] d\omega, \quad (1.35)$$

де

$$D_n(\omega) = \frac{1}{n!} (-i2\pi)^n \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n},$$

$\mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n)$ – n -й кумулянт.

Поряд з цим запишемо $\mathcal{J}(\rho)$ у вигляді розкладу Фур'є:

$$\mathcal{J}(\rho) = \int \exp \left(i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) \tilde{\mathcal{J}}(\omega)(d\omega), \quad (1.36)$$

де $\tilde{\mathcal{J}}(\omega)$ – фур'є-образ $\mathcal{J}(\rho)$. Порівнюючи з (1.34) та (1.35), бачимо, що

$$\tilde{\mathcal{J}}(\omega) = \exp \sum_{n \geq 1} D_n(\omega) = \Xi_0^{-1} \sum_N \frac{z_0^N}{N!} \times \int \exp \left[-\beta \varphi_N - i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) \right] d\Gamma. \quad (1.37)$$

Тут $z_0 = \exp \beta \mu_0$, μ_0 – хімічний потенціал системи відліку. Для суми кумулянтів матимемо

$$\sum_{n \geq 1} D_n(\omega) = \sum_{n \geq 1} \left[\sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \frac{1}{n!} (-i2\pi)^n \times \mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \right] = \ln \tilde{\mathcal{J}}(\omega),$$

звідки

$$\mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) = \left(\frac{\partial^n \ln \tilde{\mathcal{J}}(\omega)}{\partial \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \partial \omega_{\mathbf{k}_n}} \right)_{\omega=0}. \quad (1.38)$$

Це робоча формула для знаходження кумулянтів \mathfrak{M}_n . Випадок усіх $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n$, рівних нулеві, виявиться найголовнішим. Знайдемо спершу значення $\mathfrak{M}_n(0, \dots, 0)$. Нагадаємо, що $\hat{\rho}_N(0) = N$. Диференціюючи послідовно по ω_0^n , $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, знаходимо

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_1(0) &= \langle N \rangle, \\ \mathfrak{M}_2(0, 0) &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2, \\ \mathfrak{M}_3(0, 0, 0) &= \langle (N - \langle N \rangle)^3 \rangle, \\ \mathfrak{M}_4(0, 0, 0, 0) &= \langle (N - \langle N \rangle)^4 \rangle - 3(\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle)^2 \end{aligned} \quad (1.39)$$

і т.д. Тут і надалі дужки $\langle \dots \rangle$ означатимуть усереднення за великим канонічним розподілом.

Розглянемо тепер залежність кумулянтів від k . Зосередимось на $\mathfrak{M}_1(\mathbf{k})$ і на $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$. Очевидно, що

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_1(\mathbf{k}) &= \langle N \rangle \delta_{\mathbf{k}}, \quad \delta_{\mathbf{k}} - \text{символ Кронекера,} \\ \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= \langle \hat{\rho}_N(\mathbf{k}_1) \hat{\rho}_N(\mathbf{k}_2) \rangle - \\ &= \langle \hat{\rho}_N(\mathbf{k}_1) \rangle \langle \hat{\rho}_N(\mathbf{k}_2) \rangle = \\ &= \left\langle N(N-1) \frac{F_2^N(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)}{V^2} \right\rangle + \\ &+ \frac{\langle N F_1^N(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \rangle}{V} - \frac{\langle N F_1^N(\mathbf{k}_1) \rangle}{V} \frac{\langle N F_1^N(\mathbf{k}_2) \rangle}{V}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

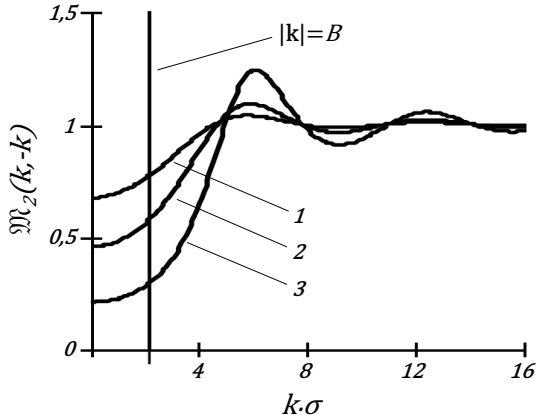


Рис. 2. Криві кумулянта $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k})$ як функції k для трьох різних густин η : 1 - $\eta = 0,05$, 2 - $\eta = 0,1$, 3 - $\eta = 0,2$. Вертикальна лінія позначає значення $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k})$ для $|k| = B$, $\bar{\Phi}(B) = 0$, $\eta = \frac{N}{V} \frac{\pi \sigma^3}{6}$

Замість $F_2^N(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ підставляємо фур'є-образ бінарної кореляційної функції (бо фур'є-образу $F_2(r)$ не існує):

$$\begin{aligned} \frac{\langle N(N-1)F_2^N(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \rangle}{V^2} &= \frac{\langle N(N-1)\mu_2^N(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \rangle}{V^2} + \\ &+ \langle N(N-1) \rangle \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_1}, \\ \frac{\mu_2^N(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)}{V^2} &= \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} \frac{\mu_2^N(\mathbf{k}_1)}{V}, \\ \mu_2^N(\mathbf{k}) &= \int \mu_2^N(r) e^{i\mathbf{k}r} dr = \int (F_2^N(r) - 1) e^{i\mathbf{k}r} dr, \end{aligned} \quad (1.41)$$

а також $F_1^N(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)/V = \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}$. В результаті маємо такий вираз для другого кумулянта:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= \mathfrak{M}_2(\mathbf{k}_1) \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} = N \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} (1 - \delta_{\mathbf{k}_2}) + \\ &+ (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) \delta_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_2} + \frac{\langle N(N-1) \mu_2^N(\mathbf{k}_1) \rangle}{V} \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

При $k_1 = k_2 = 0$ перший і третій члени скорочуються, $\mu_2(0) = 0$ за умовою нормування бінарної функції, $\frac{1}{V} \int F_2^N(r) dr = 1$, і для $\mathfrak{M}_2(0, 0)$ одержуємо результат (1.39).

Розкладаємо в (1.41) експоненту $\exp(i\mathbf{k}r)$ в ряд, підставляємо в (1.40), інтегруємо по r і одержуємо значення $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k})$ в околі точки $k = 0$:

$$\mathfrak{M}_2(\mathbf{k}) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - k^2 \int \mu_2(r) r^2 d\bar{r} + O(k^4). \quad (1.43)$$

Це якраз та формула для другого кумулянта, до якої має привести правильно виконаний граничний термодинамічний перехід.

Через громіздкість виразів ми не наводимо тут значень $\mathfrak{M}_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)$ та $\mathfrak{M}_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$ для $k \neq 0$. Вони подані в [40]. Подамо лише графіки кривих для $\mathfrak{M}_3(\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_1, 0)$, $\mathfrak{M}_4(\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_1, 0, 0)$, одержані в [43].

Ми працюємо в області $\eta \approx \eta_c = 0,13044$.

В області $0 \leq k \leq B$ для кумулянтів \mathfrak{M}_2 , \mathfrak{M}_3 та \mathfrak{M}_4 можна обмежитись їх значеннями при $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 0$, вони задані в (1.39). Формули (1.39) написані з погляду можливостей сучасного машинного експерименту, що дозволяє досить легко розрахувати значення флуктуацій числа частинок. Проте існує інший шлях, пов'язаний з еквівалентністю термодинамічних функцій, знайдених у канонічному і у великому канонічному ансамблях. Зауважимо, тут розглядається ізотермічний процес стиснення газу. У наборі P, μ, T, V одна із змінних, а саме температура T , є фіксованою.

Як впливає з (1.37) та (1.38),

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_n(0, \dots, 0) &= \\ &= \left[\frac{\partial^n \ln \langle \exp -i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_N(\mathbf{k}) \rangle}{\partial (i2\pi \omega_0)^n} \right]_{\omega=0} = \\ &= \frac{\partial^n \ln \Xi_0}{\partial (\beta \mu_0)^n} = \frac{\partial^{n-1} \langle N \rangle}{\partial (\beta \mu_0)^{n-1}}. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Термодинамічний потенціал системи відліку Ψ_0 зв'язаний з хімічним потенціалом μ_0 співвідношенням $\Psi_0 = \mu_0 N$. В результаті $d\mu_0 = -s_0 dT + v dp$, де s_0 - питома ентропія, а v - питоми об'єм. При фіксованій температурі $dT = 0$ у рівнянні $d\mu_0 = v dp$, $d\mu_0$ і dp є повними диференціалами, $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, \mu} dv$. Тому $\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial v} \right)_r = \left(v \frac{\partial p}{\partial v} \right)_r$, $v = V/N$.

Щоб взяти ці похідні, розглядаємо зліва похідну по N при фіксованому V , а справа похідну по V - при фіксованому $N \equiv \langle N \rangle$. Для зворотних похідних знайдемо

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{TV} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{TN} = \frac{N}{v} \kappa, \quad (1.45)$$

де $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{TN}$ - стисливість системи відліку.

Для другої похідної $\frac{\partial^2 N}{\partial \mu^2}$ пишемо

$$\frac{\partial^2 N}{\partial \mu_0^2} = \frac{\partial N}{\partial \mu_0} \frac{1}{v} \kappa + N \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{N}{v} \kappa \right) \frac{\partial v}{\partial \mu_0},$$

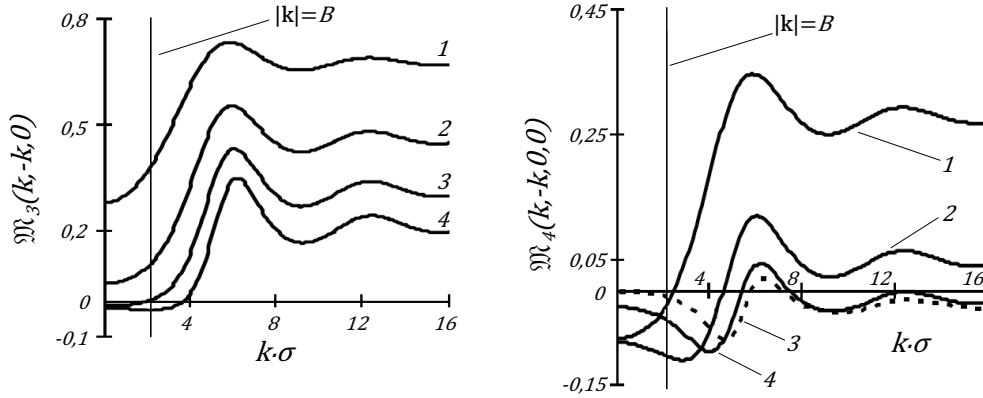


Рис. 3. Криві для кумулянтів $\mathfrak{M}_3(\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}, 0)$ та $\mathfrak{M}_4(\mathbf{k}, -\mathbf{k}, 0, 0)$ для різних густин: 1 - $\eta = 0,05$, 2 - $\eta = 0,1$, 3 - $\eta = 0,2$, 4 - $\eta = 0,15$. На осі абсцис відмічена точка $k = B$, в якій фур'є-образ $\tilde{\Phi}(k) = 0|_{k=B}$. Вертикальна лінія відмічає значення кумулянтів при $k = B$

$$\frac{\partial v}{\partial \mu_0} = \frac{\partial(V/N)}{\partial \mu_0} = -\frac{V}{N^2} \frac{\partial N}{\partial \mu_0} = -\frac{V}{N^2} \left(\frac{N}{v} \kappa \right) = -\kappa.$$

В результаті

$$\mathfrak{M}_2(0, 0) = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu_0} = \frac{N}{v} \kappa k_B T, \quad (1.46)$$

$$\mathfrak{M}_3(0, 0, 0) = \frac{\partial^2 N}{\partial (\beta \mu_0)^2} = N (k_B T)^2 \times \left[2 \left(\frac{\kappa}{v} \right)^2 - \frac{\kappa}{v} \frac{\partial \kappa}{\partial v} \right], \quad (1.47)$$

$$\mathfrak{M}_4(0, 0, 0, 0) = N (k_B T)^3 \times \left[\frac{\kappa}{v} \left[6 \left(\frac{\kappa}{v} \right)^2 - 6 \left(\frac{\kappa}{v} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial v} + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial v} \right)^2 + \kappa \frac{\partial^2 \kappa}{\partial v^2} \right] \right]. \quad (1.48)$$

Тут стисливість береться для системи відліку. Всі наведені в (1.37)–(1.42) функції за умовою постановки задачі не мають особливостей в області критичної точки. У формулі (1.40) ми одержали вираз для $\mathfrak{M}_1(k)$, в (1.42) подана величина $\mathfrak{M}_2(k_1, k_2)$, а в (1.43) її розклад у ряд Тейлора, справедливий при малих значеннях k . Накінець, в (1.46)–(1.48) подано головні значення кумулянтів $\mathfrak{M}_2(0, 0)$, $\mathfrak{M}_3(0, 0, 0)$, $\mathfrak{M}_4(0, 0, 0, 0)$ як функцій питомого об'єму, стисливості та її похідних.

На рис. 2 і 3 відмічена точка $k = B$, в якій фур'є-образ далекодіючого притягання дорівнює нулеві. У цій же точці дорівнює нулеві і вираз $\alpha(k) = \frac{N}{V} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) \beta$. Тобто незалежно від значень густини і температури точка $k = B$ є першим нулем функції $\tilde{\Phi}(k)$. Вона лежить на продовженні плато кумулянта $\mathfrak{M}_2(k)$, плато починається з точки $k = 0$.

На рис. 3 подано криві кумулянтів $\mathfrak{M}_3(k, -k, 0)$ та $\mathfrak{M}_4(0, 0, k, -k)$. Перпендикуляр до осі абсцис, наведений у точці $k = B$, перетинає ці криві також на плато, що починаються з точки $k = 0$.

В якобіані $J(\rho)$ (1.35):

$$J(\rho) = \int e^{i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}} J(\omega) (d\omega) \quad (1.49)$$

відповідно до значень $\tilde{\Phi}(k)$ покладемо $(d\omega) = \prod_{k < B} (d\omega_k) \prod_{k > B} (d\omega_k)$, експоненту та $J(\omega)$ запишемо як добутки:

$$\begin{aligned} \exp \left(i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) &= \\ &= \exp \left(2\pi \sum_{k < B} \omega_k \rho_k \right) \exp \left(i2\pi \sum_{k > B} \omega_k \rho_k \right); \\ \tilde{J}(\omega) &= \exp \sum_{n \geq 1} D_n(\omega) = \\ &= \exp \sum_{n \geq 1} \left[D_n^{(1)}(\omega) + D_n^{(2)}(\omega) + D_n^{(3)}(\omega) \right], \quad (1.50) \end{aligned}$$

де

$$D_n^{(1)} = \frac{1}{n!} (-i2\pi)^n \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n \\ k < B}} \mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n},$$

$$D_n^{(2)} = \frac{1}{n!} (-i2\pi)^n \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n \\ k > B}} \mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n},$$

$$\begin{aligned} D_n^{(3)} &= \frac{1}{n!} (-i2\pi)^n \times \\ &\times \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k_1, \dots, k_i < B} \sum_{k_{i+1}, \dots, k_n > B} \mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_i, k_{i+1}, \dots, k_n) \times \\ &\times \omega_{k_1} \dots \omega_{k_n}. \end{aligned}$$

Очевидно, що розрахувати статсуму з якобіаном (1.49) не має змоги. Змінні інтегрування не розділяються. Виходячи з попередніх міркувань, опишемо наближення, які тут будуть братись.

У виразах для $D_n^{(1)}$ як кумулянти будемо брати їх значення на полицях ($k = 0$), покладаючи:

$$\mathfrak{M}_n^{(1)}(k, \dots, k_n) = \mathfrak{M}_n(0, \dots, 0).$$

• Суми в $D_n^{(2)}$ починаються з $n = 2$ і символа Кронекера $\delta_{k_1+k_2}$, а відповідні інтеграли в Ξ будуть сумами моментів Гаусового розподілу. Ні самі моменти, ні їх суми не матимуть розбіжностей у критичній точці;

• суми в $D_n^{(3)}$ починаються з $n = 3$, бо, виходячи з однорідності фазового простору, значення $n \geq 1$ будуть лише в $D_n^{(1)}$, а зі значень $n \geq 2$ починається $D_n^{(2)}$. При тому кумулянт $\mathfrak{M}_3^{(2)}(0, k, -k)$ перенормовуватиме кумулянт $\mathfrak{M}_1^{(1)}(0)$, кумулянт $\mathfrak{M}_4^{(3)}(0, 0, k, -k)|_{k_1 > B}$ перенормовуватиме кумулянт $\mathfrak{M}_2^{(1)}(0, 0)|_{k_1 < B}$.

У [39] показано, що величинами перенормувань можна знехтувати.

1.4. Про базисну густину міри

Дамо означення. Густина міри $f_{n_0}(x) = \exp - \left(\sum_{m=1}^{n_0} a_m x^m \right)$ вважається базисною, якщо сходяться усі її моменти $\int_{-\infty}^{\infty} f_{n_0}(x) x^s dx$ для довільних s при найменшому значенні показників степеней n_0 .

Розглянемо, як це виглядає для гаусової густини міри у виразі для статистичної суми. Повернемось до вихідного виразу (1.31). Замість якобіана $J(\rho)$ підставимо його вираз (1.35), маючи на увазі значення (1.37)–(1.39) для функції $\tilde{J}(\omega)$. Тепер вважається, що значення кумулянтів $\mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_n)$, подані в (1.39)–(1.48) та на рис. 2, 3, нам відомі.

$$\Xi = \Xi_0 \int \exp \left\{ h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta\tilde{\Phi}(\mathbf{k})}{V} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} \times \exp \left[\left(i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) + \sum_{n>1} D_n(\omega) \right] (d\rho)(d\omega). \quad (1.51)$$

В сумі $\sum_{n>1} D_n(\omega)$ в (1.37) виділимо квадратичний доданок і запишемо:

$$\exp \left[i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 1} D_n(\omega) \right] =$$

$$= \exp \sum_{n \geq 3} \hat{D}_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right) \exp \left[i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} - i2\pi \langle N \rangle_0 \omega_0 - \frac{(2\pi)^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathfrak{M}_2(k) \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} \right], \quad (1.52)$$

де

$$\exp \sum_{n \geq 3} D_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right) = \exp \sum_{n \geq 3} \frac{1}{n!} (-1)^n \times \sum_{k_1, \dots, k_n} \mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_n) \frac{\partial^n}{\partial \rho_{\mathbf{k}_1}, \dots, \partial \rho_{\mathbf{k}_n}}.$$

Похідні $\exp \sum_{n \geq 3} D_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right)$ винесемо з-під інтегралів по $\omega_{\mathbf{k}}$. Проінтегруємо по всіх $(\omega_{\mathbf{k}})$. Розкладемо $\exp \sum_{n \geq 3} \hat{D}_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right)$ в ряд, тоді:

$$\Xi = \Xi_0 \int \exp \left(h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta\tilde{\Phi}(\mathbf{k})}{V} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right) \times \left[1 + \sum_{n \geq 3} \hat{D}_n + \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2} \hat{D}_{n_1} \hat{D}_{n_2} + \frac{1}{3!} \sum_{n_1, n_2, n_3} D_{n_1} D_{n_2} D_{n_3} + \dots \right] \times \exp - \frac{1}{2} \left(\sum_{\substack{\mathbf{k} \\ k \neq 0}} \frac{1}{\mathfrak{M}_2(k)} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{(\rho_0 - \langle N \rangle_0)^2}{\mathfrak{M}_0} \right) \times (d\rho) \prod_{\substack{\mathbf{k} \\ k \neq 0}} \sqrt{\frac{\pi}{\mathfrak{M}_2(k)}} \sqrt{\frac{2\pi}{\mathfrak{M}_2(0)}}. \quad (1.53)$$

Ми представили статистичну суму Ξ у вигляді суми від гаусових моментів. Інтегрування по ρ_0 тут виділено окремо. Почнемо з одиниці, першого доданка у ряді (1.53). Маємо інтеграл

$$Z_g^{(\rho_0)} = \int \exp h\rho_0 - \frac{1}{2} \frac{\beta\tilde{\Phi}(0)}{V} \rho_0^2 - \frac{1}{2\mathfrak{M}_2(0)} (\rho_0 - N)^2 d\rho_0.$$

Зробимо заміну $\rho_0 = \rho'_0 N$, ρ'_0 описуватиме флуктуацію густини довкола середньої, інтегруємо і отримуємо

$$Z_g^{(\rho_0)} = \exp - \frac{1}{2} \frac{N^2}{\mathfrak{M}_2(0)} \frac{1}{\sqrt{\frac{N}{2} \left(\frac{N}{\mathfrak{M}_2(0)} - \alpha(0) \right)}} \times \exp \left[\frac{\left(h + \frac{N}{\mathfrak{M}_2(0)} \right) N^2}{\frac{N}{2} \left(\frac{N}{\mathfrak{M}_2(0)} - \alpha(0) \right)} \right], \quad (1.54)$$

де $\alpha(0) = \frac{N}{V}\beta\tilde{\Phi}(0)$. Як бачимо, інтеграл розбігається при певних значеннях густини і температури, які можемо назвати критичними значеннями у наближенні хаотичних фаз

$$\frac{N}{\mathfrak{M}_2(0)} - \alpha(0) = 0.$$

Підставляючи сюди значення $\mathfrak{M}_2(0)$ з (1.46) та значення $\alpha(0)$, знайдемо значення критичних густин числа частинок при гаусовому розподілі флуктуацій:

$$\frac{vB}{\varepsilon} - \beta\tilde{\Phi}(0)\frac{N}{V} = 0, \quad \left(\frac{N}{V}\right)_c = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon\tilde{\Phi}(0)}}, \quad (1.55)$$

ε – стисливість у системі пружних кульок. Робимо висновок, що гаусова густина міри не може бути базовою при розрахунку статистичної суми в критичній точці, де має місце рівність (1.55). Це заключення можна підтвердити у випадку розгляду системи для температур, вищих за критичну температуру. В цій області система є однофазною. Для розрахунку її характеристик достатньо розглядати не велику статсуму Ξ , а лише $Z_N = \int e^{-\beta\mu} d\Gamma_N$ для фіксованого числа частинок N . Змінна ρ_0 не вводиться.

Вираз (1.47) замінюється таким:

$$\begin{aligned} Z_N = & \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta\Phi(\mathbf{k})}{V} (\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} - \delta_{\mathbf{k}0}) \right] \times \\ & \times \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2 \geq 3} \hat{D}_{n_1} \hat{D}_{n_2} + \frac{1}{3!} \sum \hat{D}_{n_1} \hat{D}_{n_2} \hat{D}_{n_3} + \dots \right] \times \\ & \times \exp -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathfrak{M}_2(k)} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} (d\rho) \prod_{\mathbf{k}} \frac{\pi}{\mathfrak{M}_2(k)}. \end{aligned} \quad (1.56)$$

Тут моменти гаусового розподілу будуть відмінними від нуля для добутоків спарених похідних типу

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}_1} \partial \rho_{-\mathbf{k}_1}} \dots \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}_n} \partial \rho_{-\mathbf{k}_n}}.$$

В кумулянтах $\mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_n)$, зокрема за аналогією з (1.46), можемо обмежитись першим доданком для $k \neq 0$, що має символ Кронекера для незвідних сум по k .

Виконаємо докладні розрахунки для другого доданка в квадратних дужках. Дія $\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2} \hat{D}_{n_1} \times \times \hat{D}_{n_2} \exp -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathfrak{M}_2(k)} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}$ зведеться до спарених похідних:

$$\frac{1}{2} \sum_n \sum_{k_1, \dots, k_n} \left[\delta_{k_1, \dots, k_n} \frac{N^2}{n!} \frac{\partial^{2n}}{\partial \rho_{\mathbf{k}_1} \partial \rho_{-\mathbf{k}_1} \dots \partial \rho_{\mathbf{k}_n} \partial \rho_{-\mathbf{k}_n}} \right] \times$$

$$\times e^{-1/2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}}{\mathfrak{M}_2(k)}}. \quad (1.57)$$

Для кожної пари похідних дає результат $-\frac{1}{\mathfrak{M}_2} + \frac{1}{\mathfrak{M}_2^2} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}$. Кожну пару $\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}$ замінюємо на похідну $\frac{\partial}{\partial \alpha(k)}$. Похідні виносимо з-під інтегралів по $\rho_{\mathbf{k}}$. Під інтегралом залишається тільки гаусова форма

$$\int \exp -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\alpha(k) \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_2(k)} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} \right] \times (d\rho) \prod_{\mathbf{k}} \frac{\pi}{\mathfrak{M}_2(k)}.$$

Інтегруємо по всіх $\rho_{\mathbf{k}}$. Від результату інтегрування беремо похідні $\frac{\partial}{\partial \alpha(k)}$ і для кожної виділеної нами пари одержуємо результат:

$$\frac{1}{V} \tilde{g}(k) = \frac{\beta\tilde{\Phi}(k)}{1 + \alpha(k)\mathfrak{M}_2(k)} \quad (1.58)$$

– фур'є-образ екранованого потенціалу.

Вираз (1.56) для статистичної суми з точністю до другого доданка набуває форми:

$$\begin{aligned} Z_N = & \int \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \times \right. \\ & \times \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \frac{1}{V^n} \tilde{g}(k_1) \dots \tilde{g}(k_n) \mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) + \dots \left. \right) \times \\ & \times \prod_{\mathbf{k}} \frac{\pi^2}{1 + \tilde{\alpha}(k)\mathfrak{M}_2(k)}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Сукупність сум другого доданка і відповідає другому віріальному коефіцієнту. Нас цікавить оцінка окремих доданків. Обмежимося для кумулянтів $\mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n)$ найпростішою формою $\mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) = N\delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}$, де сума $\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n = 0$ є незвідною. Замінімо символ Кронекера інтегральною формою $\delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n)\mathbf{r}} d\mathbf{r}$, покладемо $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(k) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = g(r)$. Тоді

$$\begin{aligned} Z_N = & \int \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{N}{V} \int g^n(r) dr + \dots \right) \times \\ & \times \prod_{\mathbf{k}} \frac{\pi^2}{1 + \tilde{\alpha}(k)\mathfrak{M}_2(k)}, \end{aligned} \quad (1.60)$$

$g(r)$ – екранований потенціал далекодіючої взаємодії $\Phi(r)$, фур'є-образ $\tilde{g}(k)$ заданий формулою (1.58). Графік функції $\tilde{\Phi}(k)$ задано на рис. 1. Ми

скористаємось у знаменнику (1.60) параболічною апроксимацією для $\tilde{\Phi}(k)$, записавши

$$\begin{aligned} 1 + \tilde{\alpha}(k)\mathfrak{M}_2(k) &= 1 - \frac{N}{V}\beta\tilde{\Phi}(k)\mathfrak{M}_2(k) = \\ &= 1 - \frac{N}{V}\beta\tilde{\Phi}(0)(1 - 2b^2k^2)\mathfrak{M}_2 = \\ &= \frac{N}{V}\beta\tilde{\Phi}(0)\mathfrak{M}_22b^2(k^2 + \xi^2), \end{aligned}$$

де

$$\xi^2 = \frac{1}{\alpha(0)\mathfrak{M}_2} \frac{1}{2b^2}(1 - \alpha(0)\mathfrak{M}_2), \quad \alpha(0) = \frac{N}{V}\beta\tilde{\Phi}(0). \quad (1.61)$$

Величина $1/\xi$ дорівнює радіусу кореляції. Коли $1 - \alpha(0)\mathfrak{M}_2 = 0$, радіус кореляції прямує до безмежності. У чисельнику (1.53) обмежимося наближенням $\beta\tilde{\Phi}(k) \approx \beta\tilde{\Phi}(0)$, тоді для $g(r)$ матимемо

$$\begin{aligned} g(r) &\simeq \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta\tilde{\Phi}(0)}{\frac{N}{V}\beta\tilde{\Phi}(0)\mathfrak{M}_22b^2(k^2 + \xi^2)} e^{i\mathbf{k}r} = \\ &= \frac{1}{4\pi\alpha(0)\mathfrak{M}_2} \frac{\beta\tilde{\Phi}(0)}{b^2} \frac{e^{-\xi r}}{r}. \end{aligned} \quad (1.62)$$

При $\xi = 0$ або ж $1 - \beta_c\tilde{\Phi}(0)\left(\frac{N}{V}\right)_c = 0$, що має місце у критичній точці, $g(r) \sim 1/r$. У виразах (1.59) та (1.60) виникають розбіжні інтеграли, зокрема $\int g^3(r)dr$, що створені в результаті спарення в (1.52), (1.53) операторів D_3D_3 . Справді

$$\int_{\sigma} g^3(r)dr|_{\xi=0} \sim 2 \int_{\sigma}^{\infty} \frac{1}{r^3} r^2 dr = \ln r|_{\sigma}^{\infty} = \infty.$$

У той самий час

$$\int_{\sigma} g^4(r)dr \sim 2 \int_{\sigma}^{\infty} \frac{1}{r^4} r^2 dr \sim \frac{1}{\tau}|_{\sigma}^{\infty} \sim \frac{1}{\sigma} < \infty. \quad (1.63)$$

Будуть збіжними і моменти більш високого порядку. Оцінки, які ми щойно зробили для поведінки окремих доданків (1.52)–(1.56), будуть справедливими і при оцінці величин гаусових моментів у загальному виразі (1.51) для Ξ . Отже, гаусова густина міри, впроваджена нами в (1.53), не може бути базисною густиною міри в околі критичної точки. У виразах (1.53) у сумах $\sum_{n \geq 1} D_n(\omega)$ ми маємо залишити в експоненті доданки

$$D_1 + D_2 + D_3 + D_4, \quad (1.64)$$

а суму $\sum_{n \geq 5} D_n(\omega)$ можна опускати з експоненти у ряд. Вихідною формою для Ξ вважатиметься згідно з (1.31), (1.59) та (1.63) такий вираз:

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \int \exp \left\{ h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \alpha(k)\rho'_{\mathbf{k}}\rho'_{-\mathbf{k}} \right\} \times \\ &\times J(\rho')((d\rho)\sqrt{N}), \end{aligned} \quad (1.65)$$

в якому $\rho'_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\rho_{\mathbf{k}}$, $k \neq 0$:

$$\alpha(k) = \beta\tilde{\Phi}(k) \frac{N}{V}. \quad (1.66)$$

Ми ввели нові змінні $\rho'_{\mathbf{k}} = (\sqrt{N})^{-1}\rho_{\mathbf{k}}$, штрих біля $\rho'_{\mathbf{k}}$ опустимо.

Якобіан $J(\rho)$, відповідно до (1.64), дорівнюватиме:

$$J(\rho) = \exp \sum_{n \geq 5} \hat{D}_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right) J^0(\rho), \quad (1.67)$$

де $J^0(\rho)$ – базова форма якобіана з четвірною густиною міри по $(\omega_{\mathbf{k}})$:

$$\begin{aligned} J^0(\rho) &= \int \exp i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{\mathfrak{M}\omega_0}{\sqrt{N}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (2\pi)^2 \frac{1}{N} \mathfrak{M}_2(k)\omega_{\mathbf{k}}\omega_{-\mathbf{k}} - \right. \\ &- \frac{(i2\pi)^3}{3!} \frac{1}{\sqrt{N}^3} \sum_{k_1, \dots, k_3} \mathfrak{M}_3\omega_{k_1} \dots \omega_{k_3} + \\ &+ \left. \frac{(i2\pi)^4}{4!} \frac{1}{N^2} \sum_{k_1, \dots, k_4} \mathfrak{M}_4(k_1, \dots, k_4)\omega_{k_1} \dots \omega_{k_4} \right\} \times \\ &\times \left(d \frac{\omega}{\sqrt{N}} \right). \end{aligned} \quad (1.68)$$

Щоб компенсувати заміну в $\rho_{\mathbf{k}}$, ми ввели нові змінні $\omega'_{\mathbf{k}} = \sqrt{N}\omega_{\mathbf{k}}$, штрих опустили.

Надалі розрахунки вестимуться в нульовому наближенні: для якобіана буде використовуватись базисна форма $J^0(\rho)$. Замість гаусового розподілу флуктуацій густин (1.52) ми вводимо четвірний розподіл (1.67). Але навіть, якщо в (1.65) замість $J(\rho)$ підставити $J^0(\rho)$, заданий в (1.68), задача не підлягає розв'язкові. Фактично у цьому і полягали основні труднощі при побудові теорії фазових переходів у тривимірних системах.

Проте, як ми вже говорили в минулому, природа дає нам шанс. На рис. 1 подано криву фур'є-образу потенціалу Ленард-Джонса. Таку ж форму

фур'є-образу матиме потенціал Морзе [44]. Основні ефекти далекосяжного притягання зосереджені в області хвильових векторів $0 \leq k \leq B$. На рис. 2 і 3 наведено криві для кумулянтів $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k})$, $\mathfrak{M}_3(0, \mathbf{k}, -\mathbf{k})$, $\mathfrak{M}_4(0, 0, \mathbf{k}, -\mathbf{k})$. Вертикальною лінією відмічено точку $k = B$. Практично в області $0 \leq k \leq B$ криві для кумулянтів лежать на плато, що починаються відповідно з точок $\mathfrak{M}_2(0)$, $\mathfrak{M}_3(0)$, $\mathfrak{M}_4(0)$.

То ж у формулі (1.68) в сумах по \mathbf{k} , в області $0 \leq k \leq B$ будемо приймати для $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k})$, $\mathfrak{M}_3(\mathbf{k})$ та $\mathfrak{M}_4(\mathbf{k})$ їхні значення для $k = 0$: $\mathfrak{M}_2(0)$, $\mathfrak{M}_3(0)$, $\mathfrak{M}_4(0)$. Поза цією областю для $k > B$ всюди справедлива гаусова густина міри і для $\mathfrak{M}_n(\mathbf{k})$ можна брати їх як функції від $\mathfrak{M}_2(\mathbf{k})$.

Кумулянти в нулі виражаються формулами (1.42), (1.46)–(1.48) як функції густини системи відліку. Покладаємо, що густина у формулах для системи відліку дорівнює густині системи. А множник N , що всюди фігурує в (1.65)–(1.68), відповідає середньому числу частинок, значення якого збігатиметься з N , що буде визначатися із загальної для даної системи умови $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = N$, де μ – хімічний потенціал системи.

Тепер щодо потенціалу $\Phi(k)$ чи $\alpha(k)$. Область величин хвильового вектора \mathbf{k} , $0 \leq k \leq \infty$ розділимо на дві області $0 \leq k \leq B$ та $k > B$. В області $k > B$ значення $\Phi(k)$ коливаються довкола осі абсцис і є малими. В цій області густина міри розподілу $\rho_{\mathbf{k}}$ є гаусовою. Розрахунки внесків у статистичну суму були виконані в роботах [42, 43] і виявилися незначними поправками до результатів інтегрування в області $0 \leq \mathbf{k} \leq B$.

У зв'язку з цим при розгляді принципів питань поставленої тут задачі вважатимемо, що для $k > B$ $\Phi(k) = 0$. Тоді в (1.51) та (1.65) вираз для гамільтоніана у фігурних дужках в експоненті зведеться до виразу

$$\{\dots\} \rightarrow \left\{ h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{k < B} \alpha(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\}. \quad (1.69)$$

Інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$ в (1.65) та (1.68) для $k > B$ зведеться до інтегралів від $\exp i2\pi \sum_{k > B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}$, що входять в (1.68):

$$\int e^{i2\pi \sum_{k > B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}} \prod_{k > B} d\rho_{\mathbf{k}}^c d\rho_{\mathbf{k}}^s = \prod_k \delta(\omega_{\mathbf{k}}). \quad (1.70)$$

А наступне за ним інтегрування по $(d\omega_{\mathbf{k}})$ для $k > B$ спростить вираз для $J^0(\rho)$, зникнуть суми $\sum_{\mathbf{k}}$ для $k > B$ і ми одержимо

$$J_4^0(\rho) = \int \exp\left(i2\pi \sum_{k < B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\right) \times \exp\left\{ \frac{\mathfrak{M}_1 \omega_0}{\sqrt{N}} - \frac{1}{2} \sum_{k < B} \frac{(2\pi)^2}{N} \mathfrak{M}_2(0) \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} - \frac{(i2\pi)^3}{3!} \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3 \\ k_i < B}} \mathfrak{M}_3(0) \omega_{\mathbf{k}_1} \omega_{\mathbf{k}_2} \omega_{\mathbf{k}_3} + \frac{(i2\pi)^4}{4!} \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{k_1, \dots, k_4 \\ k_i \leq B}} \mathfrak{M}_4(0) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_4} \right\} (d\omega). \quad (1.71)$$

Ми з повним правом у виразі для базової форми якобіана поставили замість $\mathfrak{M}_2(k)$, $\mathfrak{M}_3(k)$, $\mathfrak{M}_4(k)$ їх значення при $k = 0$.

Що ж стосується залежності кумулянтів $\mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_n)$ від k , то, як показано в [40], справедливий розклад

$$\mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_n) = \mathfrak{M}_n(0, \dots, 0) + C_n^2 \mathfrak{M}_{n-2}(0 \dots 0) \times \mu_2(k_1) k_1^2 \delta_{k_1+k_2} \delta_{k_3} \dots \delta_{k_n} + \dots, \quad (1.72)$$

де $\mu_2(k)$ – бінарна кореляційна функція системи відліку.

Описана тут ситуація зі значеннями кумулянтів при $k_i < B$ і при $k = 0$ стала реальним ключем до розв'язку задачі про критичну точку системи рідина-газ і до опису подій, пов'язаних з фазовим переходом газ-рідина, тобто з процесами конденсації чи кишіння, що відбуваються при температурах нижче $T = T_c$. Ми завдячуємо наполегливій роботі І.М. Ідзика, який вперше побудував графіки кумулянтів $\mathfrak{M}_n(k_1 \dots k_n)^2$.

Що стосується інтегрування перехресних доданків з множниками типу

$$\sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_i < B \\ \mathbf{k}_{i+1}, \dots, \mathbf{k}_m > B}} \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_i} \omega_{\mathbf{k}_{i+1}} \dots \omega_{\mathbf{k}_m},$$

то інтегрування по $\omega_{\mathbf{k}}$ з $k > B$ призведе до перенормування кумулянтів $\mathfrak{M}_i(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_i)$ з

² Як я говорив з цього приводу на перших доповідях у вісімдесятих роках минулого століття, природа завжди дає людям шанс.

$k_1, \dots, k_i < B$. Але, як показали оцінки, виконані І. Ідзиком і В. Коломійцем в [39], вони дуже несуттєво вплинуть на зміну значень кумулянтів \mathfrak{M}_i . Зокрема, при інтегруванні виразу $\exp \frac{(2\pi i)^4}{4} \sum_{\substack{k_1 > B \\ k_2 < B}} \mathfrak{M}_4(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_1, 0, 0) \omega_{\mathbf{k}_1} \omega_{-\mathbf{k}_1} \omega_0^2$ поправка до $\sum_{k < B} \mathfrak{M}_2(0, 0) \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}}$ становить долі відсотка значень $\mathfrak{M}_2(0, 0)$.

1.5. Статистична сума

В результаті ми приходимо до такого вихідного виразу для Ξ :

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_L, \quad (1.73)$$

де Ξ_0 – статистична сума системи відліку, Ξ_L – статистична сума в області $k < B$:

$$\Xi_L = \int w_4(\rho\omega)(d\rho)^{N_B}(d\omega)^{N_B}, \quad (1.74)$$

$$\begin{aligned} w_4(\omega\rho) = & \exp \left\{ h\rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{k < B} \alpha(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \right. \\ & + i2\pi \sum_{k < B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n=1}^4 \frac{(-i2\pi)^n}{n!} N^{1-n/2} \mathfrak{M}_n \times \\ & \left. \times \sum_{\substack{k_1 \dots k_n \\ k_i < B}} \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right\}. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Ми звільняємо вираз в експоненті (1.75) від кубічного члена і при тому зберігаємо форму $i2\pi \sum_{k < B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}$ для зворотного фур'є-переходу від ω -простору у ρ -простір. Це робиться шляхом двох підстановок:

$$\omega_0 = \omega'_0 + \frac{\sqrt{N} \mathfrak{M}_3}{(2\pi i) \mathfrak{M}_4} i \quad \rho_0 = \rho'_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1, \quad (1.76)$$

де

$$\tilde{\mathfrak{M}}_1 = \sqrt{N} \left(1 + \mathfrak{M}_2 \xi + \frac{1}{3} \mathfrak{M}_3 \xi^2 \right), \quad \xi = \frac{\mathfrak{M}_3}{|\mathfrak{M}_4|}.$$

Надалі всюди будемо опускати аргумент (0) у позначенні кумулянтів і писати $\mathfrak{M}_2(0) \equiv \mathfrak{M}_2$, $\mathfrak{M}_3(0) \equiv \mathfrak{M}_3$, $\mathfrak{M}_4(0) \equiv \mathfrak{M}_4$ і т.д. В результаті простих дещо громіздких перетворень Ξ_L набуває форми

$$\begin{aligned} \Xi_L = & \Upsilon \int \exp \left\{ \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_{k < B} \alpha(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + i2\pi \sum_{k < B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left. - \frac{1}{2} (2\pi)^2 \sum_{k < B} \tilde{\mathfrak{M}}_2 \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} - \frac{(2\pi)^4}{4!} \frac{1}{N_B} \times \right. \\ & \left. \times \sum_{k < B} |\tilde{\mathfrak{M}}_4| \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\} (d\omega)^{N_B} (d\rho)^{N_B}, \end{aligned} \quad (1.77)$$

де

$$\begin{aligned} \Upsilon = & \exp \left\{ N \left(\xi - \frac{1}{2} \xi \Delta + \frac{1}{24} \mathfrak{M}_4 \xi^4 \right) + \frac{1}{2} |\alpha(0)| \tilde{\mathfrak{M}}_1^2 \right\}, \\ \mu^* = & h - \xi + |\alpha(0)| \frac{\tilde{\mathfrak{M}}_1}{\sqrt{N}}, \\ \tilde{\mathfrak{M}}_2 = & \mathfrak{M}_2 + \frac{1}{2} \mathfrak{M}_3 \xi, \quad \tilde{\mathfrak{M}}_4 = \frac{N_B}{N} \mathfrak{M}_4, \\ \tilde{\mathfrak{M}}_1 = & \sqrt{N} [1 - \Delta], \quad \xi = \frac{\mathfrak{M}_3}{|\mathfrak{M}_4|}, \\ \Delta = & - \left(\mathfrak{M}_2 \xi + \frac{1}{3} \mathfrak{M}_3 \xi^2 \right). \end{aligned} \quad (1.78)$$

Ми одержали перший фундаментальний результат. Ми привели вираз для Ξ_L до вигляду, аналогічного до форми статистичної суми тривимірної моделі Ізінга у полі узагальненого хімічного потенціалу μ^* . Це означає, що створено математичний апарат для дослідження фазового переходу [39–44].

Величину B будемо трактувати як границю зони Брілюена простої кубічної ґратки зі сталою ґратки $c = \frac{\pi}{B}$. Кількість вузлів ґратки³ в об'ємі V дорівнюватиме $N_B = \frac{V}{c^3} = V \left(\frac{B}{\pi} \right)^3$, $V = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \frac{N}{\eta}$. Це означає, що кожній фізичній системі, в якій відбувається фазовий перехід, можна поставити у відповідність кристалічну ґратку, на якій цей перехід описується.

Необхідно підкреслити два суттєвих моменти в наших викладах:

1) наявність полиць у значеннях кумулянтів $\mathfrak{M}_n(k_1 \dots k_n)$ в області від'ємних значень фур'є-образу потенціалу притягання;

2) можливість впровадження кристалічної ґратки при розгляді задачі на критичну точку рідина–газ і зведення задачі до моделі Ізінга у зовнішньому полі.

У виразі (1.77) ведеться інтегрування по $\omega_{\mathbf{k}}$. Завдяки тому, що коефіцієнти \mathfrak{M}_n є величинами, не

³ Зокрема у випадку взаємодії $\Phi(r)$, що описується потенціалом Морзе: $\Phi(r) = \varepsilon \left[e^{-\frac{2(r-R)}{b}} - 2e^{-\frac{(r-R)}{b}} \right]$; $\tilde{\Phi}(B) = 0$;
 $B = b^{-1} \left[(4 - f^{1/2}) (f^{1/2} - 1)^{-1} \right]^{1/2}$, $N_B = \frac{V}{(b\pi)^3} \frac{4 - f^{1/2}}{f^{1/2} - 1}$;
 $f = \exp(R/b) > 1$, $R/b < 4 \ln 2$.

залежними від k , шляхом переходу від $\omega_{\mathbf{k}}$ до $\tilde{\omega}_1$:

$$\omega_{\mathbf{k}} = \sum_{l=1}^{N_B} \tilde{\omega}_1 e^{i\mathbf{k}l} \quad (1.79)$$

і заміні

$$\delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} = \frac{1}{N_B} \sum_l e^{i(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4)l}$$

інтеграли по $\tilde{\omega}_1$ у (1.77) факторизуються, ми інтегруємо по $\tilde{\omega}_1$ і одержуємо вихідний вираз для інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$

$$\Xi_L = \mathbf{r} \Xi_L^{(1)}, \quad (1.80)$$

де

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} &= (\sqrt{2})^{N_B-1} [Q(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \tilde{\mathfrak{M}}_4)]^{N_B} \times \\ &\times \int \exp \left\{ \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \frac{1}{2} \sum_{k < B} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ &\left. - \frac{a_4}{4! N_B} \sum_{k_i < B} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\} (d\rho)^{N_B}, \end{aligned}$$

$$d_2(k) = a_2 + \alpha(k), \quad a_2 = \sqrt{12} |\tilde{\mathfrak{M}}_4|^{-1/2} K(\zeta),$$

$$a_4 = 6 |\tilde{\mathfrak{M}}_4|^{-1} \mathcal{L}(\zeta),$$

$$\mathcal{K}(\zeta) = \zeta^{1/2} \left[K_{3/4} / K_{1/4}(\zeta) - 1 \right] > 0,$$

$$\mathcal{L}(\zeta) = 6\mathcal{K}^2(\zeta) + 4\zeta^{1/2} \mathcal{K}(\zeta) - 1 > 0,$$

$$\mathcal{Q}(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \tilde{\mathfrak{M}}_4) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{12\zeta}{|\tilde{\mathfrak{M}}_4|} \right)^{1/4} e^\zeta K_{1/4}(\zeta),$$

$$\zeta = \frac{3}{4} \frac{\tilde{\mathfrak{M}}_2^2}{|\tilde{\mathfrak{M}}_4|} \gg 1,$$

$$\alpha(k) = \tilde{\Phi}(k) N/V, \quad (1.81)$$

$K_{1/4}$ і $K_{3/4}$ – функції Бесселя уявного аргумента.

Тут принципово важливо, щоб $d_2(B) > 0$ і $d_2(0) < 0$.

Інтеграл (1.80) описує події у критичній точці $T = T_c$, у критичній області $T > T_c$ і $T < T_c$.

За своєю формою, при інтегруванні по $\rho_{\mathbf{k}}$, за винятком інтегрування по ρ_0 , інтеграл (1.81) повністю збігається з виразом для моделі Ізінга.

До цього часу наші міркування носили досить формальний характер. Тепер покажемо, що фазовий простір $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$, який ми ввели, є саме тим природним простором, що описує фазовий перехід.

1.6. Рівняння Ейлера

Позначимо через $E(\rho)$ функцію, що стоїть в експоненті під інтегралом у (1.81), розглядаючи її як функціонал відносно $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned} E(\rho) &= \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \frac{1}{2} \sum_{k < B} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \\ &- \frac{a_4}{4! N_B} \sum_{k_i < B} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Залежність від температури міститься в коефіцієнті $d_2(k) = a_2 + \alpha(k)$ та у μ^* , заданому в (1.78), $\min \alpha(k) = \alpha(0) < 0$. Знайдемо функцію $\rho(k)$, що надає максимум функціонала $E(\rho)$. З умов $\delta E(\rho) = 0$, позначаючи $d_2(k)$ через $d(k)$ для спрощення запису, знаходимо систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \sqrt{N} \mu^* - d(0) \rho_0 - \frac{a_4}{3! N_B} \rho_0^3 - \frac{1}{2} a_4 \rho_0 \frac{1}{N} \sum_{k \neq 0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \\ - \frac{a_4}{3! N_B} \rho_0 \sum_{k_1, k_2, k_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} = 0, \end{aligned} \quad (1.83)$$

.....

$$\begin{aligned} \left(d(k) + \frac{a_4}{2} \frac{1}{N_B} \rho_0^2 \right) \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{a_4}{2 N_B} \sum_{k' \neq 0, \mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}} + \\ + \frac{a_4}{2 N_B} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{a_4}{2 N_B} \sum_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0} \rho_0 \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} + \\ + \frac{a_4}{3! N_B} \sum_{\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} = 0. \end{aligned} \quad (1.84)$$

.....

Вважаємо, що останній доданок в (1.83) та два останні доданки в системі рівнянь (1.84) дуже малі. Середні їх значення за розподілом Гауса чи за іншою парною функцією розподілу дорівнюють нулеві. Опускаємо ці доданки і приводимо систему до вигляду:

$$\begin{aligned} \sqrt{N} \mu^* - d(0) \rho_0 - \frac{a_4}{3! N_B} \rho_0^3 - \frac{1}{2} a_4 \rho_0 \frac{1}{N_B} \sum_{k \neq 0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} = 0, \end{aligned} \quad (1.85)$$

.....

$$\begin{aligned} \left(d(k) + \frac{a_4}{2} \frac{1}{N_B} \rho_0^2 \right) \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{a_4}{2 N_B} \left(\sum_{k' \neq 0, \mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} \right) \rho_{-\mathbf{k}} + \\ + \frac{a_4}{2 N_B} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} = 0. \end{aligned} \quad (1.86)$$

.....

Завжди $d(k) > d(0)$, $d(0) < 0$. Рівняння (1.83) та (1.85) мають завжди відмінні від нуля корені. Зокрема при $\mu^* = 0$

$$\frac{1}{N_B}(\rho_0)^2 \approx \frac{3!}{a_4} \left[-d(0) - \frac{a_4}{2N_B} \sum_{\substack{k \\ k \neq 0}} \rho_k \rho_{-k} \right]. \quad (1.87)$$

Тут $d(0) = a_2 - \beta N/V \tilde{\Phi}(0) < 0$ за умовою задачі. При $T \rightarrow 0$ $d(0) \rightarrow -\infty$, звідки очевидно, що, поперше, існує нетривіальний розв'язок для ρ_0 і, подруге, що ρ_0 – макроскопічна величина.

За умови $\mu^* = 0$ покажемо, що всі рівняння для ρ_k в (1.86) мають тільки нульові розв'язки. Припустимо, що для певного $k = k_1$, $\rho_{k_1} \neq 0$ і задовольняє одне з рівнянь (1.86). Виділимо з системи (1.86) це рівняння для ρ_{k_1} і скоротимо його на ρ_{k_1} , маючи на увазі, що $\rho_{k_1} \neq 0$. Тоді, використовуючи (1.87), матимемо

$$d(k_1) + \frac{3!}{2} \left[-d(0) - \frac{a_4}{2N_B} \sum_{\substack{k \\ k \neq 0}} \rho_k \rho_{-k} \right] + \frac{a_4}{2N_B} \left(\sum_{\substack{k' \\ k' \neq 0, k_1}} \rho_{k'} \rho_{-k'} \right) + \frac{a_4}{2N_B} \rho_{k_1} \rho_{-k_1} = 0.$$

Визначаємо величину

$$\frac{a_4}{2N_B} \rho_{k_1} \rho_{-k_1} = d(k_1) - 3d(0) - \frac{a_4}{N_B} \sum_{k' \neq 0, k_1} \rho_{k'} \rho_{-k'}$$

або

$$\frac{a_4}{N_B} \sum_{k' \neq 0} \rho_{k'} \rho_{-k'} = d(k_1) - 3d(0).$$

Підставляємо в (1.87)

$$\begin{aligned} \frac{a_4}{N_B 3!} (\rho_0)^2 &= \left[-d(0) - \frac{1}{2} d(k_1) + \frac{3}{2} d(0) \right] = \\ &= \frac{1}{2} [d(0) - d(k_1)] = \frac{1}{2} [\alpha(0) - \alpha(k_1)] < 0. \end{aligned} \quad (1.88)$$

Ми одержали протиріччя, з якого випливає, що при $\mu^* = 0$ максимум експоненти $E(\rho)$ і підінтегральної функції в (1.81) реалізується тільки у випадку $\rho_0 \neq 0$; $\rho_k = 0$ для всіх $k \neq 0$. Ми одержали важливий якісний результат.

Якщо розглядати статистичну суму (1.80) чи (1.81) як функціонал від функцій ρ_k , то максимум підінтегральної функції досягається лише для станів

$$\rho_0 \neq 0, \quad \rho_k = 0 \quad \text{для всіх } k \neq 0.$$

Найбільш ймовірне значення ρ_0 буде пов'язане в нашій задачі з параметром порядку.

Тепер зрозуміло, як потрібно розраховувати статистичну суму (1.80). Інтегрування відбувається якби у два етапи.

На першому етапі послідовне інтегрування у просторі $\{\rho_k\}$ починаємо від ρ_k з $k = B$ і закінчуємо ρ_k з $k > 0$.

Тут виникає групова симетрія між коефіцієнтами послідовно одержуваних гамільтоніанів $E_n(\rho)$, пов'язаних між собою четвірним доданком $\sum_{k_1 \dots k_4} a_4 \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta_{k_1 + \dots + k_4}$, що входить до складу гамільтоніана в (1.82). Ця симетрія відображає масштабну інваріантність коефіцієнтів у послідовно одержуваних гамільтоніанах. Інваріантність, відкриту Відомом і Кадановим [29, 30]. Термодинамічною характеристикою цієї ситуації є нестійкий режим, так званий “критичний” режим, що характеризується зростанням ентропії при зниженні температури, від’ємною теплоємністю тощо. При кожній температурі $T \neq T_c$, але $T \rightarrow T_c$ критичний режим доповнюється стійким граничним режимом гаусового типу. Поведінка сумарних термодинамічних функцій описує фазовий перехід другого роду у точці $T = T_c$ і $\frac{N}{V} = \left(\frac{N}{V}\right)_c$, з відповідними критичними індексами і амплітудами.

У результаті інтегрування по всіх $\{\rho_k\}$, $k \neq 0$, на першому етапі виникає результуючий гамільтоніан другого етапу та інтегрування по макроскопічній змінній ρ_0 . Головні події тут будуть пов'язані з новими доданками у гамільтоніані (1.82), а саме з доданками $\sqrt{N_B} \mu^* (\rho_0 + \mathfrak{M}_1)$, які, як виявиться, нестимуть основне навантаження при описі фазового переходу першого роду, що відбувається при $T < T_c$. Далі індекс B біля N опускаємо.

2. Перший етап. Інтегрування у просторі $\{\rho_k\}$, $k \neq 0$, симетрія ренормалізаційної групи, критична точка, граничні гаусові режими, вільна енергія, критичні індекси

Приступаємо до інтегрування виразу (1.81) для статистичної суми $\Xi_L^{(1)}$. Змінні інтегрування не розділюються: $d_2(k)$ є функцією k , у четвірному доданку усі $k_1 \dots k_4$ пов'язані між собою символом Кронекера. Немає розділення змінних ні у просторі $\{\rho_k\}$, ні у просторі фур'є-спряжених $\{\tilde{\rho}_l\}$.

Тому область інтегрування $0 < k \leq B$ розбивається на шари (BB_1) , перший шар $B_1 < k \leq B$

і далі: $(B_1B_2), \dots, (B_{n-1}B_n)$, де $B_n = \frac{B}{s^n}$, s – стала поділу. Спершу ведеться інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$ у шарі (BB_1) , потім – у шарі (B_1B_2) і т.д.

Змінні $\rho_{\mathbf{k}}$, у яких індекс k належить до інтервалу $B_1 < k \leq B$ і по яких вестиметься інтегрування, позначаються буквами η_k :

$$\int \dots (d\rho)^{N_B} = \int \dots (d\rho)^{N_{B_1}} (d\eta)^{N_B - N_{B_1}}.$$

Щоб можна було факторизувати вирази під інтегралом при інтегруванні по $(N_B - N_{B_1})$ змінних η_k (N_{B_1} змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ ми не рухаємо), необхідно мати інтегральну форму для символу Кронекера $\delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}$. Це досягається прийомом

$$\int \dots (d\eta)^{N_B - N_{B_1}} = \int \dots \prod_{0 < k \leq B_1} \delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) (d\eta)^{N_B},$$

який, мабуть, і є основним моментом у запропонованому нами методі інтегрування статистичної суми.

У кожному шарі потенціал взаємодії $\tilde{\Phi}(k)$, а отже і $d_2(k)$ замінюються на їх середні значення для кожного шару. Так, у шарі (BB_1) , $B_1 < k \leq B$ для $\tilde{\Phi}(k)$ береться $\tilde{\Phi}(k) \rightarrow \tilde{\Phi}(BB_1) = \frac{1}{2}[\tilde{\Phi}(B) + \Phi(B_1)]$ – середнє арифметичне (або середнє геометричне), відповідно

$$d_2(k) \rightarrow d_2(B_1B) = \frac{1}{2}(d_2(B) + d_2(B_1))$$

або

$$d_2(BB_1) = \frac{d_2(B) + d_2(B_1)}{N_B - N_{B_1}}.$$

Статистична сума (1.81) переписується у вигляді

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} = & \sqrt{2}^{n-1} [Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4)]^N \int \exp \left\{ \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \right. \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k < B_1} [d_2(k) - d_2(B_1B)] \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{B_1 < k \leq B} \Delta \tilde{\Phi}(k) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k < B} d_2(B_1B) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N} a_4 \times \\ & \times \left. \sum_{\substack{k_1, \dots, k_4 \\ k_i < B}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\}, \\ & \prod_{0 < k \leq B_1} \delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) (d\eta)^{N} (d\rho)^{N_1}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

де $\Delta \tilde{\Phi}(k) = \beta \tilde{\Phi}(k) - \beta \tilde{\Phi}(B_1B)$. При дальшому інтегруванні будемо нехтувати цією поправкою. Вона врахована в [9] і дуже акуратно в [17]; її врахування дає малий критичний індекс. Забираємо також індекс B біля N_B і пишемо всюди N .

За допомогою замін

$$\tilde{\eta}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{0 < k \leq B} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}l}; \quad \eta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \tilde{\eta}_l e^{-i\mathbf{k}l}, \quad (2.2)$$

де $l(l_x, l_y, l_z)$ – координати вузлів блочної ґратки

$$(d\eta)^N = \sqrt{2}^{-N+1} d\tilde{\eta}_l, \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} & \prod_{0 \leq k \leq B_1} \delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) = \\ & = \int \left[\exp i2\pi \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} (\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) \right] (d\nu)^{N_1} = \\ & = \int \exp \left(-i2\pi \sum_k \nu_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) \exp \left(i2\pi \sum_l \tilde{\nu}_l \tilde{\eta}_l \right) (d\nu)^{N_1}, \end{aligned}$$

де

$$\tilde{\nu}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}l). \quad (2.4)$$

Тоді формула (2.1) запишеться⁴

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} = & [Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4)]^N \int \exp \left\{ \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \mathfrak{M}_1) - \right. \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k < B_1} (d_2(k) - d_2(B_1B)) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \\ & - i2\pi \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \left. \right\} (d\rho)^{N_1} \left(\prod_l \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} d_2(B_1B) \tilde{\eta}_l^2 - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{4!} a_4 \tilde{\eta}_l^4 + i2\pi \tilde{\nu}_l \tilde{\eta}_l \right\} d\tilde{\eta}_l \right) (d\nu)^{N_1}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

⁴ Маємо добуток однократних інтегралів:

$$\begin{aligned} & \prod_l \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} d_2(B_1B) \tilde{\eta}_l^2 - \frac{1}{4!} a_4 \tilde{\eta}_l^4 + i2\pi \tilde{\nu}_l \tilde{\eta}_l \right] d\tilde{\eta}_l = \\ & = \left[Q \left(\frac{d_2}{(2\pi)^2}, \frac{a_4}{(2\pi)^4} \right) \right]^N I(\tilde{\nu}_l), \\ & \text{де } I(\tilde{\nu}_l) = \prod_l \exp \left[-\frac{1}{2} (2\pi)^2 P_2 \nu_l^2 - \frac{1}{4!} (2\pi)^4 P_4 \nu_l^4 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Інтегрування по $\tilde{\eta}_l$ аналогічне інтегруванню по $\tilde{\omega}_l$ при переході від (1.77) до (1.81), і ми одержуємо

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} &= 2^N \tilde{Q}_1 \int \left[\exp \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) \times \right. \\ &\times \exp -\frac{1}{2} \sum_{k < B_1} [d_2(k) - d_2(B_1 B)] \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \times \\ &\times \exp \left(-i 2\pi \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} (2\pi)^2 P_2 \times \right. \\ &\times \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} \nu_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4} \frac{1}{N} (2\pi)^4 P_4 \times \\ &\times \left. \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} - \dots \right] (d\rho)^{N_1} (d\nu)^{N_1}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_1 &= \left[Q(\tilde{\mathfrak{M}}_2 \tilde{\mathfrak{M}}_4) Q \left(\frac{d_2}{(2\pi)^2} \frac{a_4}{(2\pi)^4} \right) \right]^N, \\ P_2 &= \sqrt{12} a_4^{-1/2} \mathcal{K}(z) = \frac{4}{d(B_1 B)} \sqrt{z} \mathcal{K}(z), \\ P_4 &= 6 a_4^{-1} \mathcal{L}(z) s^{-3} = \frac{8}{(d(B_1 B))^2} z \mathcal{L}(z) s^{-3}, \\ z &= \frac{3 [d(B_1 B)]^2}{4 a_4}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Вираз $Q \left(\frac{d_2}{(2\pi)^2}, \frac{a_4}{(2\pi)^4} \right) = \left(\frac{12}{a_4} \right)^{1/4} z^{1/4} \exp z K_{1/4}(z)$ у точності збігається з виразом $Q(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \tilde{\mathfrak{M}}_4)$, що в (1.81), якщо тільки замінити $\tilde{\mathfrak{M}}_2$ на $\frac{d_2}{(2\pi)^2}$, а $|\tilde{\mathfrak{M}}_4|$ на $\frac{a_4}{(2\pi)^4}$.

Інтегрування $\int \dots (d\nu)^{N_1}$ аналогічне інтегруванню в (1.77) по $(d\omega)$. Щоб його виконати, змінні $\nu_{\mathbf{k}}$ під інтегралом у (2.6) мають бути розділені. Величини \tilde{Q}_1, P_2, P_4 є константами, залежність від k впливає лише із символа Кронекера. Тому розділення змінних інтегрування наставатиме, подібно як це ми мали у випадку (1.77), при переході від змінних $\nu_{\mathbf{k}}$ до вузлових змінних $\tilde{\nu}_m$. Їх має бути N_1 , стільки ж, скільки є змінних $\nu_{\mathbf{k}}$. То ж вводимо

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_m &= \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_{0 \leq k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} e^{i k m}, \\ \nu_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_m \tilde{\nu}_m e^{-i k m}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Вектори \mathbf{m} нумерують вузли нової кубічної ґратки з періодом $c_1 = sc$ та відповідною зоною Брілюена:

$$0 < k \leq B_1, \quad B_1 = B/s = \frac{\pi}{c_1},$$

$$\mathbf{m} = (m_x \mathbf{i} + m_y \mathbf{j} + m_z \mathbf{k}) c_1.$$

Для хвильових векторів маємо

$$\begin{aligned} k_i &= \frac{2\pi n_i}{N_i c} = \frac{2\pi n_i}{N_{1i} c_1}; \quad -\frac{N_{1i}}{2} \leq n_i \leq \frac{N_{1i}}{2}, \\ N_i &= N_x = N_y = N_z; \quad N_i^3 = N, \\ N_{1i} &= N_{1x} = N_{1y} = N_{1z}; \quad N_{1i}^3 = N_1. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Об'єм періодичності кристала залишається незмінним:

$$V = N c^3 = N_1 c_1^3.$$

У нових вузлових змінних m_l окремі доданки гамільтоніана в (2.6) виглядають так:

$$\begin{aligned} \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} \nu_{-\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{m}} \tilde{\nu}_{\mathbf{m}}^2, \\ \frac{1}{N} \sum_{k_1, \dots, k_4} \nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} &= \frac{1}{s^3} \sum_{\mathbf{m}} \tilde{\nu}_{\mathbf{m}}^4 + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{k_1, \dots, k_4} \nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_4} \Omega(k_1 \dots k_4), \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4) &= \frac{1}{N_1} \sum_{\mathbf{m}} \exp [i(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) \mathbf{m}] \times \\ &\times \left[\frac{1}{s^3} \sum_{\Delta \mathbf{l}} \exp [i(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) \Delta \mathbf{l}] - 1 \right]. \end{aligned}$$

Функція $\Omega(k_1, \dots, k_4) = 0$, коли $k_1 + \dots + k_4 = 0$. Як показали конкретні розрахунки [9], поправкою $\Omega(k_1, \dots, k_4)$ можна знехтувати. Ми опустили у (2.6) доданки з сумами по k , що більші як чотири, тобто обмежились четвірним наближенням. Інтегралі по $\nu_{\mathbf{k}}$ переходять у добуток інтегралів по $\tilde{\nu}_m$, так, як це було у нас раніше при інтегруванні по $\tilde{\omega}_l$. Тепер цей вираз для $\Xi_L^{(1)}$ ми випишемо явно, вводячи у (2.6) змінні $\tilde{\nu}_m$:

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} &= \tilde{Q}_1 \int \exp \left(\sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) \right) \times \\ &\times \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{k < B_1} (|\alpha(k)| - |\alpha(B_1 B)|) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times (1 + \hat{\Delta}_\phi + \hat{\Delta}_m + \dots) \prod_{\mathbf{m}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i2\pi\tilde{\nu}_{\mathbf{m}}\tilde{\rho}_{\mathbf{m}}) \times \right. \\
 & \times \exp \left[-\frac{(2\pi)^2}{2} P_2 \tilde{\nu}_{\mathbf{m}}^2 - \frac{(2\pi)^4}{4!} P_4 \tilde{\nu}_{\mathbf{m}}^4 \right] d\tilde{\nu}_{\mathbf{m}} \left. \right\} \times \\
 & \times (\sqrt{2})^{N_1-1} (d\rho)^{N_1}. \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

Інтегруємо по $\nu_{\mathbf{m}}$ і одержуємо

$$\begin{aligned}
 \Xi_L^{(1)} &= \tilde{Q}_1 (\sqrt{2})^{N_1-1} (Q(P_2 P_4))^{N_1} \times \\
 & \times \int \exp \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \mathfrak{M}_1) \times \\
 & \times \exp \frac{1}{2} \left[\sum_{k < B_1} (|\alpha(k)| - |\alpha(B_1 B)|) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \times \right. \\
 & \times \exp \left[-\frac{1}{2} R_2 \sum_{k < B_1} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N_1} R_4 \times \right. \\
 & \times \left. \sum_{\substack{k_1, \dots, k_4 \\ k_i < B_1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta^{B_1}(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) \right] (d\rho)^{N_1}. \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Тут

$$\begin{aligned}
 Q(P_2 P_4) &= \frac{\sqrt[4]{12}}{2\pi} [P_4]^{-1/4} \zeta^{1/4} \exp[\zeta] K_{1/4}(\zeta), \\
 \zeta &= \frac{3 P_2^2}{4 P_4}, \\
 R_2 &= \sqrt{12} P_4^{-1/2} \mathcal{K}(\zeta); \quad \mathcal{K}(\zeta) = \sqrt{\zeta} (K(\zeta) - 1); \quad (2.12) \\
 R_4 &= \frac{6}{P_4} \mathcal{L}(\zeta); \quad \mathcal{L}(\zeta) = 6\mathcal{K}^2(\zeta) + 4\sqrt{\zeta} \mathcal{K}(\zeta) - 1; \\
 K(\zeta) &= \frac{K_{3/4}(\zeta)}{K_{1/4}(\zeta)}.
 \end{aligned}$$

$\delta^{(B_1)}(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4)$ – символ Кронекера для $k_i \leq B_1$.

Ми знехтували поправками $\hat{\Delta}_\phi$, $\hat{\Delta}_m$ на усереднення потенціалу⁵ і на перехід на нову ґратку \mathbf{m} . Позначимо через

$$d_2^{(1)} = |\alpha(B_1 B)| + R_2, \quad a_4^{(1)} = R_4, \quad (2.13)$$

$$d_2^{(1)}(k) = a_2^{(1)} - |\alpha(k)|,$$

$$\tilde{Q}_1 \sqrt{2}^{N_1-1} Q(P_2 P_4)^{N_1} = C\mathcal{A}. \quad (2.14)$$

⁵ Поправки, пов'язані з оператором $\hat{\Delta}_\phi$, в рамках моделей ρ^4 і ρ^6 враховано, відповідно, в роботах [17] і [18].

В $C\mathcal{A}$ зібрано результати інтегрування по $\tilde{\omega}_l$, $\tilde{\eta}_l$, $\tilde{\nu}_m$:

$$\mathcal{A} = \left[\left(Q \left(\frac{d_2}{(2\pi)^2}, \frac{a_4}{2\pi^4} \right) \right)^N \sqrt{2}^{N_1-N} (Q(P_2 P_4))^{N_1} \right], \quad (2.15)$$

$$C = 2^N \sqrt{2}^{N_1-1} Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4)^{N_1}.$$

Коефіцієнт C пов'язаний з одержанням вихідної густини міри у $\rho_{\mathbf{k}}$ представлений; вираз у квадратних дужках є результатом інтегрування у фазовому шарі $\rho_{\mathbf{k}}$ для $B_1 \leq k \leq B$. Тоді остаточно для $\Xi_L^{(1)}$ одержимо

$$\Xi_L^{(1)} = \int W_4^{(1)}(d\rho)^{N_1}, \quad (2.16)$$

де $W_4^{(1)}$ – нова базисна густина міри

$$W_4^{(1)} = C\mathcal{A} \exp E_4^{(1)}(\rho),$$

$$\begin{aligned}
 E_4^{(1)}(\rho) &= \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 - \mathfrak{M}_1) - \frac{1}{2} \sum_{k < B_1} d_2^{(1)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \\
 & - \frac{1}{4!} \frac{1}{N_1} a_4^{(1)} \sum_{\substack{k_1, \dots, k_4 \\ k_i < B_1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{k_1 + \dots + k_4}. \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Ми одержали новий вираз для статистичної суми, заданий у фазовому просторі N_1 змінних $\rho_{\mathbf{k}}$. Під інтегралом у (2.16) маємо “згладжену” густину міри, задану на блочній ґратці зі сталою $c_1 = s c$, яка в s разів більша за попередню c . Гамільтоніан задачі $E_4^{(1)}(\rho)$ має нові коефіцієнти $d_2^{(1)}(k)$ і $a_4^{(1)}$. У наших розрахунках обмежимося четвірною густиною міри.

Щоб розв'язати задачу про фазовий перехід газ-рідина в околі критичної точки, ми маємо знайти явні вирази для всіх коефіцієнтів $d_2^{(i)}$, $a_4^{(i)}$ блочних гамільтоніанів, одержати явні вирази для парціальних статистичних сум типу (2.15) для всіх фазових шарів, просумувати усе і одержати кінцеві результати для термодинамічних величин (1.8) та (1.14).

То ж почнемо із рекурентних співвідношень між $d_2^{(1)}(k)$, $a_4^{(1)}$ і $d_2(k)$, a_4 , щоб в результаті визначити всі характеристики фазових шарів.

3. Рекурентні співвідношення

У співвідношеннях (2.13) підставимо замість ζ , R_2 і R_4 їх значення з формул (2.12). Величини R_2 , R_4 та ζ виражаються через функції P_2 і P_4 і аргумент z , що задані у формулах (2.7). Далі у правій стороні рівняння для $a_2^{(1)}$ додаємо і віднімаємо a_2 . В результаті одержуємо такі два рівняння між $a_2^{(1)}$ і $a_4^{(1)}$ та a_2 і a_4 :

$$a_2^{(1)} = a_2 + d_2(B_1 B) \mathcal{M}(z),$$

$$\mathcal{M}(z) = \mathcal{N}(z) - 1 = \frac{\sqrt{\zeta} \mathcal{K}(\zeta)}{\sqrt{z} \mathcal{K}(z)} - 1 \quad (3.1)$$

та

$$a_4^{(1)} = \frac{N}{N_1} \frac{\mathcal{L}(\zeta)}{\mathcal{L}(z)} a_4. \quad (3.2)$$

Функції \mathcal{K} , \mathcal{L} і ζ подані в (2.12). Із написаних рівнянь випливає, що залежність $a_2^{(1)}$ і $a_4^{(1)}$ від $\beta \tilde{\Phi}(B_1 B)$, a_2 і a_4 складається з “двох кроків”: аргументами першого кроку інтегрування є

$$d_2(B_1 B) = a_2 - |\alpha(B_1 B)|, \quad a_4, \quad z = \frac{3}{4} \frac{(d_2(B_1 B))^2}{a_4},$$

з яких шляхом інтегрування по η у (2.1), (2.5) і (2.6) виникають аргументи другого кроку

$$P_2, P_4 \text{ та } \zeta = \frac{3}{4} \frac{P_2^2}{P_4},$$

де ζ – складна форма від інтегрування у першому кроці

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{N}{N_1} \frac{\mathcal{K}^2(z)}{\mathcal{L}(z)}.$$

При цьому ми зробили ряд апроксимацій:

- нехтували поправками на усереднення потенціалу $\tilde{\Phi}(k)$ у кожному з шарів⁶;
- опустили поправки, пов’язані з переходом на нову ґратку;
- в усьому процесі інтегрування обмежувались базисним четвірним розподілом.

За вказаних спрощень проінтегруємо статистичну суму по наступних шарах фазового простору

⁶ Поправки обчислені в роботах [9, 17, 18] і приводять до появи малого критичного індексу η ; поправки ж, пов’язані з переходом на нову ґратку, несуттєві.

$\rho_{\mathbf{k}}$: $B_2 \leq k < B_1$, $B_3 \leq k < B_2$, ..., $B_n \leq k < B_{n-1}$. Замінюємо в кожному шарі потенціал $\tilde{\Phi}(k)$ його середнім значенням, після інтегрування в n послідовних шарах одержуємо статистичну суму у вигляді

$$\Xi_L^{(1)} = \int W_n(\rho) (d\rho)^{N_n}, \quad (3.3)$$

де $W_n = C \mathcal{A}_1 \dots \mathcal{A}_n \exp E_4^{(n)}(\rho)$, \mathcal{A}_n – парціальна статистична сума n -го шару,

$$\mathcal{A}_n = \left\{ Q \left[\frac{d_2^{(n-1)}}{(2\pi)^2} \frac{a_4^{(n-1)}}{(2\pi)^4} \right] \right\}^{N_{n-1}} \times$$

$$\times \left[Q \left(P_2^{(n-1)} P_4^{(n-1)} \right) \right]^{N_n} (\sqrt{2})^{N_n - N_{n-1}},$$

$$E_4^{(n)}(\rho) = \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \frac{1}{2} \sum_{k < B_n} d_2^{(n)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} -$$

$$- \frac{1}{4!} \frac{1}{N_n} a_4^{(n)} \sum_{\substack{k_1, \dots, k_4 \\ k_i < B_n}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{k_1 + \dots + k_4},$$

$$d_2^{(n)}(k) = a_2^{(n)} - |\alpha(k)|. \quad (3.4)$$

В результаті інтегрування в n послідовних шарах, спираючись на (3.1) і (3.2), запишемо загальні рекурентні співвідношення:

$$a_2^{(n+1)} = a_2^{(n)} + \mathcal{M}(z^{(n)}) d_2^n(B_{n+1} B_n), \quad (3.5)$$

$$a_4^{(n+1)} = a_4^{(n)} \frac{N_n}{N_{n+1}} \frac{\mathcal{L}(\zeta^{(n)})}{\mathcal{L}(z^{(n)})}, \quad (3.6)$$

$$\zeta^{(n)} = \frac{3}{2} \frac{N_n}{N_{n+1}} \frac{\mathcal{K}^2(z^{(n)})}{\mathcal{L}(z^{(n)})},$$

$$z^{(n)} = 3 \left[a_2^{(n)} - |\alpha(B_{n+1} B_n)| \right]^2 (4a_4^{(n)})^{-1},$$

$$N_n c_n^3 = N c^3 = V.$$

Зі співвідношень (3.3)–(3.6) одержуємо вихідні величини для дослідження фазових переходів в околі критичної точки. Нам слід знову, як це було в (1.81)–(1.88), повернутись до рівнянь Ейлера вже для форми (3.4). Припустимо, що ми проінтегрували по всіх $\rho_{\mathbf{k}}$ в границі $n \rightarrow \infty$ і залишається ще проінтегрувати по змінній ρ_0 , яка є макроскопічною величиною.

Дослідження системи рівнянь Ейлера для форми (3.4) приведе нас до аналогічних висновків і результатів, як і ті, що подані в (1.81)–(1.88). Ми знову переконаємось, що єдиною функціональною

змінною, що надає максимуму функції $E^{(n)}(\rho)$ є $\rho_0 \neq 0$ і при тому всі інші ρ_k у (3.4) мають дорівнювати нулеві $\rho_k = 0$ для $k \neq 0$. Ця змінна визначатиме параметр порядку системи, для якого ми тепер у (3.4) мали б оцінку

$$\sqrt{N}\rho_0 = \pm \left(-\frac{d_2^{(n)}(0)N_n}{a_4^{(n)}} 3! \right)^{1/2}. \quad (3.7)$$

При $T < T_c$ параметр порядку визначатиме скачок густини у фазовому переході 1-го роду. І цей скачок прямуватиме до нуля при наближенні до T_c , а фазовий перехід першого роду переходитиме у фазовий перехід другого роду, що має місце при $T = T_c$.

З цього з (3.7) випливало б, що при $n \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} d_2^{(n)}(0) < 0 \text{ при } T < T_c, \\ d_2^{(n)}(0) = 0 \text{ при } T = T_c, \\ d_2^{(n)}(0) > 0 \text{ при } T > T_c. \end{aligned} \quad (3.8)$$

І для критичної точки дається таке означення: критичною температурою називається температура T_c , для якої у рекурентних співвідношеннях (3.5), (3.6) існує границя

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d_2^{(n)}[B_{n+1}, B_n] = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} B_n = 0.$$

При тому згідно з (3.8)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d_2^{(n)}(B_n) \geq 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} d_2^{(n)}(0) \leq 0. \quad (3.9)$$

Це твердження не залежить від того, яка форма береться для базисної густини міри – четвірна, шестірня чи більша. Можливо, це найточніше означення T_c .

Повернемось до формул (3.5), (3.6). Це основні співвідношення запропонованого тут методу інтегрування статистичної суми. Функції \mathcal{K} , \mathcal{L} і ζ є монотонними функціями своїх аргументів. Подамо короткі форми їх розкладів у ряди за малими

і за великими значеннями аргументів. Для малих значень аргументів:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(z) &= \sqrt{2}\gamma[1 - 1,607\sqrt{x} + 1,828x - O(x^{3/2})], \\ \mathcal{L}(z) &= [(12\gamma^2 - 1) - 1,701\sqrt{x} + 4,206x - O(x^{3/2})], \\ \zeta^n(z) &= \zeta_0 \frac{N_{n-1}}{N_n} (1 + 1,374\sqrt{x} + \\ &+ 1,199x + O(x^{3/2})), \\ x &= \frac{z}{2}; \quad \gamma = \Gamma(3/4)/\Gamma(1/4) = 0,338; \\ \zeta_0 &= \zeta\gamma^2/(12\gamma^2 - 1) \approx 0,924. \end{aligned} \quad (3.10)$$

При великих z :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(z) &= \frac{1}{4\sqrt{z}} \frac{1 - 15/32z^{-1} + O(1/z^2)}{1 - 3/32z^{-1} + O(1/z^2)}, \\ \mathcal{L}(z) &= \frac{3}{32} z^{-2} \left(1 - \frac{21}{8} z^{-2} + O(z^{-2}) \right), \\ \zeta^n(z) &= z \frac{N_{n-1}}{N_n} \left(1 + \frac{15}{8} z^{-1} - O(z^{-2}) \right), \\ z^{(n)} &= \frac{3}{4} \frac{[a_2^{(n)} - |\alpha(B_{n+1}B_n)|]^2}{a_4^{(n)}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Подаємо також табл. 1 значень цих функцій.

Бачимо, що і при малих, і при великих значеннях аргумента функції $\mathcal{K}(z)$ і $\mathcal{L}(z)$ сходяться дуже повільно. Це означає, що у конкретних розрахунках належить розглядати ряди Маклорена цих функцій тільки в околі конкретних фізичних точок. Наведені значення функцій $\mathcal{K}(z)$, $\mathcal{L}(z)$ і $\zeta(z)$ справедливі тільки, коли $d(B_{n+1}B_n) > 0$, випадок від'ємних значень буде розглядатись окремо⁷. Важливо сказати, що величина проміжного аргумента $\zeta(z)$ пропорційна до відношення $\frac{N_n}{N_{n+1}} = s^3$ і є, звичайно, величиною значно більшою за одиницю. Функція $\mathcal{L}(\zeta)$ при великих ζ веде себе як ζ^{-2} , тобто пропорційна s^{-6} , а функція $\mathcal{L}(z)$ при малих z є константою; тож рівняння (3.2) чи (3.6) для $a_4^{(n)}$ записується у вигляді

$$a_4^{(n+1)} = a_4^{(n)} s^{-6} \mathcal{E}(z^{(n)}) \quad (3.12)$$

і функція $\mathcal{E}(z)$ близька до одиниці. В рівняннях (3.1) для $a_2^{(1)}$ та (3.5) для $a_2^{(n+1)}$ функція $\mathcal{M}(z^{(n)})$ завжди більша за одиницю і тому поведінка $a_2^{(1)}$ суттєво залежить від знака $d(B_{n+1}B_n)$, якщо $d(B_{n+1}B_n)$ – позитивне, то $a_2^{(n+1)}$ більше за $a_2^{(n)}$ і навпаки, а це має місце при $T < T_c$,

⁷ Тут і надалі замість d_2 писатимемо d .

Таблиця 1. Значення функцій $\mathcal{K}(z)$, $\mathcal{L}(z)$ і $\zeta(z)$ у рекурентних співвідношеннях

z	$\mathcal{K}(z)$	$\sqrt{z}\mathcal{K}(z)$	$\mathcal{L}(z)$	ζ/s^3
0	0,478	0	0,371	0,924
0,1	0,343	0,108	0,139	1,267
3,0	0,130	0,226	0,003	4,653
∞	0	0,250	$(3/32)z^{-2}$	z

якщо $d(B_{n+1}B_n) < 0$, то $a_2^{(n+1)}$ менше за $a_2^{(n)}$. До складу рекурентних співвідношень (3.5), (3.6) входять середні значення фур'є-образу потенціалу $\tilde{\Phi}(B_{n+1}B_n)$. У цій роботі ведеться дослідження термодинамічних властивостей широкого класу фізичних систем газ-рідина в околі критичної точки. Досліджуються фазові переходи. Властивості, які тут будуть одержані і описані, притаманні широкому набору потенціалів взаємодії, зокрема тій їх частині, що описує притягання. Ми вже обмежили форму фур'є-образу $\tilde{\Phi}(k)$ кривою, поданою на рис. 2, де $\tilde{\Phi}(k)$ відмінне від нуля для $0 \leq k \leq B$, а $\tilde{\Phi}(B) = 0$, і це перший нуль цієї функції. Виділена нами форма кривої $\tilde{\Phi}(k)$ для $0 \leq k \leq B$ існує у всіх формах потенціалів притягання. Для опису властивостей коефіцієнтів $d^{(n)}(k)$ і $a_4^{(n)}$ нам необхідно знову таки виділити в потенціалах, наведених на рис. 2, більш конкретну ознаку, характерну для широкого класу сил притягання. Звичайно, ця ознака мала б мати форму, зручну для обчислень.

Все це має узасаднити апроксимування кривої, поданої на рис. 2 параболою. Отже, покладаємо:

$$\beta\tilde{\Phi}(k) = \begin{cases} \beta\tilde{\Phi}(0)(1 - 2b^2k^2) & \text{для } k \leq B', \\ 0 & \text{для } B' < k \leq B, \end{cases} \quad (3.13)$$

де B' – точка перетину параболи з віссю абсцис, $B' = \frac{1}{\sqrt{2b}}$. У вихідній формі (1.75) покладаємо $\alpha(k) = 0$ для $B' < k \leq B$, інтегруємо по $d\rho_{\mathbf{k}}$ з $B' < k \leq B$, одержуємо добутки $\prod_{B' < k \leq B} \delta(\omega_{\mathbf{k}})$ та по $\prod_{B' < k \leq B} d\omega_{\mathbf{k}}$ і одержуємо нову форму для (1.73) і (1.74), де k пробігатимуть значення $0 \leq k \leq B'$, $B' = \frac{1}{\sqrt{2b}}$, $c' = \frac{\pi}{B'} = \sqrt{2b}\pi$, $V = \text{const} = N_{\text{В}}c^3 = N'c'^3$, $N' = N_{\text{В}} \left(\frac{c}{\sqrt{2b}\pi}\right)^3$, $\mathfrak{M}'_2 = \mathfrak{M}_2$, $\mathfrak{M}'_4 = \frac{N'_{\text{В}}}{N_{\text{В}}} \mathfrak{M}_4 = \left(\frac{c}{\pi\sqrt{2b}}\right)^3 \mathfrak{M}_4$, замість $(d\omega)^{N_{\text{В}}}(d\rho)^{N_{\text{В}}}$ буде $(d\omega)^{N'}(d\rho)^{N'}$ і при інтегуванні по $\omega_{\mathbf{k}}$ для одержання (1.80) ми переходимо від $\omega_{\mathbf{k}}$ до $\tilde{\omega}_l$, яке тепер дорівнюватиме

$$\tilde{\omega}_l = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{k < B'} \omega_{\mathbf{k}} \exp(-ikl).$$

В результаті інтегування по $\tilde{\omega}_l$ у формулі (1.80) зміняться значення коефіцієнтів $a_2 \rightarrow a'_2$ і $a_4 \rightarrow a'_4$. Надалі покладемо $b = c$, в результаті a'_2 зросте і наблизиться до одиниці, a'_4 зменшиться пропорційно до $(\pi\sqrt{2})^3$, в (1.81) замість

$Q(\mathfrak{M}_2\mathfrak{M}_4)$ виникне новий множник $Q(\mathfrak{M}'_2\mathfrak{M}'_4) = \frac{\sqrt[3]{12}}{2\pi} |\mathfrak{M}'_4|^{-1/4} (\zeta')^{1/4} \exp \zeta' \mathcal{K}_{1/4}(\zeta')$. Величина $\zeta' = \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{M}'_2}{|\mathfrak{M}'_4|}$ зросте і для a'_2 і a'_4 одержимо формули (1.81), тільки ζ замінюється на ζ' . Зате маємо визначену залежність $d(k)$ від k , тепер в (1.80) буде

$$\begin{aligned} |\alpha(k)| &= |\alpha(0)|(1 - 2b^2k^2), \\ d(k) &= d(0) + qk^2; \quad d(0) = a'_2 - |\alpha(0)|, \\ q &= 2b^2|\alpha(0)|; \quad \alpha(B') = 0; \quad d(B') = a'_2. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Середні значення для n -го сферичного шару⁸

$$\begin{aligned} \alpha(B_{n+1}, B_n) &= \alpha(0) - qs^{-2n}, \\ qs^{-2n} &= 2b^2\alpha(0)\langle k^2 \rangle_{B_{n+1}B_n} = \bar{q}\beta(0)s^{-2n}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

$\bar{q} = \frac{1}{2}(1 + s^{-2})$ для середнього арифметичного, або $\bar{q} = \frac{3}{5} \frac{(1-s^{-5})}{(1-s^{-3})}$ для середнього геометричного. Тоді

$$\begin{aligned} d^{(n)}(B_{n+1}, B_n) &= a_2^{(n)} - |\alpha(0)| + q/s^{2n}, \\ d^{(n+1)}(B_{n+2}, B_{n+1}) &= a_2^{(n+1)} - |\alpha(0)| + q/s^{2(n+1)}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Повернемося до основного – до рекурентних співвідношень (3.5)–(3.9), де замість $a_2^{(n)}$ і $a_2^{(n+1)}$ підставимо їх значення через $d^{(n)}$ і $d^{(n+1)}$ з (3.11).

$$d^{(n+1)}(B_{n+2}B_{n+1}) = d^{(n)}(B_{n+1}B_n)\mathcal{N}(z^{(n)}) - \Delta_n, \quad (3.17)$$

$$a_4^{(n+1)} = s^{-3}\mathcal{E}(z^{(n)})a_4^{(n)}, \quad (3.18)$$

де

$$\Delta_n = \frac{q}{s^{2n}}(1 - s^{-2}); \quad \mathcal{N}(z^{(n)}) = \frac{\sqrt{\zeta^{(n)}}\mathcal{K}(\zeta^{(n)})}{\sqrt{z^{(n)}}\mathcal{K}(z^{(n)})}, \quad (3.19)$$

$$\mathcal{E}(z^{(n)}) = s^6 \frac{\mathcal{L}(\zeta^{(n)})}{\mathcal{L}(z^{(n)})}.$$

Згідно з (3.10) і (3.11)

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\zeta^{(n)}) &\simeq \frac{3}{32} \frac{1}{(\zeta^{(n)})^2} \simeq \frac{3}{32} \left(\frac{N_{n-1}}{N_n}\right)^2 \sim \\ &\sim \frac{3}{32} \left(\frac{N' s^{3n}}{s^{3(n-1)}N}\right)^2 \sim \frac{3}{32} s^{-6}, \end{aligned}$$

⁸ З кубічної переходимо на сферичну ґратку. Множник переходу $\frac{6}{\pi}$.

і, отже, $\mathcal{E}(z^{(n)})$ – величина порядку одиниці. Як впливає з табл. 1, $\sqrt{z}\mathcal{K}(z)$ і $\sqrt{\zeta}\mathcal{K}(\zeta)$ – монотонно зростаючі і $\mathcal{N}(z^{(n)})$ завжди більша за одиницю. Тому у правій стороні рівняння (3.17) маємо дві тенденції: перший доданок збільшує результат, другий, навпаки, зменшує його.

Справедлива **теорема 1**:

Для $\tau = \frac{T-T_c}{T_0} > 0$ рівняння (3.17) і (3.18) мають граничну точку:

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(B_{n+1}, B_n) &= \text{const} > 0, \\ \lim_{n \rightarrow \infty} a_4^{(n)} &= \lim_{n \rightarrow \infty} a_4^{(n\tau)} s^{-3(n-n\tau)} = 0, \\ \lim_{n \rightarrow \infty} z^{(n)} &= \infty. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Доведення. За означенням середнє від $d(B_{n+1}, B_n)$ в області температур, що розглядається, завжди більше від нуля. З (3.6) та (3.11) впливає

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \zeta^{(n)} = z^{(n)} s^3, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{N}(z^{(n)}) = 1,$$

а також $\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta_n = 0$. Тоді

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n+1)}(B_{n+2} B_{n+1}) &= \\ = \lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(B_{n+1} B_n) &= \text{const} > 0. \end{aligned}$$

Для $d^{(n)}(B_{n+1} B_n)$ теорема доведена. Далі, з (3.11) маємо:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}(z^{(n)}) = 1, \quad \text{а отже,} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_4^{n+1}}{a_4^n} = s^{-3}, \quad (3.21)$$

$a_4^{(n)}$ убуває як s^{-3n} і при $n \rightarrow \infty$ прямує до нуля. Як наслідок, при всіх температурах, що перевищують критичну температуру, базовою густиною міри у великих блочних структурах є гаусова густина міри. Назвемо цей стан граничним гаусовим режимом (ГГР).

Розглянемо тепер той специфічний випадок гармонії між $d^{(n)}(B_{n+1} B_n)$ і a_4^n , коли поведінка першого і другого доданків у (3.17) при переході від n -го до $n+1$ -го шарів у фазовому просторі $\rho_{\mathbf{k}}$ себе взаємно врівноважують.

Теорема 2. При $T = T_c$ рекурентні рівняння (3.17), (3.18) мають спеціальні розв'язки, які надалі будемо називати “критичним режимом” (КР). Для таких розв'язків маємо

$$d^{(n)}(B_{n+1} B_n) = \frac{r_n + q}{s^{2n}}, \quad a_4^{(n)} = u_n s^{-4n} \quad (3.22)$$

та

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} r_n &= r^* = \text{const}, \\ \lim_{n \rightarrow \infty} u_n &= u^* = \text{const}, \\ \lim_{n \rightarrow \infty} z^{(n)} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{3(d^{(n)}(B_{n+1} B_n))^2}{a_4^{(n)}} = z^* = \text{const}. \end{aligned}$$

Величини

$$\frac{d^{(n)}(B_{n+1}, B_n)}{r_n + q} = s^{-2n}, \quad \frac{a_4^{(n)}}{u_n} = s^{-4n}$$

утворюють елементи циклічної напівгрупи. А величина $d^{(n)}(0)$ як функція n веде себе як s^{-2n} !, $(d^{(n)}(0) = a_2^{(n)} - |\alpha(0)|)$.

Доведення. Підставимо (3.22) у рівняння (3.17), (3.18) і одержимо рівняння для r_n і u_n :

$$r_{n+1} = s^2(r_n + q)\mathcal{N}(z^{(n)}) - s^2q; \quad u_{n+1} = s\mathcal{E}(z^{(n)})u_n. \quad (3.23)$$

Як впливає з означень (3.8) $d^{(n)}(0) < 0$, тому і $r_n < 0$. Функція $\mathcal{E} > 0$, тому завжди $u_n > 0$. Функції \mathcal{N} , \mathcal{E} – неперервні функції моїх аргументів. Їх поведінка при температурах, більших за T_c , але близьких до критичної температури буде близькою до поведінки при $T = T_c$. Тому систему (3.23) будемо розв'язувати для температур $T > T_c$, а тоді знайдемо розв'язки при $T = T_c$ і визначимо область температур $\tau < \tau^*$, в середині якої такі розв'язки матимуть місце, $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$. У зв'язку з монотонністю поведінки \mathcal{N} і \mathcal{E} одним із часткових розв'язків (3.23) буде нерухома точка:

$$\begin{aligned} z^{(n)} &= z^* = \text{const}; \quad r_n = r^* = \text{const}, \\ u_n &= u^* = \text{const}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Рівняння для z^* одержимо, скорочуючи обидві сторони другого рівняння на $u_{n+1} = u_n \neq 0$:

$$s\mathcal{E}(z^*) = 1. \quad (3.25)$$

Звідки $\sqrt{z^*} = \sqrt{3/4}(r^* + q)/\sqrt{u^*}$, і далі підставляючи в (3.23), знайдемо

$$\begin{aligned} r^* &= \alpha(0)\bar{r}, \quad \bar{r} = \frac{s^2(\mathcal{N}(z^*) - 1)}{s^2\mathcal{N}(z^*) - 1}\bar{q}, \\ u^* &= \bar{u}[\alpha(0)]^2, \quad \bar{u} = \frac{3}{4}(z^*)^{-1} \frac{(1 - s^{-2})^2}{[\mathcal{N}(z^*) - s^{-2}]^2} \bar{q}^2. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Як випливає з означень (3.25), (3.26), \bar{r}/\bar{q} та \bar{u}/\bar{q}^2 не залежать від $\alpha(0)$ і є універсальними функціями параметра s . Тут і надалі в ролі s будемо використовувати $s = s^* = 3,5862$, за якого $z^* = 0$. Це значення $s = s^*$ одержується з рівняння $s^*\mathcal{E}(0) = 1$. Ми знайшли частковий розв'язок (3.24) рекурентних рівнянь (3.17), (3.18) чи (3.23), справедливий як при $T = T_c$, так і в певній області температур, близьких до T_c . Щоб знайти загальний розв'язок рівнянь (3.23), скористаємось розкладами функцій $\mathcal{N}(z^{(n)})$ та $\mathcal{E}(z^{(n)})$ в ряди поблизу нерухомої точки $r^{(n)} = r^*$, $u^{(n)} = u^*$, $z = z^*$ і обмежимось у розкладах лінійними наближеннями стосовно $r_n - r^*$ та $u_n - u^*$.

У лінійному наближенні рівняння (3.23) запишуться у формі

$$\begin{aligned} r_{n+1} &= r^* + R_{11}(r_n - r^*) + R_{12}(u_n - u^*), \\ u_{n+1} &= u^* + R_{21}(r_n - r^*) + R_{22}(u_n - u^*), \end{aligned} \quad (3.27)$$

де R_{ij} – матричні елементи рівнянь⁹

$$\begin{aligned} R_{11} &= \left(\frac{\partial r_{n+1}}{\partial r_n}\right)^* = s^2 \left[\mathcal{N}(z^*) + \sqrt{z^*} \frac{\partial \mathcal{N}(z^*)}{\partial \sqrt{z^*}} \right], \\ R_{12} &= \left(\frac{\partial z_{n+1}}{\partial u_n}\right)^* = -\frac{s^2}{\sqrt{3}} \frac{z^*}{\sqrt{u^*}} \frac{\partial \mathcal{N}(z^*)}{\partial \sqrt{z^*}} = R_{12}^0 \frac{1}{\sqrt{u^*}}, \\ R_{21} &= \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial z_n}\right)^* = s \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{u^*} \frac{\partial \mathcal{E}(z^*)}{\partial \sqrt{z^*}} = R_{21}^0 \sqrt{u^*}, \\ R_{22} &= \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial u_n}\right)^* = s \left(\mathcal{E}(z^*) - \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{z^*} \frac{\partial \mathcal{E}(z^*)}{\partial \sqrt{z^*}} \right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Символ $()^*$ означає, що для z^* потрібно використати його значення з рівняння (3.25). Вперше проводити розклади біля нерухомої точки було запропоновано Вільсоном у [31, 32]. В роботах М. Козловського [13] були знайдені точні значення матричних елементів матриці $\mathcal{R} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix}$, а також її власні значення E_1 та E_2 :

$$\begin{aligned} E_1 &\simeq R_{11} + R_{22} + \frac{R_{12}R_{21} - R_{11}R_{22}}{R_{11} + R_{22}}, \\ s < E_1 < s^2, \quad s > 1, 5, \\ E_2 &\simeq \frac{R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21}}{R_{11} + R_{22}} < 1. \end{aligned} \quad (3.29)$$

⁹ У моделі Ізінга R_{12}^0 і R_{21}^0 – універсальні числа, в системі газ-рідина – функції густини.

З'ясувалось, що E_1 і E_2 не залежать від $\beta\tilde{\Phi}(0)$ і є універсальними величинами і що величина E_2 слабо залежить від s . Підставляючи явні вирази для коефіцієнтів R_{ij} , одержуємо явні вирази для рекурентних рівнянь (3.27)¹⁰:

$$r_{n+1} = s^2 \left[r_n + \sqrt{u_n} \left(\mu_1 + \mu_2 \frac{r_n + q}{\sqrt{u_n}} + \mu_3 \left(\frac{r_n + q}{u_n} \right)^2 + \dots \right) \right], \quad (3.30)$$

$$u_{n+1} = s u_n \left[\alpha + \alpha_1 \frac{r_n + q}{\sqrt{u_n}} + \alpha_2 \left(\frac{r_n + q}{\sqrt{u_n}} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.31)$$

Для нерухомої точки $z^* = 0$, $r_{n+q} = 0$ з (3.23) знаходимо явну форму рівняння $s^*\mathcal{E}(0) = 1$, а саме $s^*\alpha = 1$, звідки $s \simeq 3,5862$. З (3.10), (3.11) знаходимо $N(z^*) = \infty$ при $s = s^*$ та $z = z^*$, а з (3.26), що $\bar{r} = \bar{q}$, а отже $r^* = -q = -\bar{q}|\alpha(0)|$ і $\zeta^*(0) = \zeta_0(s^*)^3$ (для моделі Ізінга $\bar{q} = 0,612$, $\zeta_0 = \frac{3\gamma^2}{12\gamma^2-1} = 0,924$). У розглядуваному випадку системи газ-рідина коефіцієнти μ_i і α_i є функціями густини.

Поки що ми говорили про частковий розв'язок рекурентних співвідношень у вигляді координат нерухомої точки. Тепер, у лінійному наближенні за методом, розвиненим Вільсоном, можемо написати загальний розв'язок рекурентних співвідношень (3.23), (3.27), (3.30) та (3.31). Для цього знаходимо w_1 та w_2 – власні вектори матриці \mathcal{R}_1 та вектори v_1, v_2 , спряжені до них [12, 13]:

$$\begin{aligned} w_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}} \end{pmatrix}; \quad v_1^+ = w^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{R_{12}}{R_{11} - E_2} \end{pmatrix}, \\ w_2 &= \begin{pmatrix} \frac{R_{12}}{E_2 - R_{11}} \\ 1 \end{pmatrix}; \quad v_2^+ = w^{-1} \begin{pmatrix} \frac{R_{11} - E_1}{R_{12}} \\ 1 \end{pmatrix}; \\ w &= \frac{E_1 - E_2}{R_{11} - E_2}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Використовуємо початкові умови з (3.22) $r_0 + q = d(B_1 B) = a_2 - |\alpha(0)| + q$, $r_0 = a_2 - |\alpha(0)|$, $u_0 = a_4^{(0)} \equiv a_4$, (у моделі Ізінга $a_2 = 0,989$, $u_0 = 0,021$). Початковий вектор подамо у формі

$$\begin{pmatrix} r_0 - r^* \\ u_0 - u^* \end{pmatrix} = C_1 w_1 + C_2 w_2, \quad (3.33)$$

¹⁰ Для прикладу наводимо значення коефіцієнтів μ_i і α_i для моделі Ізінга. З точністю до поправок, пропорційних s^{-3} , s^{-6} : $\mu_1 = 0,604$, $\mu_2 = -0,406$, $\mu_3 = 0,170$, $\alpha = 0,296$, $\alpha_1 = 0,333$, $\alpha_2 = 0,040$. Нагадаємо, що в критичному режимі величина r_n веде себе як q і завжди $r_n < 0$.

множимо на v_1^+ та v_2^+ і одержуємо

$$C_1 = [a_2 - |\alpha(0)| - r^* + (a_4 - u^*)R]w^{-1}$$

та

$$C_2 = [-(a_2 - |\alpha(0)| - r^*)R' + a_4 - u^*]w^{-1}, \quad (3.34)$$

де $R = \frac{R_{12}}{R_{11} - E_2}$, $R' = \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}}$. Інтегрування від шару до шару приводить до дії на вектор (3.33) оператора $\mathcal{R} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix}$ або $\begin{pmatrix} E_1, 0 \\ 0, E_2 \end{pmatrix}$. В результаті вектор стану після n послідовних інтегрувань матиме форму:

$$\begin{pmatrix} r_n - r^* \\ u_n - u^* \end{pmatrix} = C_1 E_1^n w_1 + C_2 E_2^n w_2. \quad (3.35)$$

Цей розв'язок, природно, має загальну форму ренормгрупових розв'язків, одержаних Вільсоном [31–33], але відрізняється від них явними значеннями усіх величин.

Повертаємось до теореми 2, до формули (3.22). Закінчуємо доведення теореми, підставляємо значення r_n і u_n з (3.35) у формулу (3.22) і одержуємо

$$d^{(n)}(B_{n+1}B_n) = \frac{r^* + C_1 E_1^n - C_2 R E_2^n + q}{s^{2n}}, \quad (3.36)$$

$$a_4^{(n)} = \frac{u^* + C_1 R' E_1^n + C_2 E_2^n}{s^{4n}}.$$

При $T = T_c$ ці розв'язки справедливі для всіх n . Для $T \neq T_c$ вони дійсні лише у певних інтервалах температур як при $T > T_c$, так і при $T < T_c$.

Нагадаємо, що при $T > T_c$ для великих n справедливим є, відповідно до теореми 1, ГТР.

Ми одержали явні розв'язки рекурентних рівнянь (3.17), (3.18) у лінійному наближенні за розкладами функцій $\mathcal{N}(z^{(n)})$ та $\mathcal{E}(z^{(n)})$ в околі нерухомої точки. Ми використали тут методику, запропоновану Вільсоном в [31–33]. В загальному, за допомогою комп'ютерних розрахунків можна одержати загальні розв'язки рівнянь (3.17) і (3.18) та визначити межі справедливості лінійного наближення при розкладах в околі нерухомої точки. Суттєво, що результати будуть залежати від s -параметра поділу фазового простору на шари. Проте $s = s^* = 3,5862$ залишатиметься оптимальним параметром поділу, беручи до уваги, що явище ренормгрупової симетрії для коефіцієнтів блочних гамільтоніанів – явище універсальне.

4. Критична температура

Ми подали два означення критичної точки. Одне впливатиме із загальних рекурентних співвідношень (3.5) і (3.6) та міркувань (3.8).

Критична температура T_c визначається як границя послідовностей, наведених у (3.9). З іншого боку, ми визначили критичну точку як температуру, при якій мають місце границі (3.22) величин, що виникають з лінійного наближення рекурентних співвідношень.

Тут ми розвинемо означення T_c на основі співвідношень (3.17). За означенням (3.8), (3.9) при $T = T_c$, при $n \rightarrow \infty$ середнє значення $d^{(n)}(B_{n+1}B_n)$ наблизатиметься до нуля. У границі $n \rightarrow \infty$ мають місце співвідношення:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(B_{n+1}B_n) = 0,$$

$$d^{(n)}(B_n) \geq 0; \quad d^{(n)}(0) \leq 0; \quad \lim_{n \rightarrow \infty} B_n = 0.$$

Для розв'язків (3.36) це означає

$$d^{(n)}(B_n) = s^{-2n} \left\{ r^* + \bar{q} |\alpha(0)|_c + C_1 E_1^n - C_2 R E_2^n \right\} \geq 0, \quad (4.1)$$

$$d^{(n)}(0) = s^{-2n} \left\{ r^* + C_1 E_1^n - C_2 R E_2^n \right\} \leq 0,$$

$R = R_0(u^*)^{-1/2}$, R_0 – величина універсальна, власні значення $E_1 > 1$, $E_2 < 1$. Виконання цих умов при $n \rightarrow \infty$ можливе лише, коли

$$C_1 = 0. \quad (4.2)$$

Підставляємо замість C_1 його вираз з (3.34) і одержуємо

$$C_1 = a_2 - \alpha(0)_c - r^* + (a_4 - u^*) \frac{R^0}{\sqrt{u^*}} = 0, \quad (4.3)$$

де $r^* = -\bar{r} |\alpha(0)|_c$, $u^* = \bar{u} (\alpha(0)_c)^2$, $\alpha(0) = \frac{N}{V} \beta \tilde{\Phi}(0)$. Виділяючи $\alpha(0)$, одержуємо квадратне рівняння, яке і визначає T_c :

$$|\alpha(0)|_c^2 \left(1 - \bar{r} + \frac{R_{12}^0 \sqrt{\bar{u}}}{R_{11} - E_2} \right) - a_2 |\alpha(0)|_c - \frac{a_4 R_{12}^0}{\sqrt{\bar{u}} (R_{11} - E_2)} = 0, \quad (4.4)$$

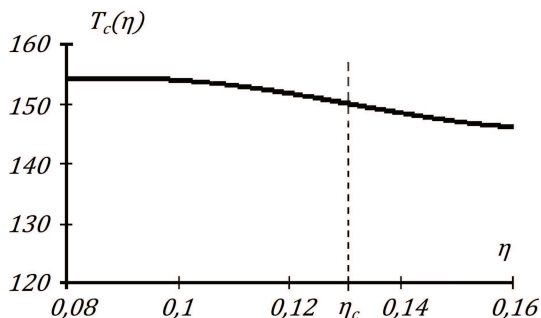


Рис. 4. Визначення координати критичної точки: крива $T_c(\eta)$ відповідає перетині поверхні (4.5) з площиною $\mu^* = 0$ та умові (4.10), $\mathfrak{M}_3 = 0$

$$|\alpha(0)|_c = \frac{a_2 \pm \left\{ a_2^2 + \frac{4a_4 R_{12}^0}{\sqrt{\bar{u}}(R_{11} - E_2)} \left(1 - \bar{r} + \frac{R_{12}^0 \sqrt{\bar{u}}}{R_{11} - E_2} \right) \right\}^{1/2}}{2(1 - \bar{r} + R_{12}^0 (R_{11} - E_2)^{-1} \sqrt{\bar{u}})}. \quad (4.5)$$

У табл. 2 подаємо значення величин, що входять до цієї формули для випадку $s = 3,5862$.

У ролі оцінки для моделі Ізінга при $s = s^* = 3,5862$, $a_2 = a'_2$, $a_4 = a'_4$ рівняння виглядає так:

$$0,888(\beta_c \tilde{\Phi}(0))^2 - 0,989\beta_c \tilde{\Phi}(0) - 0,012 = 0, \quad (4.6)$$

як бачимо, третій доданок є малою величиною,

$$\beta_c \tilde{\Phi}(0) = 1,128; \quad kT_c = 0,876 \frac{\tilde{\Phi}(0)}{a_2}. \quad (4.7)$$

Виконання умови (4.3) завершує доведення теореми 2.

З (3.36) знаходимо

$$d^{(n)}(B_{n+1}B_n) = \frac{r^* + q - C_2(T_c)R(T_c)E_2^n}{s^{2n}}, \quad a_4^{(n)} = \frac{u^* + C_2(T_c)E_2^n}{s^{4n}}. \quad (4.8)$$

При $n \rightarrow \infty$ $C_2(T_c)R(T_c)E_2^n \rightarrow 0$, $C_2(T_c)E_2^n \rightarrow 0$, ($E_2 < 1$) і в результаті

$$d^{(n)}(B_{n+1}B_n) = (r^* + q)s^{-2n}; \quad a_4^{(n)} = u^* s^{-4n}. \quad (4.9)$$

Таблиця 2. Значення коефіцієнтів, що входять у розв'язки рекурентних співвідношень

E_1	E_2	\bar{r}	\bar{u}	$R_{12}^{(0)}$	$R_{21}^{(0)}$	q	R_{11}
8,235	0,377	0,612	0,889	3,837	1,174	0,612	7,613

Величини $d^{(n)}(B_{n+1}B_n)$, $a_4^{(n)}$ є елементами циклічної напівгрупи.

У задачі, що нами розглядається, про критичну точку системи газ-рідина суттєвою була вимога привести гамільтоніан системи газ-рідина до гамільтоніана моделі Ізінга. Вона звалась до двох умов, покласти у початковому гамільтоніані:

$$\mathfrak{M}_3 = 0, \quad (4.10)$$

а в гамільтоніані $E_4^{(n)}(\rho)$, заданому у (3.4), покласти

$$\mu^* = 0. \quad (4.11)$$

А поки ми працюємо у певній задачі $\mathfrak{M}_3 \neq 0$, $\mu^* \neq 0$, то системою незалежних змінних є температура T , густина $\eta = \frac{N}{V} \frac{\pi \sigma^3}{6}$ та узагальнений хімічний потенціал μ^* (або ж хімічний потенціал μ).

У зв'язку з цим співвідношення (4.5) визначає $(\alpha(0))_c$ як функцію густини і узагальненого хімічного потенціалу μ^* . Насправді, замість точки $(\alpha(0))_c$ маємо поверхню $(\alpha(0))_c$ як функцію η і μ^* . Поклавши відповідно до (4.11) $\mu^* = 0$, одержимо криву $(\alpha(0))_c$ як функцію густини, наведену на рис. 4.

На осі абсцис знаходимо точку (4.10), $\mathfrak{M}_3 = 0$ ставимо перпендикуляр до перетину з кривою $(\alpha(0))_c$ і одержуємо значення критичної температури T_c . Уся ця операція була акуратно проведена в роботі [45]. З умови (4.10) було знайдено універсальне значення критичної густини

$$\eta_c = 0,130443. \quad (4.12)$$

Таке саме значення було одержано в роботі [66] при розгляді можливостей рівняння ван-дер-Ваальса для твердих сфер. Величина універсальної густини (4.12) була використана В. Коломійцем [39–43] для визначення діаметра твердої кульки при розгляді області критичної точки в ряді фізичних систем. Використовувалось співвідношення

$$\eta_c = \frac{\pi}{6} \left(\frac{N}{V} \right)_{cr}^3 \sigma_{cr}^3, \quad (4.13)$$

в якому η_c – величина (4.12), $\left(\frac{N}{V} \right)_{cr}$ – експериментальне значення критичної густини для певного об'єкта, σ_{cr} – ефективний діаметр частинки об'єкта. Було показано, що розрахований при заданих

Таблиця 3. Критичні температури та ефективні діаметри сфер для різних систем [1, 45]

Система	P_c , атм.	P_c , атм. [1]	T_c , °C (exp.)	T_c , °C [1]	σ_0 , Å (exp.)	σ_0 , Å	σ/σ_0	ε/K_B , К
CO-CO	34,532	37,92	-140,23	-138,46	3,76	3,37	0,898	100,2
Ar-Ar	47,964	51,75	-122,65	-123,27	3,405	3,14	0,922	119,8
Kr-Kr	54,182	56,76	-63,1	-67,84	3,6	3,367	0,935	171
Xe-Xe	57,537	65,88	16,62	16,84	4,1	3,71	0,905	221
O ₂ -O ₂	49,77	54,76	-118,84	-110,8	3,58	3,18	0,89	117,5
N ₂ -N ₂	33,55	44,08	-147,05	-150,02	3,698	3,365	0,91	95,05

η_c і $(\frac{N}{V})_{cr}$ діаметр σ_{cr} збігається з координатою першого піка структурного фактора об'єкта. Результати розрахунків занесені у табл. 3.

І, накінець, нам необхідно підтвердити гіпотезу Ландау і Вільсона, що справді $C_1(T)$ пропорційне до τ . Для цього з виразу (3.24) для C_1 віднімемо вираз (4.3) – рівне нулеві значення C_1 у критичній точці. Тоді для C_1 одержимо

$$C_1 = (\alpha_c(0) - \alpha(0)) + r^*(T_c) - r^*(T) + R^0 \left[a_4 (u^*(T_c))^{-1/2} - u^*(T)^{-1/2} \right] + \left[\sqrt{u^*(T_c)} - \sqrt{u^*(T)} \right].$$

Виділяючи τ , одержуємо (наприклад, $\alpha_c(0) - \alpha(0) = \tau\alpha(0)$),

$$C_1 = \tau\tilde{C}_1, \quad \tilde{C}_1 = \alpha(0)\tilde{c}_{11} + [\alpha_c(0)]^{-1}\tilde{c}_{12}, \quad (4.14)$$

де $\tilde{c}_{11} = (1 - \bar{r} + R^0\sqrt{\bar{u}})w^{-1}$, $\tilde{c}_{12} = a_4 R^0(\bar{u})^{-1/2}w^{-1}$. І так, справді, C_1 є лінійною функцією τ , як справедливо це постулювали Ландау і Вільсон в [33, 38].

5. Межі критичного режиму

У попередньому параграфі ми одержали перший фундаментальний результат – критичну точку, довели справедливість теореми 2, описали поведінку системи вздовж критичної ізотерми $T = T_c$ і саму критичну точку. Ми показали, що конкретні форми рекурентних рівнянь (3.23) чи (3.27) та їх розв'язки (3.36) є неперервними функціями температури і густини. Це ж саме стосується і властивостей загальних рекурентних співвідношень (3.17), (3.18), справедливих для всіх значень параметра поділу s . При температурах як $T > T_c$, так і $T < T_c$, виходячи з неперервності коефіцієнтів рівнянь, існують області температур і густин

ΔT^* і $\Delta \eta^*$, в яких має місце КР між коефіцієнтами блочних гамільтоніанів, означений теоремою 2 і співвідношеннями (3.22). Але при тому, згідно з теоремою 1, існує межа КР. В рекурентних рівняннях (3.17) та (3.18) КР, тобто розв'язки ренормгрупового типу, існують лише до певних значень $n = n_\tau$ чи $n = m_\tau$, а далі, згідно з теоремою 1, вони, як і базисна густина міри, переходять в гаусовий розподіл.

Потрібно знайти величину m_τ – точку виходу з КР для кожного $|\tau| \neq 0$. Спершу покажемо, що розв'язки ренормгрупового типу (3.36) не задовольняють теорему 1 при $T \neq T_c$. Дійсно, згідно з (3.36),

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(T) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{r^* + q + C_1 E_1^n - C_2 R E_2^n}{s^{2n}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{C_1 E_1^n}{s^{2n}} = 0, \quad s < E_1 < s^2 \quad (5.1)$$

та

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_4^{(n)}(T) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{C_1 R' E_1^n}{s^{4n}} > \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{const}}{s^{3n}}.$$

Отож, КР при $\tau > 0$ панує лише у певних шарах фазового простору. Для кожного $\tau > 0$ існує певне граничне значення m_τ – номера шару у фазовому просторі ρ_k . При $n < m_\tau$ рекурентні рівняння мають розв'язки ренормгрупового характеру. Вони впливають з четвірної базисної густини міри розподілу мод флуктуацій густини ρ_k для хвильових векторів $\frac{B'}{s^{m_\tau}} < k \leq B'$. Для $n > m_\tau$ розподіл стає гаусовим довкола значень $\rho_k = 0$. Критична ізотерма $\tau = 0$ є особливим місцем точок. Тут справедлива теорема 2, яка стверджує, що криві $d^{(n)}(k, T_c)$ і $a_4^{(n)}(T_c)$ синхронно, відносно осі k , стягуються до нуля при $n \rightarrow \infty$ в результаті поступового інтегрування по шарах у фазовому просторі

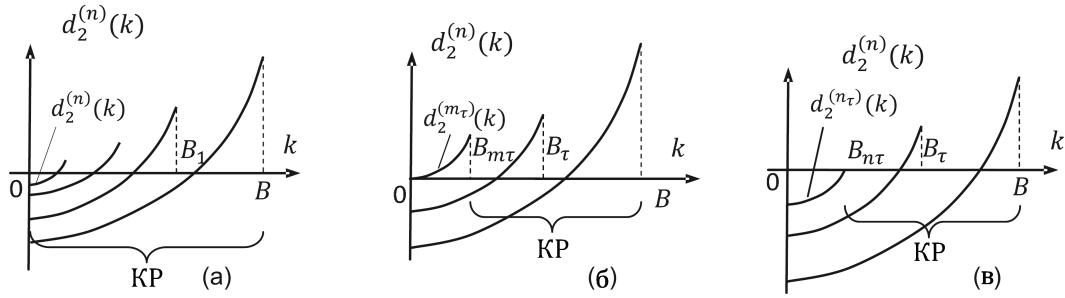


Рис. 5. Еволюція ізотерм $d_2^{(n)}(k)$ залежно від номера n -шару фазового простору, в якому ведеться інтегрування по ρ_k : а - $T = T_c$; б - $T > T_c$; в - $T < T_c$

ρ_k . Схематично це зображено на рис. 5, а. У формулі (3.22), яка характеризує процес у критичній точці, $\frac{r_n}{s^{2n}}$ описує поведінку $(a_2 - |\alpha(0)|)_c^{(n)}$, тобто $d_c^{(n)}(0)$, а доданок $\frac{q}{s^{2n}}$ - поведінку $|\alpha(0)|2b(k^2)_c^{(n)}$. При $n \rightarrow \infty$ виникає синхронність у звукуванні кривої $d^{(n)}(k)$ до осі абсцис (осі k). При температурах, що перевищують критичну, $\tau > 0$, нижній кінець на кривих $d^{(n)}(k)$ рухається вгору скоріше, ніж знижується їх верхній кінець. Крива $d^{(n)}(k)$ "вискакує" на вісь абсцис, як це схематично подано на рис. 5, б. Тобто, при $k > B_n$ коефіцієнт $d^{(n)}(k)$ у виразі (3.4) для $E_4^{(n)}(\rho)$ стає додатним. В інтегралах (3.3) можна обмежитись гаусовою густиною міри як базовою. КР розподілу мод флуктуацій густини закінчується, виникає режим, який назовемо "граничним гаусовим режимом" (ГГР). Відповідним чином змінюється порядок інтегрування у виразах (3.3) при $\tau > 0$.

Знайдемо верхню по температурі границю КР, що визначатиметься з умови

$$d^{(m_\tau)}(0) = 0, \quad d^{(m_\tau)}(k) > 0. \quad (5.2)$$

З формули (3.35) маємо

$$r^* + C_1 E_1^{m_\tau} - C_2 R E_2^{m_\tau} = 0 \quad \text{або} \quad d^{(m_\tau)}(0) = 0. \quad (5.3)$$

При визначенні m_τ нехтуватимемо доданком $C_2 R E_2^{m_\tau}$. Тоді

$$m_\tau = -\frac{\ln \tau}{\ln E_1} + \frac{\ln(|r^*|/\tilde{C}_1)}{\ln E_1}, \quad (5.4)$$

при $\tau \rightarrow 0$ $m_\tau \rightarrow \infty$.

З рис. 5, в випливає, що для $\tau < 0$ рух кривих $d^{(n)}(k)$ буде відбуватись таким чином, що їх верхній кінець опускатиметься скоріше, ніж підніматиметься нижній і матимемо ситуацію, зображену на

рис. 5, в. Це означає, що при $\tau < 0$ при певному n_τ :

$$\begin{aligned} d^{(n_\tau)}(B_{n_\tau}) &= 0; \quad d^{(n_\tau)}(k) < 0; \\ a_2^{(n_\tau)} - |\alpha(0)| + q B_{n_\tau}^2 &= 0; \\ q &= 2b^2 |\alpha(0)|; \quad B_{n_\tau} = B' s^{-n_\tau}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Знову таки на основі (3.35) можна записати

$$r^* + C_1 E_1^{n_\tau} - C_2 R E_2^{n_\tau} + |\alpha(0)| = 0,$$

(оскільки $2b(B')^2 = 1$), але тепер $C_1 = \tau \tilde{C}_1 < 0$. При оцінці нехтуємо доданком $C_2 R E_2^{n_\tau}$ і одержуємо

$$n_\tau = -\frac{\ln |\tau|}{\ln E_1} + \frac{\ln\{\tilde{C}_1^{-1}(r^* + |\alpha(0)|)\}}{\ln E_1}. \quad (5.6)$$

Числа m_τ і n_τ досить близькі між собою. Для $s = s^*$ при $|\tau| = 0,01$ $m_\tau = 2,044$; $n_\tau = 1,828$ при $|\tau| = 10^{-4}$, $m_\tau = 4,226$, $n_\tau = 4,001$. Критична ізотерма $d(T_c)$ перетинає вісь абсцис (вісь хвильового вектора \mathbf{k}) у точці

$$B_0 = B'(1 - a_2' / |\alpha_c(0)|)^{1/2}, \quad (5.7)$$

де $\alpha_c(0) = \beta_c \tilde{\Phi}(0) \frac{N'}{V}$.

Ізотерми $d^{(n)}(T)_{T > T_c}$, ($|\alpha(0)| < |\alpha_c(0)|$) перетинають вісь абсцис у точках, розташованих зліва від точки B_0 , $B_n(T)_{T > T_c} < B_0(T_c)$, а ізотерми $d^{(n)}(T)_{T < T_c}$ перетинають вісь абсцис справа від B_0 . Тепер на основі (5.4) і (5.6) можемо визначити область температур, у якій має місце КР або ренормгрупова симетрія між коефіцієнтами блочних гамільтоніанів.

Означення. Область КР обмежена зверху ізотермою $d(k, T_h) = a_2 - |\alpha(k)|_{T=T_h}$, для якої точка перетину з віссю абсцис рівна

$$B(T_h) = B_{m_\tau} = B' / s^{m_\tau}. \quad (5.8)$$

У вихідному гамільтоніані в (1.80) вона перетинає вісь абсцис (вісь k) у точці $B(T_h) = B_{m_\tau}$. З урахуванням параболічної апроксимації (3.13) маємо

$$\begin{aligned} d(B_{m_\tau}, T_h) &= a'_2 - |\alpha(B_{m_\tau}, T_h)| = \\ &= a'_2 - |\alpha(0)|(1 - 2b^2(B_{m_\tau})^2) = 0. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Підставляємо $B_{m_\tau} = B'/s^{m_\tau}$, $2b^2(B')^2 = 1$, m_τ з (5.4) і $s^{-m_\tau} = \exp(-m_\tau \ln s) = \exp\left[\left(\ln \tau - \ln |r^*|/\tilde{C}_1\right) \frac{\ln s}{\ln E_1}\right] = \tau^\nu (|r^*|/\tilde{C}_1)^{-\nu}$ і одержуємо

$$\tau_h^\nu \left(\frac{\tilde{C}_1}{\tau^*}\right)^\nu = \sqrt{1 - \frac{a'_2}{|\alpha(0)|}}, \quad (5.10)$$

де $\nu = \frac{\ln s}{\ln E_1}$ – критичний індекс кореляційної довжини. При $s = s^* = 3,5862$, $\nu = 0,605$. З правої сторони (5.10) маємо величину, обернену до кореляційного радіуса, притаманного гаусовій густині міри, зліва – величина, обернена до радіуса кореляції у четвертій густині міри.

Границя КР при $\tau > 0$ визначається точкою

$$\begin{aligned} B_{m_\tau} &= B' \tau^\nu (|r^*|/\tilde{C}_1)^{-\nu} = B' \tau^\nu (\tilde{C}_1/|r^*|)^\nu, \\ \lim_{\tau \rightarrow 0} B_{m_\tau} &= \lim_{\tau \rightarrow 0} B' \tau^\nu (\tilde{C}_1/|r^*|)^\nu = 0. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Кожна ізотерма $d(k, T)$ починається у точці з координатами: по осі абсцис $k = B'$, по осі ординат $d(B', T) = a'_2$. Рівняння кривої, що розмежує КР від ГПР та має проходити через дві точки (B', a'_2) і $(B_{m_\tau}, 0)$, набуває вигляду

$$d(k, T_h) = a'_2 \left(1 - \frac{1 - 2b^2 k^2}{1 - 2b^2 B_{m_\tau}^2}\right). \quad (5.12)$$

Отже, ми визначили у вихідному гамільтоніані (1.80) ізотерму (5.12), яка при $T > T_c$ розмежує зверху область теплових флуктуацій густини гаусового типу від області флуктуацій, що відбуваються у КР.

Ізотерма $d(k, T_l)$ (low), що відокремлює область $\rho_{\mathbf{k}}$ – мод коливань густини ренормгрупового типу, шукається на основі співвідношення (5.6). Виконуючи аналогічні перетворення, одержимо точку перетину граничної ізотерми $d(k, T_l)$ з віссю абсцис:

$$B(T_l) = B_{n_\tau}. \quad (5.13)$$

Беручи до уваги співвідношення (5.6) та

$$d(B_{n_\tau}, T_l) = a'_2 - |\alpha(0)|(1 - 2b^2(B_{n_\tau})^2) = 0,$$

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди. 2015. Т. 10, № 1

$$B_{n_\tau} = B'/s^{n_\tau}, \quad 2b^2(B')^2 = 1,$$

приходимо до рівності¹¹:

$$a'_2 - |\alpha(0)|(1 - 2B'^2 b^2 s^{-2n_\tau}) = 0.$$

З неї, з врахуванням $s^{-2n_\tau} = |\tau|^{2\nu} (r^* + |\alpha(0)|)^{-2\nu} \tilde{C}_1^{2\nu}$ знаходимо

$$|\tau_l|^\nu \left(\frac{\tilde{C}_1}{r^* + |\alpha(0)|}\right)^\nu = \sqrt{1 - \frac{a'_2}{|\alpha(0)|}}.$$

Границя КР при $\tau < 0$ визначається точкою

$$B_{n_\tau} = B'/s^{n_\tau} = B' |\tau|^\nu \left(\frac{\tilde{C}_1}{r^* + |\alpha(0)|}\right)^\nu. \quad (5.14)$$

Рівняння ізотерми $d(k, T_l)$, що розмежує КР від ГПР (інверсний гаусовий режим при $\tau < 0$) та проходить через дві точки (B', a'_2) і $(B_{n_\tau}, 0)$, буде таким:

$$d(k, T_l) = a'_2 \left(1 - \frac{1 - 2b^2 k^2}{1 - 2b^2 B_{n_\tau}^2}\right). \quad (5.15)$$

Закінчуючи цей параграф, подамо ілюстрацію кривих $d^{(n)}(k)$, що виникають в результаті інтегрування статистичної суми у формулах (3.3)–(3.6).

На рис. 5, а подана ілюстрація еволюції критичної ізотерми $d^{(n)}(k, T_c)$. В результаті інтегрування по шарах у фазовому просторі $\rho_{\mathbf{k}}$ при $T = T_c$, криві $d^{(n)}(k)$ сходяться до нуля при $n \rightarrow \infty$; на рис. 5, б – еволюція $d^{(n)}(k)$ при $T > T_c$, крива $d^{(m_\tau)}$ зображає верхню межу КР; на рис. 5, в – еволюція $d^{(n)}(k)$ при $T < T_c$, крива $d^{(n_\tau)}$ зображає нижню межу КР.

6. Інтегрування статистичної

суми $\Xi_L^{(1)}$ по всіх $\rho_{\mathbf{k}}$ з $k \neq 0$ при $T \geq T_c$

В результаті розгляду рівнянь Ейлера для форми (1.81) ми зробили висновок, що інтегрування статистичної суми $\Xi_L^{(1)}$ розпадається на два етапи: інтегрування по всіх $\rho_{\mathbf{k}}$ з $k \neq 0$ та інтегрування по макроскопічній змінній ρ_0 . Кожне з них дає макроскопічний результат, обидві дії взаємно пов'язані

¹¹ $a_2 - |\alpha(0)| + |\alpha(0)|s^{-2n|\tau|} = 0,$

$$\begin{aligned} s^{-2n|\tau|} &= e^{-2n|\tau| \ln s} = e^{-2 \ln s \left[-\frac{\ln |\tau|}{\ln E_1} + \frac{\ln(r^* + |\alpha(0)|)}{\ln E_1} - \frac{\ln \tilde{C}_1}{\ln E_1} \right]} = \\ &= e^{\ln |\tau| \frac{2 \ln s}{\ln E_1} - \ln(r^* + |\alpha(0)|) \frac{2 \ln s}{\ln E_1} + \ln \tilde{C}_1 \frac{2 \ln s}{\ln E_1}}, \\ \frac{\ln s}{\ln E_1} &= \nu, \quad e^{\ln |\tau|} = |\tau|. \end{aligned}$$

між собою. Спершу ведеться повне інтегрування по змінних $\rho_{\mathbf{k}}$, $k \neq 0$, в результаті якого одержується вільна енергія усіх мод коливань густини, а також результуюча форма гамільтоніана для інтегрування по ρ_0 . В інтегралах по $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ відсутні вирази, до складу яких входив би хімічний потенціал μ . Тому в результаті інтегрування по $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ одержуємо вирази саме для вільної енергії $F(T, \frac{N}{V})$. У складі $F(T, \frac{N}{V})$ відсутній хімічний потенціал і для системи відліку, бо у виразах (1.44)–(1.48) для кумулянтів $\mathfrak{M}_n(0)$ ми обмежились їх виразами при $k = 0$. Останні дорівнюють флуктуаціям числа частинок. Флуктуації виражаються за правилами термодинаміки через стисливість системи відліку та через її похідні по об'єму. Має місце еквівалентність результатів канонічного і великого канонічного розподілу для системи відліку. В області критичної точки рідина–пара термодинамічні функції системи відліку (системи твердих кульок) є неперервними, монотонними функціями густини і температури. За цієї причини ми не використовували співвідношення $\frac{\partial \ln \Xi_0}{\partial \beta \mu_0} = \langle N \rangle$, яке вкупі зі співвідношенням $P_0 V = kT \ln \Xi_0$ дає рівняння огинаючої для системи відліку. Немає жодних особливостей у системі відліку поблизу $T = T_c$.

Нагадаємо також, що ВСС нам потрібна, щоб описати фазовий перехід першого роду у сфері газу об'ємом V , числом частинок N , що полягатиме у виникненні двофазної системи газ–рідина з розподілом $N = N_g + N_l$, де N_g і N_l будуть відповідно змінюватись. Тому надалі у рівнянні $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \langle N \rangle$ ми всюди писатимемо N замість $\langle N \rangle$ (спочатку процесу $N_g = N$, $N_l = 0$, вкінці – $N_g = 0$, $N_l = N$).

Повернемось до розрахунку статистичної суми Ξ_L , заданої у формулі (1.80):

$$\Xi_L = \Upsilon \Xi_L^{(1)}.$$

Ми працюємо в області, дуже близькій до $T = T_c$, $\eta = \eta_c$. Замість \mathfrak{M}_2 і \mathfrak{M}_4 підставимо їх значення при $T = T_c$, $\eta = \eta_c$, відповідно до (1.78). Для \mathfrak{M}_3 беремо його значення при $T = T_c$, $\mathfrak{M}_3(T_c) = 0$, також і $\Delta = 0$, для Υ матимемо $\Upsilon = \exp \frac{1}{2} |\alpha(0)| \mathfrak{M}_1^2$.

У виразі для $\Xi_L^{(1)}$ потрібно подати результат інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$ для $k \neq 0$. Відповідно до рис. 5, б ми виконали інтегрування у КР. Формула (3.3) запишеться

$$\Xi_L^{(1)} = C \prod_{n=1}^{m_\tau} \mathcal{A}_n \int \exp E^{(m_\tau)}(\rho)(d\rho)^{N_{m_\tau}}, \quad (6.1)$$

де

$$E^{(m_\tau)} = \left\{ \sqrt{N}(\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) \mu^* - \frac{1}{2} \sum_{k < B_{m_\tau}} d^{(m_\tau)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \sum_{k_1 \dots k_4} \frac{1}{4!} \frac{1}{N_{m_\tau}} a_4^{(m_\tau)} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\substack{k_1 \dots k_4 \\ 0 < k_i < B_{m_\tau}}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\}. \quad (6.2)$$

Добуток $\prod_{n=1}^{m_\tau} \mathcal{A}_n$ є результатом інтегрування по m_τ шарах фазового простору, в яких “панує” КР. Кожна статсума шару \mathcal{A}_n має вигляд

$$\mathcal{A}_n = \left[Q \left(\frac{d^{(n-1)}(B_n B_{n-1})}{(2\pi)^2}, \frac{a_4^{(n-1)}}{(2\pi)^4} \right) \right]^{N_{n-1}} \times \\ \times \left[Q \left(P_2^{(n-1)}, P_4^{(n-1)} \right) \right]^{N_n} \sqrt{2}^{N_n - N_{n-1}}, \\ \mathcal{A}_n = \exp -\beta F_n, \quad (6.3)$$

де F_n – вільна енергія n -го шару у КР;

$$Q \left(\frac{d^{(n-1)}(B_n B_{n-1})}{(2\pi)^2}, \frac{a_4^{(n-1)}}{(2\pi)^4} \right) = \\ = \sqrt[4]{\frac{12}{a_4^{(n-1)}}} (z^{(n-1)})^{1/4} \exp[z^{(n-1)}] \mathcal{K}_{1/4}(z^{(n-1)}), \quad (6.4)$$

$$Q \left(P_2^{(n-1)}, P_4^{(n-1)} \right) = \\ = \frac{1}{2\pi} \sqrt[4]{\frac{12\zeta^{(n-1)}}{P_4^{(n-1)}}} \exp[\zeta^{(n-1)}] \mathcal{K}_{1/4}(\zeta^{(n-1)}), \\ z^{(n-1)} = \frac{3}{4} \frac{[d^{(n-1)}(B_n B_{n-1})]^2}{a_4^{(n-1)}},$$

$$\zeta^{(n-1)} = \frac{3}{4} \frac{[P_2^{(n-1)}(z^{(n-1)})]^2}{P_4^{(n-1)}(z^{(n-1)})}.$$

Ми розглядаємо оптимальний варіант поділу на фазові шари, покладаючи $s = s^* = 3,5862$, тоді $z^{(n)}$ – дуже мале, $z^* = 0$, а $\zeta^{(n)}$ – величина суттєво більша від одиниці $\zeta^{(n)} = \zeta_0 s^3$, $\zeta_0 \approx 1$ (див. (3.10)). Для $z^{(n-1)}$ з врахуванням (3.36) маємо

$$z^{(n-1)} = \frac{3}{4} \frac{(r^* + q + C_1 E_1^{(n-1)})^2}{(u^* + C_1 R' E_1^{(n-1)})}. \quad (6.5)$$

Усі функції у (6.4) можна розкласти в ряд Тейлора по $z^{(n)} - z^*$, $z^* = 0$. Приходимо до таких формул:

$$\begin{aligned} & \{2z^{(n)}\}^{1/4} \mathcal{K}_{1/4}(z^{(n)}) = \\ & = \frac{\pi}{\Gamma(3/4)} \left(1 - 4\gamma \left(\frac{z^{(n)}}{2}\right)^{1/2}\right) \exp(-z^{(n)}), \\ & \sqrt{\zeta^{(n)}} \exp[\zeta^{(n)}] \mathcal{K}_{1/4}(\zeta^{(n)}) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(1 - \frac{3}{32}(\zeta^{(n)})^{-1}\right), \\ & \gamma = \Gamma(3/4)/\Gamma(1/4) \simeq 0,338, \quad \Gamma(3/4) = 1,225, \\ & \zeta^{(n)} = \zeta_0 s^3 \left(1 + 1,374 \sqrt{\frac{z^{(n)}}{2}}\right). \end{aligned}$$

Тут $r^* + q = z^* = 0$, $u^* > C_1 R_1' E_1^{(n-1)}$. Після підстановки і акуратних збирань знаходимо

$$\begin{aligned} F_n^{\text{KP}} & = -kT \left[N_{n-1} \ln Q(d^{(n-1)} \dots) + \right. \\ & \left. + N_n \ln Q(P_2^{(n-1)} \dots) - \frac{N_{n-1} - N_n}{2} \ln 2 \right] = \\ & = -N' kT s^{-3(n-1)} \left\{ (n-1) \ln s(1-s^{-3}) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{4}(1-s^{-3}) \ln u^* + 1,043(1-s^{-3}) + \right. \\ & \left. + 0,219s^{-3} - 2\gamma \sqrt{\frac{3}{2}} (u^*)^{-1/2} (r^* + q + cE_1^{(n-1)}) \right\}. \quad (6.6) \end{aligned}$$

Цей вираз підсумовується по n у КР $B_{m_\tau} \leq k < B'$, для якого справедлива ренормгрупова симетрія, і, нехтуючи доданками $\sim s^{-3}$, одержуємо

$$\begin{aligned} F_{\text{KP}} & = -N' kT \left\{ -m_\tau s^{-3m_\tau} \ln s + (1 - s^{-3m_\tau}) \times \right. \\ & \left. \times \left[1,043 - 0,828 \frac{r^* + q}{\sqrt{u^*}} - \frac{1}{4} \ln u^* \right] - \right. \\ & \left. - (1 - (s^{-3} E_1)^{m_\tau}) (1 - s^{-3} E_1)^{-1} 0,828 C_1 (u^*)^{-1/2} \right\}. \quad (6.7) \end{aligned}$$

Відповідно до (5.4) $m_\tau \sim -\ln \tau / \ln E_1$ і перший доданок у F_{KP} буде пропорційний до величини $\tau^{3\nu} \ln \tau$, де $\nu = \ln s / \ln E_1$. Якби такий доданок залишався існувати у виразі для повної вільної енергії F , це приводило б до порушення властивостей однорідності термодинамічних функцій.

У виразі (6.1) ми розглянули добуток $\prod_{n=1}^{m_\tau} \mathcal{A}_n$. Він є результатом інтегрування у КР. Тепер перейдемо до інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$, для $0 < k < B_{m_\tau}$.

Згідно з рис. 5, б у цій області k при $T > T_c$ коефіцієнт $d^{(m_\tau)}(k)$ всюди додатний. Це означає, що інтеграл $\int \exp[E^{(m_\tau)}(\rho)] (d\rho)^{N_{m_\tau}}$ можна розрахувати у гаусовій базисній густині міри. Не зачіпаючи інтеграла по ρ_0 , розглянемо інтегралами по $\rho_{\mathbf{k}}$, $0 < k < B_{m_\tau}$. Позначимо через Z_{m_τ} статистичну суму

$$\begin{aligned} Z_{m_\tau} & = \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d^{(m_\tau)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{4!} \frac{1}{N_{m_\tau}} \sum_{k_1 \dots k_4} a_4^{(m_\tau)} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\} (d\rho)^{N_{m_\tau}}. \quad (6.8) \end{aligned}$$

Четвірний доданок запишемо у вигляді

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4!} \frac{1}{N_{m_\tau}} \sum_{k_1 \dots k_4} a_4^{(m_\tau)} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} = \\ & = a_4^{(m_\tau)} \frac{1}{N_{m_\tau}} \left[\frac{1}{8} \sum_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{-\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{-\mathbf{k}_2} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{3!} \rho_0 S_{k_1 k_2 k_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4!} S_{k_1 \dots k_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right]. \quad (6.9) \end{aligned}$$

Символ S означає незвідну суму векторів $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0$ і $\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4 = 0$ відповідно. У першому доданку (6.9) замінимо $\frac{1}{N_{m_\tau}} \sum_{k < B_{m_\tau}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}$ середнім значенням, покладаючи:

$$a_4^{(m_\tau)} \frac{1}{N_{m_\tau}} \frac{1}{8} \sum_{k_1, k_2} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{-\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{-\mathbf{k}_2} = \frac{1}{2} A \sum_{k < B_{m_\tau}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}, \quad (6.10)$$

де

$$A = \frac{1}{4} a_4^{(m_\tau)} \frac{1}{N_{m_\tau}} \sum_{k < B_{m_\tau}} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad A > 0.$$

Тоді для (6.8) одержимо

$$\begin{aligned} Z_{m_\tau} & = \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k < B_{m_\tau}} (d^{(m_\tau)}(k) + A) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} \times \\ & \times \left[1 + \frac{N_{m_\tau}^{-2}}{2} \left(\frac{a_4^{(m_\tau)}}{3!} \rho_0 S_{k_1 k_2 k_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{a_4^{(m_\tau)}}{4!} S_{k_1 \dots k_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right)^2 + \dots \right] (d\rho)^{N_{m_\tau}}. \quad (6.11) \end{aligned}$$

За означенням $d^{(m_\tau)}(0) = 0$, тому

$$d^{(m_\tau)}(k) + A = A + 2b^2|\alpha(0)|k^2.$$

Обмежимося в (6.11) нульовим наближенням, покладаючи

$$Z_{m_\tau}^0 = \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{k < B_{m_\tau}} (A + 2b^2\alpha(0)k^2)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} \right] \times \\ \times (d\rho)^{N_{m_\tau}} = \prod'_{k < B_{m_\tau}} \left[\frac{\pi}{(A + 2b^2|\alpha(0)|k^2)} \right]^{1/2}. \quad (6.12)$$

Тут k змінюється у верхній напівсфері. Для нульового наближення $F_{m_\tau}^0$ – вільної енергії в ГГР, одержимо

$$F_{\text{ГГР}}^0 = -kT \ln Z_{m_\tau}^0 = \\ = \frac{1}{2} kT \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{6}{\pi} \int_0^{B_{m_\tau}} k^2 dk \ln [A + 2b^2|\alpha(0)|k^2] - \\ - N_{m_\tau} kT \ln \sqrt{\pi}. \quad (6.13)$$

Множник $\frac{6}{\pi}$ пов'язаний з переходом від сум по кубічній ґратці до інтегрувань по сфері радіусом B_{m_τ} . В результаті інтегрування знаходимо

$$F_{\text{ГГР}}^0 = N' s^{-3m_\tau} \frac{kT}{2} \times \\ \times \left\{ \ln(|\alpha(0)| + A') - 2m_\tau \ln s - \right. \\ \left. - \frac{2}{3} + 2r - 2r^{3/2} \arctg \frac{1}{\sqrt{r}} - \ln \pi \right\}, \quad (6.14)$$

де $r = (A/|\alpha(0)|)s^{2m_\tau}$, $A' = As^{2m_\tau}$. Величину A знаходимо, визначивши з (6.12) та (6.14)

$$\frac{1}{N_{m_\tau}} \sum_{k < B_{m_\tau}} \langle \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N_{m_\tau}} \frac{2}{kT} \frac{\partial F_{\text{ГГР}}^0}{\partial A} = \\ = \frac{s^{2m_\tau}}{\alpha(0)} 3 \left(1 - \sqrt{r} \arctg \frac{1}{\sqrt{r}} \right). \quad (6.15)$$

Нагадаємо, що згідно з (3.22) $a_4^{(m_\tau)} = u_{m_\tau} s^{-4m_\tau}$ і тоді в (6.14):

$$A' = \frac{u_{m_\tau}}{4|\alpha(0)|} (3 - 3\sqrt{r} \arctg(r^{-1/2})). \quad (6.16)$$

Визначаємо A' через r і одержуємо самоузгоджене рівняння для r :

$$r = \frac{3}{4} \frac{u_{m_\tau}}{|\alpha(0)|^2} \left[1 - r^{-1/2} \arctg(r^{-1/2}) \right]. \quad (6.17)$$

З оцінки u_{m_τ} випливає, що r – мала величина, для $\arctg r^{-1/2}$ береться його розклад при великих $r^{-1/2}$. В результаті знаходимо r , з (6.16) знаходимо A' , а з (6.10) – величину \mathcal{A} і

$$\frac{1}{N_{m_\tau}} \sum_{k < B_{m_\tau}} \langle \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} \rangle \sim \frac{r|\alpha(0)|}{u_{m_\tau}} s^{2m_\tau}. \quad (6.18)$$

Виходячи з (6.14) остаточно отримуємо

$$F_{\text{ГГР}} = N s^{-3m_\tau} kT \left\{ -m_\tau \ln s - \frac{1}{2} \ln \pi + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \ln[\alpha(0)(1+r)] - \frac{1}{3} + r - \frac{\pi}{2} r^{3/2} + \dots \right\}. \quad (6.19)$$

Зокрема для $s = s^* = 3,5862$ маємо

$$F_{\text{ГГР}} = N s^{-3m_\tau} kT \{-m_\tau \ln s - 0,5862\}. \quad (6.20)$$

З (5.4) випливає

$$s^{-3m_\tau} = \tau^{3\nu} (|r^*|/\tilde{C}_1)^{-3\nu}.$$

Перший доданок у (6.19), який створює найбільший клопіт у $F_{\text{КР}}$ та у $F_{\text{ГГР}}$, у сумі $F_{\text{КР}} + F_{\text{ГГР}}$ взаємно скорочується. Це означає, що розглядувані окремо величини $F_{\text{КР}}$ та $F_{\text{ГГР}}$ не мають фізичного сенсу. Це накладає також обмеження на справедливість лінійного наближення у розкладах біля нерухомої точки. При $T \rightarrow T_c$ ми маємо користуватись повними рекурентними співвідношеннями (3.5), (3.6) і означення критичної точки подавати сукупністю умов (3.8) і (3.9).

Нам ще залишається розглянути інтеграл по макроскопічній змінній ρ_0 . Виходимо з виразів (6.1) та (6.2), а далі, як це ми робили при розрахунку Z_{m_τ} в (6.11) та (6.12), запишемо інтеграл по ρ_0 при $T > T_c$ так:

$$Z_{m_\tau}^{(\rho_0)} = \int \exp \left[\sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} A \rho_0^2 - \frac{a_4^{m_\tau}}{4! N_{m_\tau}} \rho_0^4 \right] d\rho_0, \quad (6.21)$$

при тому ми нехтували доданком $\sim \left(\frac{a_4^{(m_\tau)}}{N_{m_\tau}} \right)^2 \times \rho_0^2 \langle (S_{k_1 k_2 k_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3})^2 \rangle$, що випливає з (6.11). Тут

A , коефіцієнт при ρ_0^2 – величина позитивна, як і, зрештою, $a_4^{(m_\tau)}$. Справедлива гаусова густина міри як базисна.

Скористаємось макроскопічністю змінної ρ_0 , нагадаємо з (1.77), що $\mathfrak{M}_1 = \sqrt{N}(1 - \Delta)$ і що

$$\Delta = - \left(\mathfrak{M}_2 \xi + \frac{1}{3} \mathfrak{M}_3 \xi^2 \right), \quad \xi = \frac{\mathfrak{M}_3}{|\mathfrak{M}_4|}.$$

Тоді

$$Z_{m_\tau}^{(\rho_0)} = \int \exp(N E(\rho_0)) d\rho_0, \quad (6.22)$$

де

$$E(\rho_0) = \mu^*(\rho_0 + 1 - \Delta) - \frac{1}{2} A \rho_0^2 - \frac{a_4^{(m_\tau)}}{4!} \frac{N}{N_{m_\tau}} \rho_0^4. \quad (6.23)$$

Використовуватимемо метод найбільш швидкого спуску. Знайдемо $\rho_0^{(\max)}$, що надає максимум підінтегральній функції

$$\frac{\partial E(\rho_0)}{\partial \rho_0} = 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \rho_0^2} < 0. \quad (6.24)$$

Будемо мати рівняння

$$\mu^* - A \rho_0^{\max} - \frac{1}{6} a_4^{(m_\tau)} s^{3m_\tau} s_0^3 (\rho_0^{\max})^3 = 0 \quad (6.25)$$

і потрібну умову

$$-A - \frac{1}{2} a_4^{(m_\tau)} s^{3m_\tau} s_0^3 (\rho_0^{\max})^2 < 0. \quad (6.26)$$

Тут $a_4^{(m_\tau)} = u_{m_\tau} s^{-4m_\tau}$, $s_0 = \pi \sqrt{2b}/c$, а з (6.10) та з (6.18) отримуємо

$$A \sim \frac{r|\alpha(0)|}{u_{m_\tau}} s^{2m_\tau} u_{m_\tau} s^{-4m_\tau} \sim r|\alpha(0)| s_0^3 \tau^{2\nu}. \quad (6.27)$$

Приводимо рівняння до стандартної форми:

$$\rho_0^3 + V \rho_0 + W = 0, \quad (6.28)$$

де

$$V = \frac{6A}{u_{m_\tau} s_0^3 \tau^\nu} \sim 6r|\alpha(0)| \tau^{2\nu} \frac{1}{u_{m_\tau} s_0^3 \tau^\nu} \sim \tau^\nu,$$

$$W = -\frac{6\mu^*}{u_{m_\tau} \tau^\nu}.$$

Тут усі величини однакового порядку малості по τ . Порівнюючи перший і другий доданки, бачимо, що

$$\rho_0^{(\max)} \sim \tau^{\nu/2}, \quad \text{а} \quad W \sim \tau^{3/2\nu}.$$

Дискримінант рівняння Q додатний

$$Q = \frac{W^2}{4} + \frac{V^3}{27} > 0, \quad (6.29)$$

рівняння (6.28) має один дійсний розв'язок і два комплексно спряжені. Коли підставити в Q значення W і V , бачимо, що обидва доданки мають однаковий порядок малості по τ і пропорційні до $\tau^{3\nu}$. Тут нічого дивного, бо $B_{m_\tau} = B/s^{m_\tau}$ – переломна точка переходу від четвірної базової до гаусової базової густин міри. З виразу (6.28) випливає, що $\rho_0^{(\max)}$ буде функцією температури, густини і хімічного потенціалу T , η і μ , або T , η та μ^* .

Щоб виключити хімічний потенціал, перейдемо від рівняння (6.23) до рівняння для огинаючої, додаючи до (6.23) умову

$$\frac{\partial \ln Z_{m_\tau}^{(\rho_0)}}{\partial \mu^*} \equiv \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu} = N. \quad (6.30)$$

Одержуємо додаткове до (6.23) рівняння:

$$\frac{\int (\rho_0 + 1 - \Delta) N \exp(N E(\rho_0)) d\rho_0}{\int \exp(N E(\rho_0)) d\rho_0} = N \quad (6.31)$$

або

$$\langle \rho_0 \rangle = \Delta, \quad (6.32)$$

де

$$\langle \rho_0 \rangle = \frac{\int \rho_0 e^{N E(\rho_0)} d\rho_0}{\int e^{N E(\rho_0)} d\rho_0}.$$

Інтеграли розраховуємо методом найбільш швидкого спуску і в результаті одержуємо

$$\langle \rho_0 \rangle = \rho_0^{(\max)} = \Delta, \quad (6.33)$$

де Δ задана в (1.78), $\Delta = -(\xi \mathfrak{M}_2 + \frac{1}{3} \xi^2 \mathfrak{M}_3)$. З (6.25) маємо вираз для μ^* :

$$\mu^* = A \Delta + \frac{1}{6} u_{m_\tau} s_0^3 \tau^\nu \Delta^3. \quad (6.34)$$

Поведінка Δ визначається кумулянтами системи відліку.

За формулою Кардано:

$$\rho_0^{(\max)} = \sqrt[3]{-\frac{W}{2} + \sqrt{Q}} + \sqrt[3]{-\frac{W}{2} - \sqrt{Q}}. \quad (6.35)$$

У дискримінанті Q обидва доданки однакової величини і припускаючи один раз, що A – дуже мала величина, покладаємо $Q \approx \frac{W^2}{4}$ і для $\rho_0^{(\max)}$ буде

$$\rho_0^{(\max)} = \sqrt[3]{-W} = \sqrt[3]{\frac{6\mu^*}{u_{m\tau} s_0^3 \tau^\nu}} \sim \tau^{\nu/2}.$$

Звідси

$$\mu^* = \frac{u_{m\tau} s_0^3 \tau^\nu}{6} \left(\rho_0^{(\max)}\right)^3 = \frac{u_{m\tau} s_0^3 \tau^\nu}{6} \Delta^3 \sim \tau^{\frac{5}{2}\nu}. \quad (6.36)$$

Іншим разом, припускаючи, що ми працюємо біля самої критичної точки, коли $\mu^* = 0$, і тоді

$$\rho_0^{(\max)} \approx \frac{\mu^*}{A} \sim \tau^{\nu/2}.$$

Ми знову таки приходимо до результату (6.26)–(6.36).

Для статистичної суми (6.22), (6.23) з врахуванням (6.33) і (6.34) одержуємо

$$E(\Delta) = \mu^*(\Delta) - \frac{1}{2} A \Delta^2 - \frac{u_{m\tau}}{4!} \tau^\nu \Delta^4, \quad (6.37)$$

$$\begin{aligned} Z_{m\tau}^{(\rho_0)} &= \sqrt{N} \exp N E(\Delta) \times \\ &\times \int \exp \left[\frac{N \ddot{E}(\Delta)}{2} (\Delta - \rho_0)^2 \right] (\rho_0 - \Delta) d\rho_0 = \\ &= \exp N E(\Delta) \sqrt{\frac{2\pi}{\ddot{E}(\Delta)}}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

З врахуванням

$$\ln Z_{\rho_0}^{(m\tau)} = \frac{P_{\rho_0}^{(m\tau)} V}{kT} \quad (6.39)$$

одержуємо внесок у рівняння стану від інтегрування по ρ_0 :

$$\begin{aligned} P_{\rho_0}^{(m\tau)} &= \frac{N}{V} kT \left[\mu^*(\Delta) - \frac{1}{2} A \Delta^2 - \frac{u_{m\tau}}{4!} s_0^3 \tau^\nu \Delta^4 \right] = \\ &= \frac{N}{V} kT \left[\left(A \Delta + \frac{1}{6} u_{m\tau} s_0^3 \tau^\nu \Delta^3 \right) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} A \Delta^2 - \frac{u_{m\tau}}{4} s_0^3 \tau^\nu \Delta^4 \right]. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Таким чином, умовою (6.31), а також (6.25) і (6.33) ми пов'язали між собою дії обох складових потенціалу взаємодії: далекодіючих ван-дер-ваальсівських взаємодій притягання з короткодійними взаємодіями, які ми тут моделювали потенціалом пружних кульок.

Рівняння (6.40) перепишемо в іншій формі:

$$\begin{aligned} P_{\rho_0}^{(m\tau)} &= \frac{NkT}{V} \left[A \Delta \left(1 - \frac{1}{2} \Delta \right) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{6} u_{m\tau} s_0^3 \tau^\nu \Delta^3 \left(1 - \frac{3}{2} \Delta \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Функція $P_{\rho_0}^{(m\tau)}$ має форму кубічної параболи з точкою $\Delta = 0$ точку перегину. Нагадаємо, що $\Delta = 0$ означає критичну густину $\eta_c = 0,13044$.

7. Інтегрування в області $T < T_c$

Як впливає з дослідження рівняння Ейлера, інтегрування у статистичній сумі розбивається на два етапи: інтегрування по всіх змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ з $0 < k \leq B$ і інтегрування по змінній ρ_0 . Кожне з них дає певні термодинамічні макроскопічні результати. Обидва типи інтегрування взаємно пов'язані. Так, у результаті інтегрувань по $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$, $0 < k \leq B$ одержуємо координати критичної точки, критичні індекси, появу ренормгрупової симетрії у послідовності коефіцієнтів блочних гамільтоніанів і граничні гаусові режими. Інтеграл за змінною ρ_0 при $T > T_c$ нічого особливого не додавав до картини, що виникала після інтегрувань по множині $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$. Необхідно відзначити, що ізотерми мали точку перегину на перетині з перпендикуляром прямолінійного діаметра $\Delta = 0$.

Еквівалентність результатів при розгляді у великому канонічному і у канонічному розподілах виступає при $T > T_c$ усюди. Ми, до речі, скористалися цим при засередненні по системі відліку і прийняли для кумулянтів $\mathfrak{M}_1, \dots, \mathfrak{M}_4$ їхні вирази через стисливість (α), що впливали з розгляду у канонічному розподілі.

При $T < T_c$ маємо якісно іншу картину. В системі відбувається фазовий перехід першого роду. У газовій фазі виникає рідка фаза. Відбувається розділення середнього числа частинок між фазами, перехід частинок з однієї фази в іншу. У викладках суттєву роль відіграє хімічний потенціал μ чи узагальнений хімічний потенціал μ^* і рівняння для огинаючої.

При $T < T_c$ основні результати виникають при інтегруванні по змінній ρ_0 .

При $T < T_c$, як видно з рис. 5, 6, настає такий момент n_τ в інтегруванні по шарах фазового простору, коли крива $d^{(n_\tau)}(k)$ стає від'ємною для

всіх k , $0 \leq k \leq B_{n_\tau}$. На точці B_{n_τ} закінчується область КР.

В результаті інтервал індексів k при інтегруванні по $\rho_{\mathbf{k}}$ у статистичній сумі Ξ_L з (1.73) розбивається на три частини: $B \geq k \geq B_{n_\tau}$, $B_{n_\tau} > k > 0$ і $k = 0$ відповідно

$$\Xi_L = \Xi_{\text{КР}} \Xi_{\text{ІГР}} \Xi_{\rho_0}, \quad (7.1)$$

де $\Xi_{\text{КР}}$ – результат інтегрування у КР, $B_{n_\tau} \leq k \leq B$, $\Xi_{\text{ІГР}}$ – результат інтегрування в ІГР і Ξ_{ρ_0} – результат інтегрування по змінній ρ_0 .

На інтервалі ($B_{n_\tau} \leq k \leq B$) відбувається інтегрування четвірної густини міри за методом, розвиненим для моделі Ізінга¹². Для статистичної суми у критичному режимі одержуємо

$$\Xi_{\text{КР}} = \exp\left(-\frac{1}{kT} F_{\text{КР}}\right), \quad (7.2)$$

де

$$F_{\text{КР}} = -NkT\{-n_\tau \mathbf{a}^{3\nu} |r|^{3\nu} \ln s + (1 - \mathbf{a}^{3\nu} |r|^{3\nu}) \tilde{\varphi}_1 + |\tau| (1 - \mathbf{a}^{3\nu-1} |r|^{3\nu-1}) \tilde{\varphi}_2\}.$$

Тут s – параметр поділу фазового простору на шари, $B_{n_\tau} = B/s^{n_\tau}$:

$$\mathbf{a} = \tilde{C}_1 (r^* + |\alpha(0)|)^{-1},$$

$$\tilde{\varphi}_1 = 1,043 - 0,828 \frac{r^* + q}{\sqrt{u^*}} - 0,250 \ln u^*,$$

$$\tilde{\varphi}_2 = 0,828 \frac{\tilde{C}_1}{\sqrt{u^*}} (1 - s^{-3} E_1)^{-1}, \quad q = \bar{q} |\alpha(0)|;$$

$$\bar{q} = \frac{3(1 - s^{-5})}{5(1 - s^{-3})}$$

при $s = s^* = 3,5862$, $\tilde{C}_1 = 0,818|\alpha(0)| + 0,011 \times [|\alpha_c(0)|]^{-1}$, $E_1 = 8,235$.

ІГР виникає після інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$ у КР. Вихідний інтеграл $\Xi_{\text{ІГР}}$ має вигляд

$$\Xi_{\text{ІГР}} = \exp\left[\mu^* \sqrt{N} (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \frac{1}{2} \sum_{k < B_{n_\tau}} d_2^{(n_\tau)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N_{n_\tau}} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 \\ k_i < B_{n_\tau}}} a_4^{(n_\tau)} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right] (d\rho)^{N_{n_\tau}}, \quad (7.3)$$

в якому коефіцієнти $d_2^{(n_\tau)}(k)$ і $a_4^{(n_\tau)}$ формуються в результаті інтегрування в КР (режимі ренорм-групи):

$$d^{(n_\tau)}(k) = (r^* + C_1 E_1^{n_\tau} - C_2 E_2^{n_\tau} R) s^{-2n_\tau} + \tilde{q} k^2,$$

$$a_4^{(n_\tau)} = (u^* + C_1 E_1^{n_\tau} R' + C_2 E_2^{n_\tau} s^{-4n_\tau}),$$

$B_{n_\tau} = \frac{B}{s^{n_\tau}}$; $N_{n_\tau} = \frac{N}{s^{3n_\tau}}$; $\tilde{q} = 2b^2 \alpha(0)$; E_1 і E_2 – власні значення матриці лінійного наближення рекурентних рівнянь. Для інших величин маємо: $R = \frac{R_{12}}{R_{11} - E_2}$; $R' = \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}}$, R_{ij} – матричні елементи матриці лінійного наближення, $C_1 = \tau \tilde{C}_1$, де $\tilde{C}_1 \simeq |\alpha(0)|$, $C_2 \sim 0,02$. Докладні значення C_1 , C_2 , E_1 і E_2 , R і R' подані в [14]. Суттєво, що тепер $C_1 < 0$, бо $\tau < 0$. При $\tau < 0$ при розгляді послідовності блочних інтегралів використовувались не функції Бесселя $K_{1/4}^{(z)}$ і $K_{3/4}^{(z)}$, $z = \frac{3}{4} \frac{(d^{(n)}(B_{n+1} B_n))^2}{a_4^{(n)}}$,

а функції параболічного циліндра $U(0, x)$ і $U(1, x)$, де $x^{(n)} = \sqrt{3} \frac{d^{(n)}(B_{n+1} B_n)}{\sqrt{a_4^{(n)}}}$. Тут $d_2^{(n_\tau)}(k) < 0$ для всіх $k < B_{n_\tau}$. Тим не менше інтеграл (7.3) збігається, інтеграл існує завдяки тому, що $a_4^{(n_\tau)}$ завжди позитивне для всіх $k < B_{n_\tau}$. Використовуємо цей вплив коефіцієнта $a_4^{(n_\tau)}$, зміщуємо $\rho_{\mathbf{k}}$ на величину

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}'} + \sigma \sqrt{N} \delta_{\mathbf{k}}, \quad (7.4)$$

де σ знаходиться з умови максимуму:

$$E_{\text{інв.}}(\sigma) = \frac{1}{2} |d^{(n_\tau)}(0)| \sigma^2 - \frac{1}{4!} a_4^{(n_\tau)} s^{3n_\tau} \sigma^4.$$

Отримуємо $\sigma = \sqrt{\frac{3! |d^{n_\tau}(0)|}{a_4^{(n_\tau)} s^{3n_\tau}}}$. В результаті такого зміщення коефіцієнт $d^{(n_\tau)}(k)$ у (7.3), що має від'ємне значення, замінюється новим, що має позитивне значення:

$$\bar{d}(k) = 2|d^{n_\tau}(0)| + \tilde{q} k^2 > 0.$$

Завдяки цьому при розрахунку у (7.3) можна використати гаусову густину міри. За її допомогою ведемо інтегрування по всіх $\rho_{\mathbf{k}}$ за винятком інтегрування по змінній ρ_0 . В інтегралі по ρ_0 , що залишився у (7.3) в показнику експоненти, завдяки перетворенню (7.4) з'являється кубічний член. Щоб

¹² Викладки цілком аналогічні до тих, що були у випадку $T > T_c$.

його знищити, виконується ще одне зміщення ρ_0 , виявляється що воно є зворотним до (7.4):

$$\rho'_0 = \rho''_0 - \sigma\sqrt{N}. \quad (7.5)$$

В результаті вираз для $\Xi_{\text{ІГР}}\Xi_{\rho_0}$ запишеться у вигляді:

$$\Xi_{\text{ІГР}}\Xi_{\rho_0} = \exp(-\beta F_{n_\tau}) \times \int \exp\left(\sqrt{N}\mu^*(\rho_0 + \tilde{\mathcal{M}}_1) + D\rho_0^2 - \frac{1}{N}G\rho_0^4\right) d\rho_0, \quad (7.6)$$

де F_{n_τ} є результатом інтегрування в ІГР, що починається з формули (7.3), яка, в свою чергу, є продовженням інтегрування у критичному режимі. Величина F_{n_τ} включає в себе результати перетворень зміщення (7.4) і (7.5) та інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$ з $0 < k \leq B_{n_\tau}$. Інтегрування виконувалось з гаусовою густиною міри. Воно таке саме, як це має місце в моделі Ізінга при $T \leq T_c$ і докладно описане у роботах [9, 14, 43].

В результаті для F_{n_τ} маємо вираз

$$F_{n_\tau} = -N'kT\alpha^{3\nu}|r|^{3\nu}(\tilde{\varphi}_3 + n_\tau \ln s), \quad (7.7)$$

де

$$\tilde{\varphi}_3 = \frac{3}{4}\tilde{\mathcal{L}}_1(1/\sqrt{2}) - \frac{1}{32}\bar{u}[\tilde{\mathcal{L}}_1(1/\sqrt{2})]^2 + \alpha_q\bar{u}/2 + \frac{1}{3}[1 - \tilde{\mathcal{L}}_1(1/\sqrt{2})] - \frac{1}{2}\ln(3\alpha(0)/\pi),$$

$$\alpha_q \simeq 0,07, \quad \bar{u} = u^*/(\alpha(0))^2 \approx 0,9,$$

$$\tilde{\mathcal{L}}_1(x) = 3\frac{x - \text{arctg } x}{x^3}, \quad \tilde{\mathcal{L}}_1(x) = 1 + 0(x^2).$$

Наведені тут результати інтегрування в КР та в ІГР залежать від величини параметра s – параметра поділу фазового простору на шари.¹³ Оптимальним значенням s при інтегруванні з четвірною густиною міри є $s = s^* = 3,5862$, для якого параметр $\sqrt{z^*} = (3/4)^{1/2}(r^* + q)/\sqrt{u^*}$ дорівнює нулеві. Важливими є коефіцієнти D і G в показнику підінтегральної функції у формулі (7.6). Для коефіцієнта при ρ_0^2 отримуємо

$$D = \frac{1}{2}|d^{(n_\tau)}(0)| - \frac{a_4^{(n_\tau)}}{8|d^{(n_\tau)}(0)|}\tilde{\mathcal{L}}_1(x) = |\tau|^{2\nu}D_0,$$

$$D_0 = \frac{1}{2}|r_{(n_\tau)}|\left(1 - \frac{u_{n_\tau}}{4|r_{(n_\tau)}|^2}\tilde{\mathcal{L}}_1(x)\right)\left(\frac{\tilde{C}_1}{r^* + |\alpha(0)|}\right)^{2\nu}. \quad (7.8)$$

¹³ Нагадаємо, що інтегрування відбувається у вузькій області температур нижче $T = T_c$, $\tau < 0,01$.

Аналогічно

$$G = \frac{u_{n_\tau}s^{-n_\tau}}{4} = |\tau|^\nu G_0,$$

$$G_0 = \left(\frac{\tilde{C}_1}{r^* + |\alpha(0)|}\right)^\nu \frac{u_{n_\tau}}{4!}, \quad \nu = 0,605.$$

На відміну від моделі Ізінга, в якій вихідні кумулянти $\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2, \mathcal{M}_3, \mathcal{M}_4$ були величинами сталими, у цій задачі вони є функціями густини η .

У формулі (7.6) ми одержали вихідний вираз для дослідження подій нижче T_c .

Підкреслимо важливість розгляду як КР, так і ІГР. В результаті інтегрувань у КР виникає у формулі (7.3) вихідний розподіл для інтегрування в ІГР. А в результаті наступного етапу – інтегрування в ІГР – включаючи перетворення зміщення (7.4), виникає вихідна форма (7.6) для інтегрування по змінній ρ_0 . Як випливає з формули (7.8), коефіцієнт D є сумою двох доданків. Форма першого з них, а саме $\frac{1}{2}|d^{(n_\tau)}(0)|$ – визначається у КР і пов'язана з перетвореннями ренормгрупи, а другий доданок $-\frac{a_4^{(n_\tau)}}{8|d^{(n_\tau)}(0)|}\tilde{\mathcal{L}}_1(x)$ – є внеском від інтегрування в ІГР.

Подібно як це було при $T > T_c$, у випадку $T < T_c$ в результаті інтегрування у довгохвильовій області мод коливань густини $\rho_{\mathbf{k}}$ для k $0 < k \leq B$ маємо доволі пікантну ситуацію. У КР $B_{n_\tau} < k < B$ система не є термодинамічно стійкою, знаки стисливості і теплоємності є нефізичними $(\frac{\partial P}{\partial V})_T > 0$ і $C_V < 0$. Лише включення результатів інтегрування у ГГР (при $T \geq T_c$) і в ІГР (при $T < T_c$) дає сумарне значення вільної енергії, що має усі ознаки термодинамічної стійкості. Це означає, що термодинаміка в критичній точці T_c є границею сум внесків від критичного $B_{n_\tau} \leq k \leq B$ і інверсного (граничного) гаусових режимів $0 < k \leq B_{n_\tau}$.

На закінчення огляду результатів інтегрування у просторі $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ $k \neq 0$ подаємо значення критичних індексів, розрахованих у роботах М. Козловського і І. Пилюка [9, 14–16].

8. Інтегрування по ρ_0 .

Дослідження фазового переходу 1-го роду

Отже, вважається, що у статистичній сумі Ξ здійснено повне інтегрування у просторі $\rho_{\mathbf{k}}$, за винятком інтегрування по змінній ρ_0 .

Наше завдання полягає у дослідженні інтеграла по ρ_0 у формулі (7.6). Після заміни $\rho_0 = \sqrt{N}\rho'_0$,

опускаючи доданки, пропорційні $\ln N$, маємо такий вихідний вираз:

$$\Xi_{\rho_0} = \exp[N\mu^*(1 - \Delta)] \times \int \exp N\{\mu^*\rho_0 + D\rho_0^2 - G\rho_0^4\}d\rho_0. \quad (8.1)$$

Ξ_{ρ_0} є функцією хімічного потенціалу μ^* , густини η і температури τ . Позначимо

$$E(\rho_0) = \mu^*\rho_0 + D\rho_0^2 - G\rho_0^4. \quad (8.2)$$

Тут

$$\mu^* = \mu - \mu_0 - \xi + |\alpha(0)|\tilde{\mathfrak{M}}_1,$$

D і G задані у формулі (7.8), ці величини додатні. Коефіцієнт при ρ^2 у (39) є додатним і підінтегральна функція при малих ρ_0 є зростаючою, а при $\rho_0 \rightarrow \infty$ підінтегральна функція $\exp NE_0(\rho_0)$ прямує до нуля, завдяки доданку $G\rho_0^4$. Показник експоненти у (8.1) пропорційний до N .

Отже, підінтегральна функція може мати один або декілька дуже високих максимумів. Завдяки цьому інтеграл (8.1) можна розрахувати, використовуючи метод найбільш швидкого спуску. Для цього знайдемо точки максимуму $E(\rho_0)$:

$$\frac{\partial E}{\partial \rho_0} = 0; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \rho_0^2} < 0 \quad \text{або} \quad \mu^* + 2D\rho_0 - 4G\rho_0^3 = 0, \quad (8.3)$$

$$2B - 12G\rho_0^2|_{\rho_0=\rho_{0 \max}} < 0,$$

або в стандартній формі:

$$\rho_0^3 + V\rho_0 + W = 0, \quad (8.4)$$

Таблиця 4. Критичні індекси моделі Ізінга, до класу якої належить задача про критичну точку системи газ-рідина

Величина	Метод колективних змінних		Теоретико-польовий підхід [14]	Високотемпературні розклади [14]
	Модель ρ^4 [9, 14, 15]	Модель ρ^6 [16]		
ν	0,605	0,637	0,630	0,638
α	0,185	0,088	0,110	0,125
β	0,303	0,319	0,325	0,312
γ	1,210	1,275	1,241	1,250
Δ_1	0,463	0,525	0,498	0,50

де $V = \frac{-D}{2G}$, $W = -\frac{1}{4}\frac{\mu^*}{G}$, з умовою $3\rho_0^2 + V > 0$, що відповідає (8.3). Рівняння (8.4) має три корені, що випливають з формули Кардано:

$$\rho_0 = \sqrt[3]{-\frac{W}{2} + \sqrt{Q}} + \sqrt[3]{-\frac{W}{2} - \sqrt{Q}}, \quad (8.5)$$

де Q – дискримінант рівняння

$$Q = \frac{W^2}{4} + \frac{V^3}{27}. \quad (8.6)$$

Перший доданок дискримінанта завжди додатний, другий – завжди від’ємний. Тому можуть бути три випадки $Q > 0$, $Q < 0$ і $Q = 0$. В залежності від знака Q маємо один дійсний ($Q > 0$) або три дійсні корені ($Q < 0$)¹⁴. Випадок $Q = 0$ є границею, на якій відбувається розділення розв’язків.

а) Почнемо з $Q > 0$. Рівняння (8.4) має один дійсний і два комплексно спряжені корені. $Q > 0$ означає, що $\frac{W^2}{4} > \left|\frac{V^3}{27}\right|$ і $\left|\frac{W}{2}\right| > \sqrt{Q}$. У зв’язку з цим

$$\rho_0^{(1)} = \sqrt[3]{-\frac{W}{2}} \left\{ \left[1 - \frac{2\sqrt{Q}}{W}\right]^{1/3} + \left[1 + \frac{2\sqrt{Q}}{W}\right]^{1/3} \right\},$$

$$Q = \pm \frac{|W|}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\beta - \frac{1}{8}\beta^2 + \dots\right), \quad (8.7)$$

$$\beta = \left(\frac{V}{3}\right)^3 / \left(\frac{W}{3}\right)^2.$$

Розкладаючи в ряд за степенями β , одержуємо

$$\rho_0^{(1)} = \left(\frac{\mu^*}{4G}\right)^{1/3} \left[1 + \left(\frac{|\beta|}{4}\right)^{1/3} - \frac{1}{12}|\beta| + \frac{\sqrt[3]{2}}{24}|\beta|^{4/3} - 0(\beta^2)\right]. \quad (8.8)$$

Звідки

$$\mu^* = 4G \left[1 + \left(\frac{|\beta|}{4}\right)^{1/3} - \frac{1}{12}|\beta| + \dots\right]^{-3} (\rho_0^{(1)})^3. \quad (8.9)$$

Знак $\rho_0^{(1)}$ визначається знаком μ^* . При $\beta = 1$, $Q = 0$, $\rho_0^{(1)} = \sqrt[3]{\mu^*/G}$, бо

$$\left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \left[1 + \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} - \frac{1}{12} + \frac{\sqrt[3]{2}}{24} - \dots\right] = 1.$$

¹⁴ При $T > T_c$ дискримінант Q завжди позитивний, $Q > 0$.

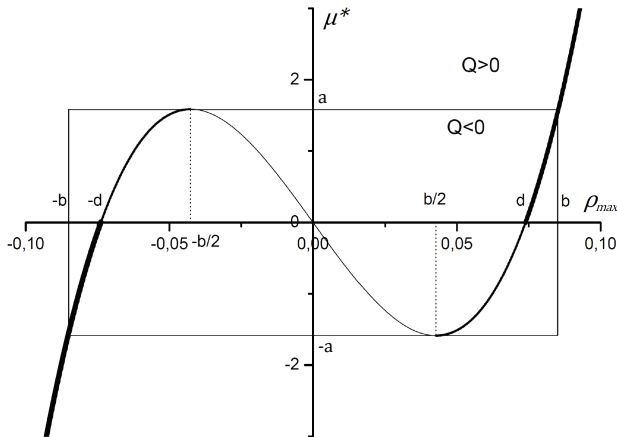


Рис. 6. Криві (8.14) розв'язків рівняння (8.3) для пошуку траєкторій максимальних значень функції $E(\rho_0)$ в інтегралі (8.1) для $\Xi\rho_0$. Розв'язки (8.14) визначають траєкторії ізотермічних процесів. Крива, що проходить між точками $(-b, -a)$ та $(-b/2, a)$, відповідає розв'язкові ρ_{02} , крива $(b, -a)$ – $(b/2, a)$ – розв'язкові ρ_{01} , крива $(-b/2, a)$ – $(b/2, -a)$ – розв'язкові ρ_{03} . Головні максимуми позначені жирними лініями, відносні максимуми – тонкими. Розв'язок ρ_{03} визначає область нестійких станів

Випадок $Q > 0$ означає

$$\left(\frac{\mu^*}{8G}\right)^2 > \left| \left(-\frac{B}{6G}\right)^3 \right| \text{ і } |\mu^*| > G \left(\frac{2B}{3G}\right)^{3/2}.$$

Отже, при $Q > 0$, μ^* , а з ним і корінь ρ_0 змінюються в межах

$$|\mu^*| \geq a, \text{ де } a = G \left(\frac{2D}{3G}\right)^{3/2}, \quad (8.10)$$

$$|\rho_0^{(1)}| \geq b, \text{ де } b = \left(\frac{2D}{3G}\right)^{1/2}.$$

Аналогічні результати ми одержали у розділі 6. Різниця полягала лише в тому, що там формулах не було обмежень на μ^* .

б) Випадок $Q = 0$:

$$\left(\frac{W}{2}\right)^2 = -\left(\frac{V}{3}\right)^3 \text{ або } \mu^* = \pm a = \pm G \left(\frac{2D}{3G}\right)^{3/2}. \quad (8.11)$$

З рівності нулю дискримінанта Q ми одержали значення хімічного потенціалу системи¹⁵. З

¹⁵ А не із загальної умови $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu^*} = N$.

формули (8.5):

$$\rho_0^{(1)} = 2\sqrt[3]{-\frac{W}{2}} = \sqrt[3]{-\frac{\mu^*}{G}} = \sqrt[3]{-\frac{\pm a}{G}}. \quad (8.12)$$

Підставляючи μ^* з (8.11), одержуємо

$$\rho_0^{(1)} = \pm b, \text{ де } b = \sqrt{\frac{2D}{3G}}. \quad (8.13)$$

Ми одержали вузлові точки біфуркації розв'язків на площині $\mu^* \rho_0$. Точці $(-b, -a)$ відповідає точка кореня $\rho_0^{(1)}$, заданого в (8.8) при $\rho_0^{(1)} = -b$ і точці (b, a) відповідає точка кореня $\rho_0^{(1)}$ при $\rho_0^{(1)} = b$ (рис. 6).

в) В області $Q < 0$ рівняння (8.4) має три дійсні корені:

$$\rho_{01} = 2\sqrt{\left|\frac{V}{3}\right|} \cos \varphi/3, \quad \rho_{02} = 2\sqrt{\left|\frac{V}{3}\right|} \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3},$$

$$\rho_{03} = 2\sqrt{\left|\frac{V}{3}\right|} \cos \frac{\varphi + 4\pi}{3},$$

$$\varphi = \arccos t, \quad t = -\frac{W}{2\left(-\frac{V}{3}\right)^{3/2}} = \frac{\mu^*}{a}, \text{ тобто}$$

$$\mu^* = a \cos \varphi, \quad \rho_{01} = b \cos \varphi/3, \quad (8.14)$$

$$\rho_{02} = b \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3}, \quad \rho_{03} = b \cos \frac{\varphi + 4\pi}{3}.$$

Поблизу точки $\mu^* = -a$ маємо $\varphi = \pi$ та: $\rho_{01} = b \frac{1}{2}$, $\rho_{02} = -b$, $\rho_{03} = b \frac{1}{2}$.

Як бачимо, тільки корінь ρ_{02} стикається з коренем $\rho_0^{(1)}$ у точці $(-b - a)$.

Для випадку $\mu^* = a$, $\varphi = 0$ маємо: $\rho_{01} = b \cos 0 = b$, $\rho_{02} = b \cos \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}b$, $\rho_{03} = b \cos \frac{4\pi}{3} = b \cos(\pi + \frac{\pi}{3}) = \frac{1}{2}b$, береться корінь ρ_{01} .

Хімічний потенціал μ^* змінюється в межах $-a \leq \mu^* \leq a$. В точці $\mu^* = 0$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$ $\rho_{02} = -b \frac{\sqrt{3}}{2} = -d$, $\rho_{01} = b \cos \frac{\pi}{6} = d$, де $d = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{D}{G}}$.

Лише корені

$$\rho_{01} = b \cos \frac{\varphi}{3}, \quad \rho_{02} = b \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3} \text{ та } \mu^* = a \cos \varphi \quad (8.15)$$

задовольняють умову максимуму (8.3). Абсолютний максимум $\exp[NE(\rho_0)]$ для кореня ρ_{02} має місце для $\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \pi$ (жирна лінія на рис. 6), а для кореня ρ_{01} – коли $0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$. Відносні максимуми $\exp[NE(\rho_0)]$ існують для ρ_{02} в області $0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}$ і для ρ_{01} в області $\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \pi$.

Крива для головних максимумів узагальненого хімічного потенціалу μ^* має скачок по ρ_0 від $-d$ до $+d$ на осі $\mu^* = 0$.

Має місце плавний перехід розв'язку $\rho_0^{(1)}$ у розв'язок ρ_{02} у точці $(-b, -a)$ і розв'язку $\rho_0^{(1)}$ у розв'язок ρ_{01} у точці (b, a) .

Надалі розглядатиметься ізотермічний процес квазістатичного стиснення газової системи при $\tau = \text{const}$, $\tau < 0$, $|\tau| < \tau^*$.

З формули (8.3) одержуємо значення узагальненого хімічного потенціалу μ^* :

$$\mu^* = -2D\rho_0^{\max} + 4G(\rho_0^{\max})^3, \quad (8.16)$$

яке ця функція набуває вздовж траєкторій найбільш ймовірних термодинамічних процесів. З іншого боку, для μ^* можемо використати його означення (1.33) і (1.78):

$$\mu^* = \beta(\mu - \mu_0) - \xi + |\alpha(0)|(1 - \Delta). \quad (8.17)$$

В результаті одержуємо вираз, що описує траєкторію термодинамічних процесів хімічного потенціалу системи μ :

$$\beta(\mu - \mu_0) = \xi - |\alpha(0)|(1 - \Delta) - 2D\rho_0^{(\max)} + 4G[\rho_0^{(\max)}]^3. \quad (8.18)$$

З цієї рівності випливає, що хімічний потенціал системи відліку дорівнює $-\xi$:

$$\beta\mu_0 = -\xi = -\frac{\mathfrak{M}_3}{|\mathfrak{M}_4|}, \quad (8.19)$$

де \mathfrak{M}_3 і \mathfrak{M}_4 задані формулами (1.47) і (1.48).

9. Однофазні стани газу і рідини

Розв'язок $\rho_{\max}^0 = \rho_0^{(1)}$ заданий виразом (8.7), описує точки (густини) абсолютних максимумів функції $\exp[NE(\rho)]$ в інтегралі (8.1), (8.2) у виразі для Ξ_{ρ_0} . Вважаючи N великим числом, скористуємось методом перевалу, тоді:

$$\ln \Xi_{\rho_0} = N(1 - \Delta)\mu^* + NE(\rho_0^{(1)}). \quad (9.1)$$

Виключаємо μ^* за допомогою умови:

$$\frac{\partial \ln \Xi_{\rho_0}}{\partial \mu^*} = N \quad (9.2)$$

і одержуємо $(1 - \Delta)N + N\rho_1 = N$, звідки

$$\rho_0^{(1)} = \Delta, \quad (9.3)$$

а відповідно до (8.3) та (8.2)

$$\mu^* = \mu^*(\Delta) = -2D\Delta + 4G\Delta^3$$

та

$$E(\rho_0^{\max}) = \mu^*\Delta + D\Delta^2 - G\Delta^4. \quad (9.4)$$

Сукупність співвідношень (9.1) і (9.2) та виразів (1.73)–(1.78) дають нам рівняння стану

$$PV = P_0V + P_1V + P_{\rho_0}V, \quad (9.5)$$

де

$$P_0V = \Theta \ln \Xi_0 \quad (9.6)$$

– внесок від системи відліку,

$$P_1V = \Theta \ln \Xi_1 \quad (9.7)$$

– внесок від інтегралів по ρ_k з $0 < k \leq B$, що включає інтеграли у КР, у ГТР та вільну енергію системи відліку в наближенні кумулянтів \mathfrak{M}_3 і \mathfrak{M}_4 , $\Theta = kT$.

Накінець,

$$P_{\rho_0}V = \Theta \ln \Xi_{\rho_0}, \quad (9.8)$$

$$\ln \Xi_{\rho_0} = N\mathcal{E}(\Delta), \quad (9.9)$$

де згідно з (9.1)–(9.4):

$$\mathcal{E}(\Delta) = \mu^*(\Delta) + D\Delta^2 - G\Delta^4, \quad (9.10)$$

$$\mathcal{E}(\Delta) = -2D\Delta + 4G\Delta^3 + D\Delta^2 - G\Delta^4, \quad (9.11)$$

$$P_{\rho_0}V = \Theta N \left\{ -2D\Delta + 4G\Delta^3 + D\Delta^2 - G\Delta^4 \right\}. \quad (9.12)$$

Сума виразів (9.6), (9.7) та (9.12) в (9.5) зображає ізотерми газового стану при $\Delta \leq -b$ і рідкого стану при $\Delta \geq b$.

Наше головне завдання – розглянути події в області $|\Delta| \leq b$, там, де дискримінант (8.6) рівняння (8.3) є від'ємним, розгляд ведеться в області $\tau < 0$, $|\tau| < \tau^* \simeq 0,02$ і

$$|\eta - \eta_c| < \eta_c \sqrt{\frac{D_0}{G_0}} (\tau^*)^{\nu/2}; \quad (9.13)$$

за означенням критична точка має координати $\tau = 0$, $\Delta(\eta_c) = 0$, $\eta_c = 0,13044$.

Для Δ як функції густини маємо $\Delta = -(\mathfrak{M}_2\xi + \frac{1}{3}\mathfrak{M}_3\xi^2)$. Функція Δ визначається також зі співвідношення (9.3). А для $\rho_0^{(1)}$ маємо значення (8.8),

що характеризує події у дії сил притягання (до його складу входять коефіцієнти D і G). Таким чином, завдяки умові (9.2) відбувається зв'язування ефектів далекосяжного притягання з короткосяжними впливами від системи відліку.

Крім того, у критичній області для $\Delta = \Delta(\eta)$ можемо скористатись розкладом

$$\Delta(\eta) = \Delta(\eta_c) - \left(\frac{d\Delta}{d\eta}\right)_{\eta_c} (\eta - \eta_c). \quad (9.14)$$

Тут також справедливі співвідношення $\left(\frac{d\Delta}{d\eta}\right)_{\eta=\eta_c} = \frac{1}{\eta_c}$, а за означенням критичної точки $\Delta|_{\eta=\eta_c} = 0$, і для (9.14) матимемо:

$$\Delta = \frac{1}{\eta_c}(\eta - \eta_c) \quad \text{та} \quad \eta = \eta_c \Delta + \eta_c. \quad (9.15)$$

Звідси випливає, що для газового стану $\rho_0^{(1)} \leq -b$ та для рідкого стану $\rho_0^{(1)} \geq b$ в (9.15) матимемо відповідні обмеження на значення Δ і на η . Крім того, ми повинні враховувати обмеження на густину у виразі (9.13), а також у зв'язку із розмірами області густин, для яких є додатні значення кумулянта \mathfrak{M}_4 [39,43].

10. Про систему відліку

Повернемось до формули (7.1) для великої статистичної суми Ξ :

$$\ln \Xi = \ln \Xi_0 + \ln \Xi_1 + \ln \Xi_{\rho_0}. \quad (10.1)$$

Ми маємо на меті виділити у правій стороні рівності доданки, що належать тільки до системи відліку. По-перше, це $\ln \Xi_0 = \frac{P_0 V}{\Theta}$, де P_0 – тиск від системи відліку. По-друге, згідно з (9.9), (9.10) та (8.17) для $\ln \Xi_{\rho_0}$ можемо написати

$$\ln \Xi_{\rho_0} = N \left[\beta(\mu - \mu_0) - \xi + |\alpha(0)|(1 - \Delta) \right] + N(D\Delta^2 - G\Delta^4). \quad (10.2)$$

Отож, у правій частині маємо два доданки $N(-\xi - \beta\mu_0)$, пов'язані із системою відліку, які не зникають, коли виключити взаємодію притягання, поклавши $\alpha = 0$. І по-третє, у правій стороні рівності (10.1) слід виділити ще інші вирази, що разом комплектують вільну енергію системи відліку F_0 . Мо- ва йде про множник ¹⁶ $C = \sqrt{2}^{N'-1} [Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4)]^{N'}$,

¹⁶ Вираз для $Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4)$ наведено (1.81).

що входить до складу $\Xi_1 = \exp[-\beta(F_{\text{КР}} + F_{\text{ГР}})]$. Збираючи до купи доданки, що залишаються у виразах (10.1) при $\alpha = 0$, можемо записати (10.1) у вигляді

$$\frac{PV}{\Theta} - \frac{P_0 V}{\Theta} = N\beta\{\mu - \mu_0\} - \beta(F - F_0), \quad (10.3)$$

$$\begin{aligned} \text{де} \\ -\beta(F - F_0) = N \left[|\alpha(0)|(1 - \Delta) + (D\Delta^2 - G\Delta^4) \right] - \\ -\beta(F_{\text{КР}} + F_{\text{ГР}}) - \\ - N \left[\xi - \frac{N'}{N} \left(\ln Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4) + \frac{1}{2} \ln 2 \right) \right], \quad (10.4) \\ N' = N \left(\frac{C}{\sqrt{2}b\pi} \right)^3 \ll N. \end{aligned}$$

Таким чином, до складу F_0 входять

$$\frac{F_0}{\Theta} = -N\xi + N' \left[\ln Q(\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_4) + \frac{1}{2} \ln 2 \right]. \quad (10.5)$$

У наших викладках при розгляді подій у критичній області будемо вважати їх величинами відомими. Ми навели тут вирази для F_0 , щоб сказати, що тиск P_0 і хімічний потенціал μ_0 слід визначати саме з виразу для F_0 , одержаного тут з четвірної базової густини міри при розрахунку якобіана переходу до колективних змінних. Крім того, не вдаючись до скрупульозних розрахунків доданків, що характеризують “чисту” систему відліку, будемо вважати, що в (10.3) можна взаємно скоротити доданки, що стосуються системи відліку, вважаючи рівність

$$-\frac{P_0 V}{\Theta} = -N\beta\mu_0 + \beta F_0$$

тотожністю. Більш скрупульозний розгляд можливості скорочення доданків, що стосуються “чистої” системи відліку, будуть предметом окремих досліджень. При розрахунку хімічного потенціалу системи μ будемо вважати, що

$$\beta\mu_0 = \frac{\partial F_0}{\partial N} \simeq -\xi. \quad (10.6)$$

Виключення системи відліку при розгляді рівняння стану, згідно із формулою (10.3), не входить у наш розгляд і буде предметом окремого дослідження.

11. Область фазового переходу

Розглядається статистична сума (8.1) в області від'ємних значень дискримінанта (8.6) рівняння (8.4). Докладному розглядові підлягає та частина виразу (8.1), яка пов'язана з хімічним потенціалом системи, тобто Ξ_{ρ_0} :

$$\Xi_{\rho_0} = \exp\left[N\mu^*(1 - \Delta)\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[NE(\rho)\right] d\rho. \quad (11.1)$$

В області $Q < 0$ рівняння (8.4) на екстремум підінтегральної функції $\exp NE(\rho)$ має корені (8.14).

Перейдемо до дослідження рівнянь (9.1) та (9.2) для огинаючої у випадку $Q < 0$ (у розділі 9 ми зробили це вже для випадку $Q > 0$).

Розглянемо докладно друге з них

$$\frac{\partial \ln \Xi_{\rho_0}}{\partial \mu^*} - N = 0. \quad (11.2)$$

Беручи до уваги (11.1), матимемо

$$N(1 - \Delta) + \frac{\int_{-\infty}^{\infty} N\rho \exp(NE(\rho)) d\rho}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(NE(\rho)) d\rho} = N$$

або

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \rho \exp(NE(\rho)) d\rho}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(NE(\rho)) d\rho} = \Delta. \quad (11.3)$$

У правій стороні рівняння маємо $\Delta = \Delta(\eta)$, задане у формулах (1.78), в якій фігурують кумулянти системи відліку. У лівій стороні рівняння – величини, пов'язані з ефектами далекосяжного притягання ван-дер-ваальсівських сил.

Інтеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \rho \exp(NE(\rho)) d\rho$ розіб'ємо на дві половини:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho \exp(NE(\rho)) d\rho = \int_{-\infty}^0 \rho \exp(NE(\rho)) d\rho + \int_0^{\infty} \rho \exp(NE(\rho)) d\rho.$$

У першому з них згідно з рис. 6 максимум підінтегральної функції $\exp(NE(\rho))$ має місце для $\rho =$

$\rho_{02} = b \cos \frac{\varphi+2\pi}{3}$, $\frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi$. Це область газового стану речовини. У другому ж максимум функції $\exp(NE(\rho))$ існує для $\rho = \rho_{01} = b \cos \frac{\varphi}{3}$, $0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}$ – це область рідини.

У всьому ж інтегралі (11.3) абсолютний максимум для газової фази крокує разом з відносним максимумом для рідини і, навпаки, абсолютний максимум для рідкої фази крокує поряд із відносним максимумом для газового стану.

Розглянемо інтеграли в (11.3). Позначимо через \mathcal{I} інтеграл:

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho \exp(NE(\rho)) d\rho, \quad (11.4)$$

а через \mathcal{K} інтеграл:

$$\mathcal{K} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(NE(\rho)) d\rho.$$

Маючи на увазі, що максимуми підінтегральної функції йдуть вздовж ліній $\rho = \rho_{02}$ та $\rho = \rho_{01}$ і що крива ρ_{02} , де $-b \leq \rho_{02} \leq -b/2$, стосується газової фази, а крива ρ_{01} , де $b/2 \leq \rho_{01} \leq b$ – рідкої фази, запишемо інтеграли (11.4) у вигляді сум:

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_g + \mathcal{I}_l \quad \text{та} \quad \mathcal{K} = \mathcal{K}_g + \mathcal{K}_l, \quad \text{де}$$

$$\mathcal{I}_g = \int_{-\infty}^0 \rho \exp(NE(\rho)) d\rho,$$

$$\mathcal{I}_l = \int_0^0 \rho \exp[NE(\rho)] d\rho,$$

(11.5)

$$\mathcal{K}_g = \int_{-\infty}^0 \exp(NE(\rho)) d\rho,$$

$$\mathcal{K}_l = \int_0^0 \exp[NE(\rho)] d\rho.$$

Оскільки всі вони однотипні, докладно розрахуємо \mathcal{I}_g . Розкладемо функцію $E(\rho)$ біля точки максимуму $\rho = \rho_{02} = b \cos \frac{\varphi+2\pi}{3}$. Тоді

$$\mathcal{I}_g = \exp[NE(\rho_{02})](\mathcal{I}_{11}\rho_{02} + \mathcal{I}_{12}), \quad (11.6)$$

де

$$\mathcal{I}_{11} = \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{N}{2}|\ddot{E}(\rho_{02})|(\rho - \rho_{02})^2\right] d\rho =$$

$$= \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})| \right)^{-1/2} + \int_0^{|\rho_{02}|} \exp \left(-\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})| x^2 \right) dx \right\},$$

$$\mathcal{I}_{12} = \int_{-\infty}^0 (\rho - \rho_{02}) \exp \left[-\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})| (\rho - \rho_{02})^2 \right] d\rho =$$

$$= \frac{1}{|N\ddot{E}(\rho_{02})|} \exp -\frac{1}{2} N |\ddot{E}(\rho_{02})| \rho_{02}^2.$$

Для другого інтеграла в \mathcal{I}_{11} вводимо інтеграл ймовірності і одержуємо¹⁷

$$\int_0^{|\rho_{02}|} \exp \left(-\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})| x^2 \right) dx =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\operatorname{erfc} z) \frac{1}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})|}},$$

$$z = \sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})| |\rho_{02}|};$$

$$\operatorname{erfc} z = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{z} e^{-z^2} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1,3 \dots (2m-1)}{(2z^2)^m} \right].$$

Підставляючи в (11.6) і зібравши до купи усі доданки після скорочення у границі великих N , знаходимо

$$\mathcal{I}_g = \rho_{02} e^{NE(\rho_{02})} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})|}}. \quad (11.7)$$

Інтеграл \mathcal{I}_l при розрахунку проходить подібні перетворення і ми одержуємо

$$\mathcal{I}_l = \rho_{01} e^{NE(\rho_{01})} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{01})|}}. \quad (11.8)$$

Інтеграли \mathcal{K}_g і \mathcal{K}_l вже фактично розраховані при розрахунку виразу для \mathcal{I}_{11} . Для \mathcal{K}_g і \mathcal{K}_l маємо

$$\mathcal{K}_g = \left[\exp[NE(\rho_{02})] \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})|}} \right],$$

$$\mathcal{K}_l = \left[\exp[NE(\rho_{01})] \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{01})|}} \right]. \quad (11.9)$$

¹⁷ При розрахунку \mathcal{I}_{11} , \mathcal{I}_{12} і \mathcal{K} ми скористались рівністю $\exp N \left[E(\rho_{02}) - \frac{1}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})| \rho_{02}^2 \right] \simeq \exp NE(0)$, $E(0) = 0$.

Після цих розрахунків повертаємось до виразів (11.1), (11.2), що описують рівняння огинаючої, тобто рівняння стану в області $Q < 0$. Співвідношення (11.3) тепер запишеться у вигляді:

$$\Delta = \frac{\mathcal{I}_g + \mathcal{I}_l}{\mathcal{K}_g + \mathcal{K}_l},$$

або, явно

$$\Delta = \rho_{02} w_g + \rho_{01} w_l,$$

де

$$w_g = \frac{c_g \exp(NE(\rho_{02}))}{c_g \exp(NE(\rho_{02})) + c_l \exp(NE(\rho_{01}))} = \frac{\mathcal{K}_g}{\mathcal{K}_g + \mathcal{K}_l},$$

$$w_l = \frac{c_l \exp(NE(\rho_{01}))}{c_g \exp(NE(\rho_{02})) + c_l \exp(NE(\rho_{01}))} = \frac{\mathcal{K}_l}{\mathcal{K}_g + \mathcal{K}_l}, \quad (11.10)$$

$c_g = (|\ddot{E}(\rho_{02})|)^{-1/2}$; $c_l = |\ddot{E}(\rho_{01})|^{-1/2}$, завжди $w_g + w_l = 1$. Функції w_g і w_l відіграють роль ймовірностей відповідно щодо газового чи щодо рідкого стану речовини:

$$w_l = \begin{cases} 1 & \text{при } \varphi = 0, \\ \frac{1}{2} & \text{при } \varphi = \frac{\pi}{2}, \\ 0 & \text{при } \varphi = \pi, \end{cases} \quad w_g = \begin{cases} 0 & \text{при } \varphi = 0, \\ \frac{1}{2} & \text{при } \varphi = \frac{\pi}{2}, \\ 1 & \text{при } \varphi = \pi. \end{cases} \quad (11.11)$$

Ми особливо звертаємо увагу на точку

$$w_g = w_l = \frac{1}{2} \quad \text{при } \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

Це якісно новий момент у всьому дослідженні при $T < T_c$: ймовірність появи газового стану дорівнює ймовірності появи рідкого стану. При тому на лініях головних максимумів на кривих $\mu^* = \mu^*(\rho_{02})$ чи $\mu^* = \mu^*(\rho_{01})$ на рис. 6 це відповідає значенням $\varphi = \frac{\pi}{2}$:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{02} &= b \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3} \Big|_{\frac{\pi}{2}} = -d, & \mu^* \Big|_{\frac{\pi}{2}} &= 0 \\ \rho_{01} &= b \cos \frac{\varphi}{3} \Big|_{\frac{\pi}{2}} = d, & \mu^* \Big|_{\frac{\pi}{2}} &= 0 \end{aligned} \right\} \Delta = 0.$$

На рис. 7 наведені графіки ймовірностей w_g та w_l як функцій кута φ , а також як значень ρ_{02} і ρ_{01} . При $N \rightarrow \infty$ вони вироджуються у функції Хевісайда:

$$w_g = \begin{cases} 1 & \text{для } -b \leq \rho_{02} < -d, \quad \frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi, \\ 0 & \text{для } -d < \rho_{02} < -\frac{b}{2}, \quad 0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}, \\ \frac{1}{2} & \text{для } \rho_{02} = -d, \quad \varphi = \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

і, навпаки, для рідкого стану

$$w_l = \begin{cases} 0 & \text{для } \frac{b}{2} \leq \rho_{01} < d, \quad \frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi, \\ 1 & \text{для } d < \rho_{01} \leq b, \quad \frac{\pi}{2} > \varphi \geq 0, \\ \frac{1}{2} & \text{для } \rho_0 = d, \quad \varphi = \frac{\pi}{2}. \end{cases}$$

У формулі (11.11) ми подали реперні точки функцій w_g та w_l . Насправді ми маємо керуватись виразами (11.10) або, навіть, більш точними розв'язками рівняння (11.3)¹⁸. У загальному значення ймовірностей w_g та w_l подані в (11.10).

Відповідно до суми $\Delta = w_g \rho_{02} + w_l \rho_{01}$ введемо позначення

$$\begin{aligned} \Delta_g &= w_g \rho_{02}, \\ \Delta_l &= w_l \rho_{01}, \\ \Delta &= \Delta_g + \Delta_l. \end{aligned} \quad (11.12)$$

Характерна особливість: функція Δ , задана в (11.2), є, фактично, огинаючою максимумів ρ_{02} і ρ_{01} , які ми знайшли у (8.14); функція Δ як сума $\Delta = \Delta_g + \Delta_l$ обертається на нуль при $\Delta_g = -\frac{d}{2}$, $w_g = \frac{1}{2}$, $\rho_{02} = -d$, та $\Delta_l = \frac{d}{2}$, $w_l = \frac{1}{2}$, $\rho_{01} = d$. Лінія $(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2})$ є лінією фазового переходу першого роду газ-рідина (і навпаки - рідина-газ). Значення $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$ і $\Delta_l = \frac{1}{2}d$ за формулою (9.15) відповідають густині: $\eta_{-\frac{d}{2}} = \eta_c(-\frac{d}{2}) + \eta_c$; $\eta_{\frac{d}{2}} = \eta_c(\frac{d}{2}) + \eta_c$. Як буде показано далі, ці густини не змінюються аж до кінця переходу газу в рідину (чи рідини в газ). Точки $-\frac{d}{2}$ та $\frac{d}{2}$ лежать всередині відрізка $(-\frac{b}{2}, \frac{b}{2})$, що характеризує на рис. 6 область нестійкого розв'язку $\rho_{03} = b \cos \frac{\varphi+4\pi}{3}$ (але до нестійкого розв'язку вони жодного відношення не мають).

Таким чином, при ізотермічному стисненні газу до густини $\eta = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$ відбувається фазовий перехід з газу у рідину з густиною $\eta = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$, має місце скачок густини $\Delta\eta = \eta_c d$.

Нагадаємо, що $b = \sqrt{\frac{2D}{3G}} \sim \tau^{\nu/2}$; $d = \sqrt{\frac{1D}{2G}} \sim \tau^{\nu/2}$.

¹⁸ Зауважимо також, що $\ddot{E}(\rho_0)$, які входять до складу коефіцієнтів c_g і c_l у (3.12), є парними функціями ρ_0 , $\ddot{E}(\rho_0) = 2D - 12G\rho_0^2$. Тому $\ddot{E}(b) = \ddot{E}(-b)$; $\ddot{E}(d) = \ddot{E}(-d)$. В загальному для точок ρ_{02} і ρ_{01} , що знаходяться симетрично відносно прямолінійного діаметра $\Delta = 0$, буде $\ddot{E}(\rho_{02})/\ddot{E}(\rho_{01}) = 1$.

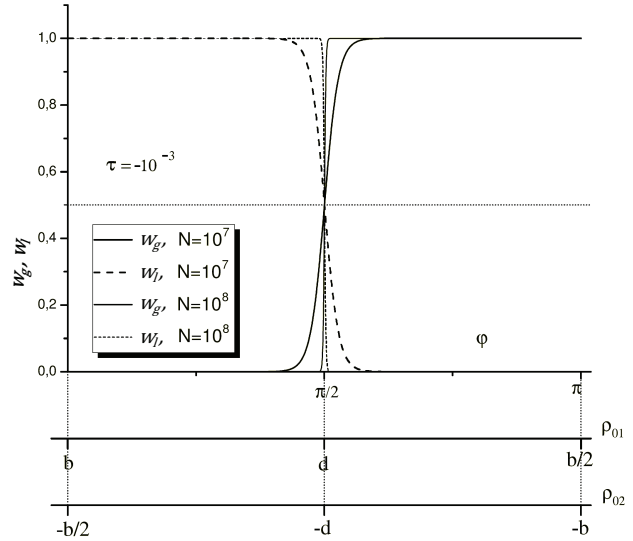


Рис. 7. Ймовірності газового і рідкого станів як функції кута φ залежно від числа частинок N . Чітко видно прямування кривих w_g і w_l до функцій Хевісайда при зростанні N

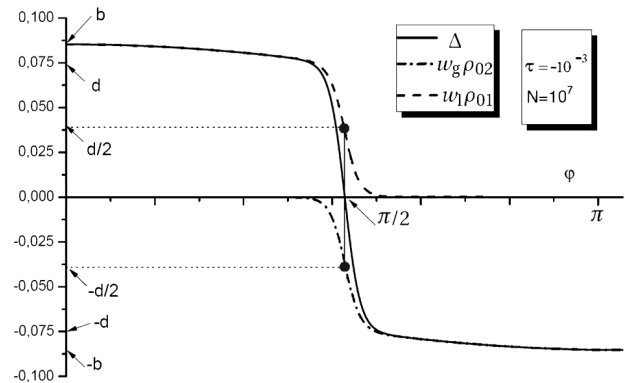


Рис. 8. Крива $\Delta = \Delta_g + \Delta_l$; $\Delta_g = w_g \rho_{02}$, $\Delta_l = w_l \rho_{01}$; $\rho_{02} = b \cos \frac{\varphi+2\pi}{3}$; $\rho_{01} = b \cos \frac{\varphi}{3}$, $0 \leq \varphi \leq \pi$. Область $0 \leq \varphi \leq \pi$ ділиться на дві половини: для $\frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi$ головний максимум припадає на газову фазу ρ_{02} ; для $0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}$ головний максимум припадає на рідку фазу ρ_{01} ; фазовий перехід відбувається вздовж лінії $\mu^* = 0$, $\mu^* = a \cos \varphi|_{\varphi=\pi/2} = 0$; $\Delta = \eta_c^{-1}(\eta - \eta_c)$; $\eta_c = 0,13044$, $\eta = \frac{N}{V} \frac{\pi \sigma^3}{6}$; $\Delta = -(\tilde{\mathfrak{M}}_2 \xi + \frac{1}{3} \tilde{\mathfrak{M}}_3 \xi^2)$

На рис. 8 наведені криві функцій Δ , Δ_g і Δ_l як функцій кута φ . Функція Δ дорівнює нулеві при $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Для відповідної цій функції густини $\eta = \eta_c(1 + \Delta)$ при наближенні Δ до нуля, а φ - до $\frac{\pi}{2}$, не спостерігається жодного скачка густини. Розпо-

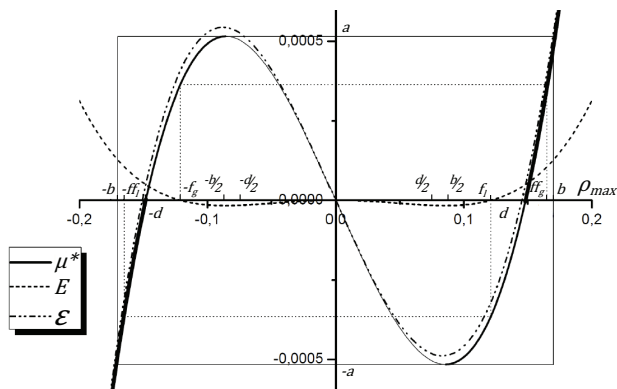


Рис. 9. Графіки функцій $\mathcal{E}(\Delta)$, $\mu^*(\Delta)$ та $E(\Delta)$; $\Delta = \frac{1}{\eta_c}(\eta - \eta_c)$. Безпосередньо видно, що $\mathcal{E}(\Delta) \simeq \mu^*(\Delta)$; $E(\Delta) = \mu^*(\Delta) \cdot \Delta + D\Delta^2 - G\Delta^4 = -D\Delta^2 + 3G\Delta^4$, функція $\exp NE(\Delta)$ визначає густину міри розподілу по Δ . По осі абсцис виділені точки $(-b, b)$, що характеризують інтервал густин, всередині якого виникає двофазна область, інтервал $(-d, d)$, що визначає кінець головного максимуму газової фази і початок головного максимуму рідкої фази, скачок густини $\eta_c 2d$ в моделі ван-дер-Ваальса; інтервал $(-\frac{b}{2}, \frac{b}{2})$ – інтервал нестійких станів системи; інтервал $(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2})$ – фазового переходу першого роду, скачок густини $\eta_c d$; точки $-f_g, f_l$ – нулі функції $E(\Delta)$, точка $\Delta = 0$ визначає локальний максимум функції $E(\Delta)$ і густину $\eta = \eta_c$, точки f_l і $-f_g$ – початок стійких флуктуацій густини рідкого типу у газовій фазі і початок стійких флуктуацій густини газового типу у рідкій фазі відповідно

діл густини як функції φ має характер

$$\eta = \eta_g = \eta_c(1 - d) \Big|_{\varphi \rightarrow \frac{\pi}{2}, \pi \geq \varphi > \frac{\pi}{2}},$$

$$\eta = \eta_l = \eta_c(1 + d) \Big|_{\varphi \rightarrow \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} > \varphi \geq 0},$$

$$\eta = \eta_c, \quad \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

Скачок густини стає невизначеним. Якби говорити про поведінку системи на основі рис. 5 для узагальненого хімічного потенціалу μ^* , то скачок густини мав би дорівнювати $(2d)\eta_c$. От тільки невідомо куди подіти точку $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Щоб повністю з'ясувати події на рис. 8, поряд з кривою $\Delta = \Delta(\varphi)$ подано криві для Δ_g і Δ_l , $\Delta = \Delta_g + \Delta_l$. З точки $\varphi = \frac{\pi}{2}$ виставлено перпендикуляр для перетину з кривими $\Delta_g = w_g \rho_{02}$ та $\Delta_l = w_l \rho_{01}$. Він перетинає газову вітку Δ_g у точці $\Delta_g = -\frac{d}{2}$, що відповідає густині $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$ і перетинає рідинну вітку в точці $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$. Це відбувається вздовж лінії $\varphi = \frac{\pi}{2}$ або $\mu^* = a \cos \varphi|_{\varphi = \frac{\pi}{2}} = 0$. Всюди $\Delta_g + \Delta_l = \Delta -$

сума ліній кривих Δ_g і Δ_l дає криву Δ . Стискаючи систему вздовж газової ізотерми Δ_g від $\varphi = \pi$ до $\varphi = \frac{\pi}{2}$, відповідно від густини $\eta_g = \eta_c(1 - b)$ до густини $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$, ми в певний момент відхиляємось від однофазного стану, потрапляємо у точку $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$. При дальшому стисканні густина газу “стоїть” на місці $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$ – відбувається стрибкоподібний перехід зі стану газу з густиною $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$ у стан рідини з густиною $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$, при тому увесь час $\mu^* = 0$. Картинка ця залишається дійсною і при $N \rightarrow \infty$.

Вертикальний відрізок $\frac{d}{2} - -\frac{d}{2}$ сполучає точки рівноваги газової і рідкої фаз при фазовому переході 1-го роду. При $N \rightarrow \infty$ криві Δ , Δ_l і Δ_g зливаються. Точка Хевісайда $1/2$ на кривих для w_g і w_l (див. рис. 7) переходить у дві точки $\Delta_l = 1/2d$ і $\Delta_g = -1/2d$ на кривій для Δ .

У виразах (11.12) Δ_g і Δ_l складаються з добутків двох множників кожна, а саме з ймовірностей відповідно w_g і w_l , поданих у (11.10), та з величин ρ_{02} і ρ_{01} , поданих у (8.15). Ці пари величин w_g і w_l та ρ_{02} і ρ_{01} впливають з різних джерел. Корені ρ_{02} і ρ_{01} – це координати максимумів функції $E(\rho_0)$ у виразі (8.2) в інтегралі (8.1), а ймовірності w_g і w_l впливають з рівнянь (11.2)–(11.3). А їх сукупність взаємно себе доповнює до рівняння огинаючої ізотерми $P = p(\tau\eta)$.

Повернемось до вихідної статсуми Ξ_{ρ_0} , заданої в (11.1) в області $Q < 0$. Подібно як це ми робили у випадку $Q > 0$, у формулах (9.8)–(9.12) запишемо $\ln \Xi_{\rho_0}$ у вигляді:

$$\ln \Xi_{\rho_0} = N\mathcal{E}(\Delta), \tag{11.13}$$

зберігаючи усі позначення формул (9.8)–(9.12). Але тепер для Δ будемо розуміти його вирази (11.10) та (11.12).

Функція $\mathcal{E}(\Delta)$, де Δ задано в (11.10), являє собою криву, що огинає головні та відносні максимуми функції $E(\rho)$. Як випливає з рис. 9, криві $\mathcal{E}(\Delta)$ і $\mu^*(\Delta)$ йдуть тісно поруч. Це й не дивно, бо $\mathcal{E}(\Delta)$ складається з суми $\mu^*(\Delta)$ та виразів $D\Delta^2 - G\Delta^4$. У критичній області $\mu^* \sim \tau^{5/2\nu}$, а вирази $D\Delta^2 - G\Delta^4 \sim \tau^{3\nu}$. Тому у наших дальших викладках для $\mathcal{E}(\Delta)$ і для рівняння стану $P = \Theta N/V\mathcal{E}(\Delta)$ будемо писати:

$$\mathcal{E}(\Delta) = \mu^*(\Delta) + D\Delta^2 - G\Delta^4,$$

$$\mu^*(\Delta) = -2D\Delta + 4G\Delta^3, \tag{11.14}$$

$$\mathcal{E}(\Delta) \simeq \mu^*(\Delta)$$

і для рівняння стану, маючи на увазі (11.13) і (11.14):

$$\begin{aligned} P_{\rho_0} &= \frac{\Theta}{V} \ln \Xi_{\rho_0} = \Theta \frac{N}{V} \mathcal{E}(\Delta), \\ P_{\rho_0} &\simeq \Theta \frac{N}{V} \mu^*(\Delta), \quad -b \leq \Delta \leq b. \end{aligned} \quad (11.15)$$

Значення Δ задане в (11.10).

Прослідкуємо за процесом ізотермічного квазі-статичного стиснення газової фази (див. вступ). Процес буде проходити вздовж лінії $\Delta = w_g \rho_{02} + w_l \rho_{01}$. Починаємо з точки $\rho_{02} = -b$, $w_g = 1$, $w_l = 0$, $\Delta = -b$, у якій (див. рис. 9) маємо однорідну газову систему. Величини ρ_{02} та Δ зростають і стають більшими $\rho_{02} > -b$, $\Delta > -b$, ймовірності змінюються: w_g – зменшується, w_l – зростає, $w_g < 1$, $w_l > 0$, $w_g + w_l = 1$, у газовій системі виникають флуктуації густини рідинного типу. Проте доданок $w_g \rho_{02}$ у $\Delta = w_g \rho_{02} + w_l \rho_{01}$ є головним. Ми, як і раніше, маємо газ, система – однофазна (див. рис. 6).

Збільшуємо зовнішній тиск, збільшується тиск у газовій системі. Зростає густина газової системи, відповідно до співвідношень (9.15): $\eta = \eta_c \Delta + \eta_c$. Газова система рухається по ізотермі $\mu^*(\rho_{02})$, *доходимо до фундаментального моменту* $w_g = w_l = \frac{1}{2}$ та до двох різних густин η , при яких $\rho_{02} = -d$ і $\rho_{01} = d$; $E(d) = E(-d)$, $w_g = w_l = 1/2$, виникає два різних значення для Δ , $\Delta_g = \frac{1}{2}(-d)$ і $\Delta_l = \frac{1}{2}d$, і, відповідно, густина газу $\eta_g = \eta_c(1 + \Delta_{-d}) = \eta_c(1 - \frac{1}{2}d)$ та густина рідини $\eta_l = \eta_c(1 + \Delta_d) = \eta_c(1 + \frac{1}{2}d)$. З формули (11.10) випливає

$$\Delta = \Delta_g + \Delta_l = 0, \quad \mu^* = 0, \quad \mathcal{E}(\Delta) = 0. \quad (11.16)$$

При тому $\mu^* = 0$ також і за формулами (8.15), там $\mu^* = a \cos \varphi$, а ми ж дійшли до роздільної точки $\varphi = \pi/2$. Справа від неї $\varphi > \pi/2$, $\cos \varphi < 0$, $\mu^* < 0$; зліва від $\pi/2$ $\cos \varphi > 0$ і $\mu^* > 0$. Їх розділяє скачок густин $\eta_g - \eta_l$. Тут маємо кінець кривої головних максимумів для газової фази і початок головних максимумів для рідкої фази. І при тому настає ситуація (11.16), *доповнена умовою* $w_g = w_l = 1/2$.

Цей факт можна пояснити так. Над газовою системою виконується *зовнішня робота* вздовж газової вітки $\Delta \simeq \Delta_g = \rho_{02} w_g$. Робота ця затрачається на стиснення газу, на *створення стійких флуктуацій* густини рідинного типу, що виникають вздовж другої, рідинної частини $\Delta_l = w_l \rho_{01}$ й

ведуть до *утворення краплі рідини* – початку нової рідкої фази у фазі газовій.

Знайдемо величину зовнішньої роботи над газовою системою, що відбувається по ізотермі $\mu^*(\Delta_g)$, $\Delta_g = w_g \rho_{02}$. Процес починається з “чистого” газового стану, коли: $\Delta_g = \Delta_{-b} = w_g(-b)(-b) = -b$ і закінчується при $\Delta_g = \Delta_{-d/2} = w_g(-d/2)(-d) = -d/2$.

Позначимо через $A_{\text{зов}}$ питому величину цієї роботи з розрахунку на одну частинку:

$$\begin{aligned} A_{\text{зов}} &= \frac{PV}{N} = \Theta \left\{ \mathcal{E}(\Delta_{-d/2}) - \mathcal{E}(\Delta_{-b}) \right\} \simeq \\ &\simeq \Theta \left[\mu^*(\Delta_{-d/2}) - \mu^*(\Delta_{-b}) \right], \end{aligned} \quad (11.17)$$

де $\mu^*(\Delta) = -2D\Delta + 4G\Delta^3$. Після підстановки значень $\Delta_{-d/2}$ і Δ_{-b} одержимо

$$A_{\text{зов}} = \Theta Dd \left[\frac{3}{4} + \frac{4}{3\sqrt{3}} \right] \simeq 1,51\Theta Dd \approx \frac{3}{2}\Theta Dd. \quad (11.18)$$

Під час виконання цієї роботи над газовою системою у самій газовій системі виникають процеси, що рухаються по кривій $\Delta_l = w_l \rho_{01}$, яка характеризує рідинний стан.

Ці флуктуації рідинного типу, що в кінцевому стані газової фази $\Delta_g = -1/2d$ сформуються у краплю рідини. Як випливає з рис. 9, відмінна від нуля ймовірність появи флуктуацій рідинного типу починається не з точки $\rho_{01} = b/2$, а з точки $\rho_{01} = f = \sqrt{\frac{1}{3}\frac{D}{G}}$. Відповідно до цього в розрахунку роботи в (11.17), що має наслідком утворення краплі, потрібно починати не з точки $\Delta_{\rho_{02}} = -b$, а з величини меншої f $f l = -0,99b$, дуже близької до b , що відповідає точці f на кривій відносного максимуму на рис. 9. З цього приводу ми написали знак наближеної рівності у формулі (11.18), бо точно має бути $1,50\Theta Dd = \frac{3}{2}\Theta Dd$.

При досягненні стану $\rho_{02} = -d$, $\Delta_g = -1/2d$, $\rho_{01} = d$, $\Delta_l = 1/2d$ на лінії $\mu^* = 0$ відбувається фазовий перехід, створюється крапля рідини. Цей факт чітко прояснюється у термодинамічній межі. Створення краплі рідини у газовій фазі в результаті роботи зовнішнього тиску еквівалентне затраті роботи на додатковий внутрішній тиск у краплі рідини, рівний $\frac{2\alpha}{R_{\text{кр}}}$ та на енергію поверхневого натягу – αS , де α – коефіцієнт поверхневого натягу ре-

човини, $R_{кр}$ – радіус новоутвореної краплі, S – поверхня краплі. Усе це в сумі становить $-\frac{\alpha}{R_{кр}} \frac{4\pi}{3} R_{кр}^3$, а на одиницю об'єму краплі:

$$A_{вн} = -\frac{\alpha}{R_{кр}}. \quad (11.19)$$

В результаті для балансу густин виконаної роботи, збираючи (11.17)–(11.19), маємо

$$n_l A + A_{вн} = 1,50\Theta Ddn_l - \frac{\alpha}{R_{кр}} = 0, \quad (11.20)$$

де n_l – густина частинок у краплі, що відповідає ситуації (11.16). Густина поверхневої енергії краплі рідкої фази дорівнюватиме¹⁹

$$A_{вн} = -\frac{\alpha}{R} = -\frac{3}{2}\Theta n_l dD. \quad (11.21)$$

На лінії $\mu^*(\tau, \eta) = 0$, $\tau = \text{const}$ відбувається фазовий перехід першого роду. Утворюється двофазна система газ–рідина. Назвемо поверхню:

$$\mathcal{E}(\Delta = 0) \simeq \mu^*(\Delta = 0) = 0, \quad w_g = w_l = \frac{1}{2} \quad (11.22)$$

поверхнею конденсації-кипіння, а при $\tau = \text{const}$ – лінією конденсації-кипіння²⁰. При ізотермічному процесі стиснення газу маємо лінію конденсації, а при ізотермічному процесі розширення рідини – лінію кипіння.

12. Рівність хімічних потенціалів газу і рідини на лінії конденсації-кипіння (К-К)

Для μ^* за означенням маємо вираз (8.17):

$$\mu^* = \beta(\mu - \mu_0) + \xi - |\alpha(0)|(1 - \Delta). \quad (12.1)$$

У прийнятому тут наближенні для хімічного потенціалу системи відліку:

$$\beta\mu_0 = \xi. \quad (12.2)$$

На лінії (11.22) для хімічного потенціалу μ одержимо такий вираз:

$$\mu = -\Theta |\alpha(0)|(1 - \Delta), \quad \Delta = w_g \rho_{02} + w_l \rho_{01}. \quad (12.3)$$

Термодинамічний потенціал системи зображається тепер як сума термодинамічних потенціалів:

$$N_g \mu_g + N_l \mu_l,$$

¹⁹ Енергія на одиницю об'єму має розмірність тиску.

²⁰ При зворотному процесі перетворення рідини у газ.

де N_g – число частинок газової фази, N_l – число частинок рідкої фази.

$$N_g + N_l = N; \quad dN_g = -dN_l, \quad (12.4)$$

μ_g, μ_l – хімічні потенціали, відповідно, газової і рідкої фаз. Тоді також у (12.1)

$$\begin{aligned} \beta\mu_g &= |\alpha(0)|_g(1 - \Delta)_g, \\ \beta\mu_l &= |\alpha(0)|_l(1 - \Delta)_l. \end{aligned} \quad (12.5)$$

За означенням

$$|\alpha(0)| = \frac{N}{V} \frac{1}{\Theta} |\tilde{\Phi}(0)|,$$

тому

$$|\alpha(0)|_g = \eta_g \frac{6}{\pi\sigma^3} \frac{1}{\Theta} |\tilde{\Phi}(0)|,$$

η_g – густина газу,

$$|\alpha(0)|_l = \eta_l \frac{6}{\pi\sigma^3} \frac{1}{\Theta} |\tilde{\Phi}(0)|,$$

η_l – густина рідини у краплі.

Розглядається момент початку конденсації (кипіння):

$$w_g = w_l = \frac{1}{2},$$

$$\Delta = \Delta_g + \Delta_l,$$

$$\Delta_g = \frac{1}{2}\rho_{02}, \quad \rho_{02} = -d, \quad \Delta_g = -\frac{1}{2}d,$$

$$\Delta_l = \frac{1}{2}\rho_{01}, \quad \rho_{01} = d, \quad \Delta_l = \frac{1}{2}d. \quad (12.7)$$

Густини η_g і η_l виражаються через η_c густину у критичній точці і через Δ на основі співвідношення:

$$\eta = \eta_c \Delta + \eta_c; \quad \eta_g = \eta_c \left(1 - \frac{1}{2}d\right); \quad \eta_l = \eta_c \left(1 + \frac{1}{2}d\right). \quad (12.8)$$

Тоді в (12.4) одержимо

$$\mu_g = |\tilde{\Phi}(0)| \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c \left(1 - \frac{d^2}{4}\right),$$

$$\mu_l = |\tilde{\Phi}(0)| \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c \left(1 - \frac{d^2}{4}\right). \quad (12.9)$$

Отже,

$$\begin{aligned} \mu_g &= \mu_l, \\ w_g &= w_l = \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (12.10)$$

Ніякого зближення густин газової і рідкої фаз при дії скритої роботи тиску не відбувається. Густина газу “стоїть на місці”:

$$\eta_g = \eta_c \Delta_g + \eta_c = \eta_c \left(1 - \frac{d}{2}\right). \quad (12.11)$$

Густина рідини у краплі “стоїть на місці”:

$$\eta_l = \eta_c \Delta_l + \eta_c = \eta_c \left(1 + \frac{d}{2}\right). \quad (12.12)$$

Об’єм газу зменшується, об’єм краплі зростає, хімічні потенціали обох фаз рівні, $\mu_g = \mu_l$.

В результаті дії скритої роботи тиску має місце стрибкоподібна зміна густини:

$$\eta_l - \eta_g = \eta_c d. \quad (12.13)$$

Отже, доведено, що на лінії $\mu^* = 0$ існує двофазна система газ і рідина: материнське середовище газу і всередині краплі рідини, і що хімічні потенціали обох фаз однакові.

Стрибок густини (12.13) має місце як при скінченних N , так і в термодинамічній межі $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = \text{const}$.

Умови, необхідні для рівностей (12.10), виконуються і для інших, ніж у (12.7), пар значень ρ_{02} та ρ_{01} . Значення їх лежать симетрично відносно точки початку прямолінійного діаметра $\Delta(\eta) = 0$ і для них $w_g + w_l = 1$ та $\Delta_g = -\Delta_l$, але не має рівності $w_g = w_l = \frac{1}{2}$.

Зокрема, що стосується точок газу ($\rho_{02} = -d$; $w_g = 1$; $\rho_{01} = d$; $w_l = 0$), рідини ($\rho_{01} = -d$; $w_g = 0$; $\rho_{02} = d$; $w_l = 1$), тобто

$$(\Delta_g = -d, \Delta_l = 0) \text{ і } (\Delta_g = 0, \Delta_l = d). \quad (12.14)$$

Дійсно, у цьому випадку у (12.6) та (12.5) будемо мати для точки газу:

$$|\alpha(0)|_g = \frac{6}{\pi\sigma^3} \frac{1}{\Theta} |\tilde{\Phi}(0)| \eta_c (1-d)$$

і

$$\mu_g = |\tilde{\Phi}(0)| \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c (1-d)(1+d) = |\tilde{\Phi}(0)| \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c (1-d^2) \quad (12.15)$$

та, відповідно, для рідини:

$$\mu_l = |\tilde{\Phi}(0)| \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c (1+d)(1-d) = |\tilde{\Phi}(0)| \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c (1-d^2)$$

і

$$\mu_g = \mu_l.$$

Як впливає з рис. 7 для ймовірностей і з рис. 8 – для кривих Δ_g і Δ_l , випадок (12.14) є границею стану (11.10) при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = \text{const}$. Скачок густини за умов (12.14) має місце *лише у термодинамічній межі*:

$$\eta_l - \eta_g = \eta_c 2d. \quad (12.16)$$

Картина стає подібною до кривих Ван-дер-Ваальса і до рис. 6. Проте умови (12.14) накладають певне логічне заперечення такого переходу. Для довільних скінчених N скачка (12.16) не існує.

Повнота опису фазового переходу, появи двофазної системи передбачає розв’язок двох рівнянь

$$PV = \Theta \ln \Xi \text{ та } \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu} = N. \quad (12.17)$$

Тільки їх сукупність дає огинаючу $P = P(\tau, \eta)$. Друге рівняння визначає ймовірності, зокрема можливість появи рідинної фази у фазі газовій.

Двофазна система існує тільки вздовж лінії $\mu^* = 0$. Вздовж цієї лінії хімічні потенціали газової фази і рідкої фази рівні між собою. Рівність (12.10) є інваріантом усього процесу конденсації (кипіння). Це буде у тому випадку, коли термодинамічний потенціал Ψ_{ρ_0} від початку і до закінчення процесу конденсації (кипіння), залишається незмінним, дорівнює сталій величині:

$$\Psi_{\rho_0} = N_g \mu_g + N_l \mu_l = N \mu_g = N \mu_l, \quad (12.18)$$

бо $N_g + N_l = N$ – залишається сталим (дорівнює початковому числу частинок) і $dN_g = -dN_l$, що насправді має місце. Кількість газу зменшується, кількість рідини зростає до повного перетворення газу у рідину.

13. Властивості функцій $\mathcal{E}(\Delta)$ і $\mu^*(\Delta)$ в області $Q < 0$

У §11 ми показали, що при ізотермічному стисненні газової системи для густин в області $Q < 0$ настає фазовий перехід: виникає двофазна система, що складається з газу і краплі рідини. Хімічні потенціали обох фаз рівні, термодинамічний потенціал набуває постійного значення.

У цьому розділі відслідкуємо більш докладно поведінку функцій $\mathcal{E}(\Delta)$, $\mu^*(\Delta)$ і Δ в області $Q < 0$ і на лінії фазового переходу $\mathcal{E}(\Delta) = 0$, $\mu^*(\Delta) = 0$, $\Delta = 0$.

В області $Q < 0$ аргумент φ у виразах (8.15) для ρ_{02} , ρ_{01} і μ^* змінюється в межах $0 \leq \varphi \leq \pi$. Маємо одночасно два розв'язки для $\rho_0^{(\max)}$. При тому, коли $\rho_{02}(\varphi)$ в області $\frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi$ описує головний максимум газової фази, то разом з ним розв'язок $\rho_{01}(\varphi)$ описує відносний максимум рідкої фази і навпаки в області $0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}$ корінь ρ_{01} описує головний максимум рідкої фази, а ρ_{02} – відносний максимум газової фази.

В загальному це регулюється значеннями ймовірностей w_g і w_l , заданих в (11.10). У зв'язку з цим згідно з (11.10)

$$\Delta = \Delta_g + \Delta_l; \quad \Delta_g = w_g \rho_{02}; \quad \Delta_l = w_l \rho_{01}. \quad (13.1)$$

І функція (9.10) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\Delta) &= \mathcal{E}(\Delta_g + \Delta_l) = \mu^*(\Delta_g + \Delta_l) + \\ &+ D(\Delta_g + \Delta_l)^2 - G(\Delta_g + \Delta_l)^4. \end{aligned} \quad (13.2)$$

Запишемо це як суму:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\Delta_g + \Delta_l) &= \mathcal{E}_g(\Delta_g, \Delta_l) + \mathcal{E}_l(\Delta_g, \Delta_l), \\ \mu^*(\Delta_g + \Delta_l) &= \mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l) + \mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l). \end{aligned} \quad (13.3)$$

Поки що ми формально не зробили будь-яких порушень у порівнянні з (9.10) і (11.14). Криві для Δ , Δ_g та Δ_l подані на рис. 8. Точкам $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$ і $\Delta_l = \frac{1}{2}d$ відповідно на кривих Δ_g і Δ_l відповідають однакові ймовірності $w_g = w_l = \frac{1}{2}$. Очевидно, що

$$\Delta_g(-d/2) + \Delta_l(d/2) = \Delta(\pi/2) = 0. \quad (13.4)$$

Згадані точки лежать зверху і знизу над точкою $\Delta(\frac{\pi}{2}) = 0$ (див. рис. 7 і 8 для w і для Δ). А в цій точці ($\varphi = \frac{\pi}{2}$) має місце основна умова фазового переходу, рівності (11.16): $\Delta|_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = 0$, $\mu(\Delta)|_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = 0$, $\mathcal{E}(\Delta)|_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = 0$.

Наша мета – показати, як відбувається фазовий перехід першого роду. Розглядатимемо динамічний квазістатичний процес ізотермічного стиснення газу, що приводить до явища конденсації, і в кінці – до повного переходу газу в рідину. Фазовий перехід першого роду – динамічний односторонній процес, що відбувається завдяки прихованій роботі тиску при конденсації газу в рідину. Легко переконатись безпосередньою підстановкою, що при

$\varphi = \frac{\pi}{2}$ та $w_g = w_l = \frac{1}{2}$ мають місце такі рівності:

$$\begin{aligned} \mu_g^*(\varphi)|_{\varphi=\pi/2} &= 0; \\ \mu_l^*(\varphi)|_{\varphi=\pi/2} &= 0; \\ \mathcal{E}_g(\varphi)|_{\varphi=\pi/2} &= 0; \\ \mathcal{E}_l(\varphi)|_{\varphi=\pi/2} &= 0. \end{aligned} \quad (13.5)$$

У зв'язку з цим повернемося до (13.2) і (13.3). Нагадаємо $\mu^*(\Delta) = -2D\Delta + 4G\Delta^3$, а $\mathcal{E}(\Delta) = \mu^*(\Delta) + D\Delta^2 - G\Delta^4$. Підставляючи замість Δ суму (13.1), матимемо змішані добутки $\Delta_l\Delta_g$. Розділюючи їх між $\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l)$ і $\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)$ та між $\mathcal{E}_g(\Delta_g, \Delta_l)$ і $\mathcal{E}_l(\Delta_g, \Delta_l)$, запишемо:

$$\begin{aligned} \mu_g(\Delta_g, \Delta_l) &= -2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3 + 12G\Delta_g\Delta_l^2, \\ \mu_l(\Delta_g, \Delta_l) &= -2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3 + 12G\Delta_l\Delta_g^2, \end{aligned} \quad (13.6)$$

а також

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_g(\Delta_g, \Delta_l) &= \mu_g(\Delta_g, \Delta_l) + D\Delta_g^2 - G\Delta_g^4 + D\Delta_g\Delta_l - \\ &- G[2(\Delta_g^3\Delta_l + \Delta_g\Delta_l^3) + 3\Delta_g^2\Delta_l^2], \\ \mathcal{E}_l(\Delta_g, \Delta_l) &= \mu_l(\Delta_g, \Delta_l) + D\Delta_l^2 - G\Delta_l^4 + D\Delta_g\Delta_l - \\ &- G[2(\Delta_g^3\Delta_l + \Delta_g\Delta_l^3) + 3\Delta_g^2\Delta_l^2]. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Сума виразів (13.6) дорівнює $\mu^*(\Delta_g + \Delta_l)$, а сума виразів (13.7) дорівнює $\mathcal{E}(\Delta)$ у формулі (13.2).

В результаті підстановки значень $\Delta_g = w_g \rho_{02}$ і $\Delta_l = w_l \rho_{01}$ переконуємось, що на обох кінцях відрізка скачка густини:

$$\Delta_g = -d/2 - \Delta_l = d/2, \quad \varphi = \pi/2 \quad (13.8)$$

(див. рис. 7 і 8) мають місце рівності:

$$\begin{aligned} \mu_g^*(-d/2, d/2) &= 0, \quad \mu_l^*(-d/2, d/2) = 0, \\ \mathcal{E}_g(-d/2, d/2) &= 0, \quad \mathcal{E}_l(-d/2, d/2) = 0, \\ w_g = w_l &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Вирази (13.6) для узагальнених хімічних потенціалів μ_g^* та μ_l^* , а також (13.7) для \mathcal{E}_g і \mathcal{E}_l складаються як з “чистих” фазових доданків, таких як $-2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3$, так і зі змішаних добутків, таких як $12G\Delta_g\Delta_l^2$, і т.д. Безпосередньою підстановкою легко переконатись, що при $\Delta_l = \frac{1}{2}d$ та $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$ змішані добутки у виразах (13.6) і (13.7) мають

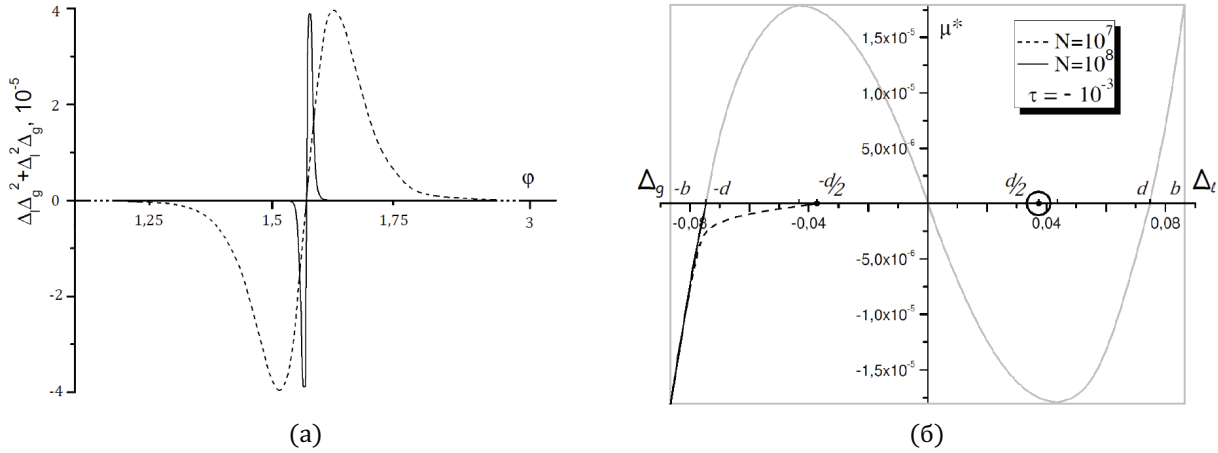


Рис. 10. Локалізація змішаних добутоків $12\Delta_g\Delta_l^2$ та $12\Delta_l\Delta_g^2$ як функцій φ по обидва боки біля точки $\varphi = \frac{\pi}{2}$, біля значень $\Delta_g = -\frac{d}{2}$, $\Delta_l = \frac{d}{2}$ для $N = 10^7$ та $N = 10^8$ (а); перша стадія фазового переходу газ-рідина (б). Під дією зовнішнього тиску на газ процес відбувається вздовж головної ізотерми ρ_{02} з ймовірністю, близькою до одиниці (а у термодинамічній границі – з ймовірністю одиниця). У цей час у газовій системі мають місце флуктуації густини рідинного типу, що розвиваються вздовж відносного максимуму ρ_{01} з ймовірністю, близькою до нуля (у термодинамічній межі – з ймовірністю нуля), і лише біля початку головного максимуму рідкої фази з ймовірністю $\frac{1}{2}$. У комп'ютерних рисунках виникає лише точка $\frac{d}{2}$ на лінії $\mu^* = 0$. Вона і стає центром краплі рідини, що виникає завдяки роботі (11.18); характеристики краплі задані у формулі (11.21)

таку саму величину, що й “чисті” доданки:

$$\begin{aligned} & -2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3 + 12G\Delta_l\Delta_g^2 = \\ & = -Dd + \frac{1}{4}Dd + \frac{3}{4}dD = 0, \\ & -2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3 + 12G\Delta_g\Delta_l^2 = \\ & = Dd - \frac{1}{4}Dd - \frac{3}{4}dD = 0. \end{aligned} \quad (13.10)$$

Відмінні від нуля значення змішаних доданків як функції аргумента φ знаходяться обабіч граничної точки $\varphi = \frac{\pi}{2}$ і описують ширину перехідного шару між газовою та рідкою фазами у краплі рідини, як це подано на рис. 10.

Величина шару залежить від N . Вона стягується до нуля при $N \rightarrow \infty$, на поверхні $\mu^*(\varphi)|_{\varphi=\pi/2} = 0$. Але величина змішаних добутоків залишається незмінною, як і незмінними залишаються умови (11.6) та (13.5).

У виразі (13.6) змішаний добуток $12G\Delta_g\Delta_l^2$ “стягує” газову вітку ізотерми $\mu_g(\Delta_g, \Delta_l)$ до точки $\mu^* = 0$, $\Delta_g = -d/2$, а добуток $12G\Delta_g^2\Delta_l$ “затягує” рідку вітку в точку $\mu^* = 0$, $\Delta_l = d/2$.

Стає визначеною величина скачка густини $\Delta\eta = \eta_c d$

(відповідно до рис. 10, б). На правому кінці відрізка $-\frac{d}{2}-\frac{d}{2}$ утворюється крапля рідини з питомою поверхневою енергією $P_{\text{пов}}$, заданою в (11.21).

Розпишемо тепер рівняння стану (11.15), маючи на увазі фундаментальні умови (13.9), наявність краплі і прямування до термодинамічної межі. Праву сторону рівняння (11.15) запишемо для випадку двофазної системи:

$$\begin{aligned} \Theta N\mu^*(\Delta) &= \Theta[N_g\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l) + N_l\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)] = \\ &= \Theta[N\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l) + N_l(\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l) - \mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l))], \end{aligned} \quad (13.11)$$

де N_g – число частинок у газовій фазі, N_l – число частинок у краплі. $N_g + N_l = N$ – повне число частинок, $\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l)$ і $\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)$ – узагальнені хімпотенціали, задані в (13.6). У кожному з них присутні змішані добутки.

Ліву сторону рівняння (11.15) також випишемо для двофазної системи. Почнемо з вихідних співвідношень $PV = P(V_g + V_l \frac{n_l}{n_g})$. Покладаємо $P \approx P_g$, додаємо і віднімаємо $(P_g - \frac{\alpha}{R})V_l$, де V_g – об'єм газу, V_l – об'єм краплі, n_l – густина рідини у краплі, n_g – густина газу. Маємо на увазі $V_l = \frac{4\pi}{3}R^3$ і $-\frac{\alpha}{R} \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{2\alpha}{R}V_l - \alpha S$, де S – поверхня краплі, $S = 4\pi R^2$, α – коефіцієнт поверхневого натягу. Тоді ліва сторона рівняння (11.15) запишеться

$$PV = P_g \left(V_g + V_l \left(\frac{n_l}{n_g} - 1 \right) \right) +$$

$$+ \left(P_g + \frac{2\alpha}{R} \right) V_l - \alpha S_l + \frac{\alpha}{R} V_l. \quad (13.12)$$

Маємо прирівняти між собою (13.11) і (13.12). Другий доданок у правій стороні (13.11), згідно з (13.6), розписуємо:

$$\begin{aligned} & \Theta N_l (\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l) - \mu_g(\Delta_g, \Delta_l)) = \\ & = \Theta N_l [-2D(\Delta_l - \Delta_g) + 4G(\Delta_l^3 - \Delta_g^3) + \\ & + 12G(\Delta_l \Delta_g^2 - \Delta_g \Delta_l^2)]. \end{aligned} \quad (13.13)$$

Доданок $\frac{\alpha}{R} V_l$ у (13.12) якраз дорівнює змішаним добуткам у виразі (13.13):

$$\frac{\alpha}{R} V_l = \Theta N_l 12(\Delta_l \Delta_g^2 - \Delta_g \Delta_l^2) G. \quad (13.14)$$

Дійсно, підставляємо значення $\Delta_l = \frac{1}{2}d$, $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$, $d^2 = \frac{1}{2} \frac{D}{G}$ і одержуємо

$$\frac{\alpha}{R_l} = \tilde{\Theta} \eta_l 12 D d \frac{2}{16} = \frac{3}{2} \tilde{\Theta} \eta_l D d, \quad (13.15)$$

де $\eta_l = n_l \frac{\pi \sigma^3}{6}$, $\tilde{\Theta} = \Theta \frac{6}{\pi \sigma^3}$, $\eta_l = \eta_c (1 + \frac{d}{2})$ у повній відповідності з (11.21), де була розрахована величина зовнішньої роботи (з розрахунку на одну частинку) над газовою системою, що призвела до утворення краплі рідини.

Рівняння стану (11.15) на лінії (11.16) чи (13.9) записується:

$$\begin{aligned} & P_g \left(V_g + \frac{4\pi R_l^3}{3} \left(\frac{n_l}{n_g} - 1 \right) \right) + \left(P_g + \frac{2\alpha}{R_l} \right) \frac{4\pi R_l^3}{3} - \alpha S_l = \\ & = \Theta \left[N \mu_g^*(\Delta_l, \Delta_g) + N_l (-2D(\Delta_l - \Delta_g) + \right. \\ & \left. + 4G(\Delta_l^3 - \Delta_g^3)) \right]. \end{aligned} \quad (13.16)$$

Тут

$$P_g \left(V_g + \frac{4\pi R_l^3}{3} \frac{n_l}{n_g} \right) = P_g V = \Theta N \mu_g^*(\Delta_l, \Delta_g). \quad (13.17)$$

І у (13.16) залишається:

$$\frac{2\alpha}{R_l} \frac{4\pi R_l^3}{3} - \alpha S_l = N_l \Theta \left[-2D(\Delta_l - \Delta_g) + 4G(\Delta_l^3 - \Delta_g^3) \right].$$

У системі є крапля. Ми її виділили у (13.14) і (13.15). Тому рівняння (13.16) працює в інтервалі перескоку, Δ змінюється в інтервалі $\Delta_g - \Delta_l$: $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$, $\Delta_l = \frac{1}{2}d$, $S_l = 4\pi R_l^2$.

Підставляємо ці значення Δ в останнє рівняння і одержуємо знову $-\frac{\alpha}{R_l} = -n_l \frac{3}{2} D d \Theta$, у повній згоді з (13.14) і (13.15).

Над газовою системою виконується зовнішня робота, P_g – зовнішній тиск. Ми описали її у формулах (11.17)–(11.21). У процесі її здійснення ми підходимо відповідно до рис. 7, з боку газової фази до точки $w_g = w_l = \frac{1}{2}$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$, $\varphi \geq \frac{\pi}{2}$. У газовій фазі виникає крапля рідини.

У ході квазістатичного стиснення газу ми підійшли до кінця головного максимуму газової фази, точки $\rho_{02} = -d$, та до кінця відносного максимуму рідкої фази, точки $\rho_{01} = d$, а також до точки $w_g = w_l = \frac{1}{2}$ на кривих ймовірностей. Внаслідок цього, згідно з (11.11), Δ_g та Δ_l стали рівними $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$, $\Delta_l = \frac{1}{2}d$, а густини $\eta_g = \eta_c (1 - \frac{d}{2})$, $\eta_l = \eta_c (1 + \frac{d}{2})$.

З точки зору теорії ван-дер-Ваальса, що ілюструється кривими на рис. 6, ми дійшли до точок повороту $\rho_{02} = -d$, $\rho_{01} = d$. Ймовірності руху відповідали теорії ван-дер-Ваальса всюди, крім самих точок $-d, d$, тут вступає у роль точка Хевісайда $w_g = w_l = \frac{1}{2}$, якої немає в теорії ван-дер-Ваальса. І, відповідно, Δ_g і Δ_l стають рівними $-\frac{1}{2}d$ і $\frac{1}{2}d$.

Оболонку краплі рідини визначають змішані добутки у формулах (13.6) для потенціалів $\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l)$ і $\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)$ та у формулах (13.7) для повних виразів $\mathcal{E}_g(\Delta_g, \Delta_l)$, $\mathcal{E}_l(\Delta_g, \Delta_l)$, сума яких формує праву сторону виразу для $P_{\rho_0} V / \Theta$. Як впливає з рис. 10, α , змішані добутки μ_g^* і μ_l^* знаходяться по різні боки межі $\varphi = \frac{\pi}{2}$: $12G\Delta_g\Delta_l^2$ від газового стану, де густина $\eta_g = \eta_c (1 - \frac{d}{2})$, а $12G\Delta_l\Delta_g^2$ – від рідкого стану, де $\eta_l = \eta_c (1 + \frac{d}{2})$. У термодинамічній межі, як впливає з (13.14) і (13.15), *їх різниця створює енергію оболонки краплі, величину $\frac{\alpha}{R}$* . У термодинамічній межі розташування змішаних добутків за густиною η прямує до нуля. Маємо оболонку краплі як геометричне місце точок з густиною енергії $\frac{\alpha}{R} = \frac{3}{2} \tilde{\Theta} \eta_c D d$.

То ж в утворенні оболонки краплі “беруть участь” обидві фази – газова і рідини. Ми можемо надати фізичного змісту ізотермам $\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l)$ і $\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)$ у термодинамічній межі, що подані на рис. 11.

В утворенні краплі, розташованої у точці $\Delta_l = \frac{1}{2}d$, “беруть участь” горизонтальні частини обох віток ізотерм: газової ізотерми $\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l)$ у процесі від $\Delta_g = -d$ до $\Delta_g = -\frac{d}{2}$ та ізотерми рідини $\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)$ в тому ж процесі від $\Delta_l = d$ до $\Delta_l = \frac{d}{2}$. Що ж стосується ділянок вторинних максимумів $(-b, -d)$ для газової системи і (b, d) – для рідкої,

то в обох випадках вони “проходяться” з ймовірностями, рівними нулю.

У теплових характеристиках при $N \rightarrow \infty$ і $V \rightarrow \infty$ флуктуації не відчуються.

Продовжує діяти зовнішній тиск. Тиск у системі не змінюється. Йде перехід частинок із газової фази у фазу рідини. Об’єм газу зменшується, об’єм краплі зростає. Густина газу залишається рівною $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$, густина рідини у краплі теж фіксована, $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$. Коли майже увесь газ сконденсовується і переходить у все зростаючий об’єм рідини, зникаюча газова фаза перетворюється у бульбашку газу у фазі рідини. Бульбашка газу зникає і це означає закінчення процесу фазового переходу першого роду.

Робота, необхідна для зникнення бульбашки, дорівнює за величиною роботі, необхідній для її утворення і визначається формулами типу (11.18)–(11.21) та (13.15). Тільки тепер густину краплі рідини η_l слід замінити густиною бульбашки газу η_g та змінити знак з “-” на “+”, а замість радіуса R_l писати радіус R_g при тому самому значенні коефіцієнта поверхневого натягу.

Процес зникнення бульбашки, як і процес народження краплі, проходить лінії $\mu^* = 0$, тобто є частинами процесу фазового переходу першого роду. У процесі зникнення газової бульбашки беруть участь обидві фази: і рідка, і газова. За зміною густин він проходить по тих самих горизонтальних частинах ізотерм $\mu_l^*(\Delta_g, \Delta_l)$ та $\mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l)$ тільки у зворотному напрямі: для рідини – від $\Delta_l = \frac{1}{2}d$ до $\Delta_l = d$, для газу – від $\Delta_g = -\frac{1}{2}d$ до $\Delta_g = -d$ і закінчується у ван-дер-ваальсових точках $-d, d$, що подані на рис. 6. На всіх проміжках процесу мають місце умови фазового переходу першого роду (11.16).

14. Зворотний процес: кипіння рідини; коефіцієнт поверхневого натягу α ; мінімальні радіуси зародка краплі рідини у газовій фазі і зародка бульбашки газу у рідкій фазі

На підтвердження висновків стосовно роботи, необхідної для зникнення останньої бульбашки газу, що були в кінці попереднього параграфу, розглянемо задачу про ізотермічне розтягування рідини, в результаті якого рідина закипає. Початком у процесі закипання буде народження в рідині бульба-

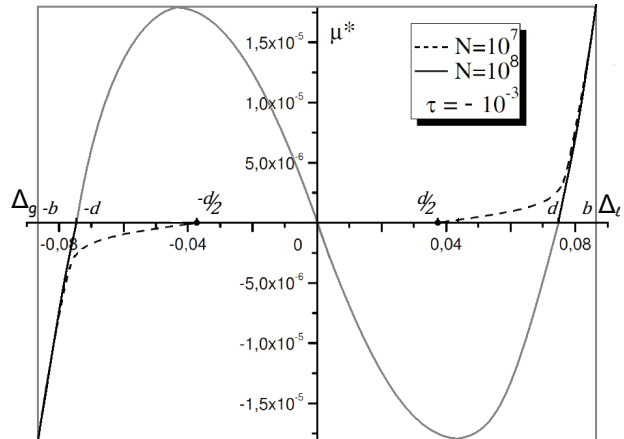


Рис. 11. Ізотерма $\frac{P_{l0}V}{\Theta} = N\mathcal{E}(\Delta) = N\mu^*(\Delta)$ процесу стиснення газу, який відображається детальним рівнянням стану (13.16), чи зворотного процесу розширення рідини, що відображається детальним рівнянням стану (14.1). Графік побудований в області $Q < 0$ – від’ємних значень дискримінанта задачі на максимум (див. розділ 8). Горизонтальні ділянки ізотерм обох процесів пов’язані з утворенням краплі рідини у стисненому газі (рух від $(-d, d)$ до $(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2})$) чи бульбашки газу при розтягненні рідини (рух від $(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2})$ до $(-d, d)$). По осі абсцис відкладені значення параметра порядку Δ , по осі ординат – значення узагальненого хімічного потенціалу μ^* , тобто величина P_v . На осі абсцис (вісь Δ) відмічені точки $\pm b = \pm\sqrt{\frac{2}{3}\frac{D}{G}}$, $\pm d = \pm\sqrt{\frac{1}{2}\frac{D}{G}}$ та $\pm\frac{d}{2} = \pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}\frac{D}{G}}$. На осі ординат (вісь μ^*) – точки $\mu^* = \pm Gb^3$. Густина системи $\eta = \eta_c(1 + \Delta)$, де η_c – критична густина, $\eta_c = 0,13044$. Виконаний комп’ютерний розрахунок ізотерм при різних значеннях N – повного числа частинок. Чітко видно форму кривих у термодинамічній межі $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = \text{const}$. Точки $-d$ і d відповідають ван-дер-ваальсівській теорії скачка густини

шки газу. Ми перебуваємо у тій же підкритичній області температур. Викладки вестимуться відразу у термодинамічній межі.

Зворотний процес полягатиме в ізотермічному квазістатичному зменшенні тиску, прикладеного до рідини. Густина рідини понижується. При досягненні густини $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$ (див. рис. 11) у рідині з’являється бульбашка газу. Виникає двофазна система. Вона описується рівнянням стану, подібним до виразу (13.16), тільки індекси l і g потрібно поміняти місцями і тиск у бульбашці буде $P_l - \frac{2\alpha}{R_g}$ замість тиску $P_g + \frac{2\alpha}{R_l}$, як це було з краплею у (13.16), і енергія поверхневого натягу буде $+\alpha S_g$, де $S_g = 4\pi R_g^2$, R_g – радіус бульбашки, але із тим самим коефіцієнтом поверхневого натягу α (і

з однаковою величиною діаметра пружної кульки σ). Замість рівняння (13.16), що описує фазовий перехід, пов'язаний з конденсацією газу, матимемо рівняння кипіння рідини:

$$P_l \left(V_l + \frac{4\pi R_g^3}{3} \left(\frac{n_g}{n_l} - 1 \right) + \left(P_l - \frac{2\alpha}{R_g} \right) \frac{4\pi R_g^3}{3} + \alpha S_g = \right. \\ \left. = \Theta \left[N\mu_l^*(\Delta_l, \Delta_g) + N_g(-2D(\Delta_g - \Delta_l) + 4G(\Delta_g^3 - \Delta_l^3)) \right]. \right. \quad (14.1)$$

Тут $P_l \left(V_l + \frac{4\pi R_g^3}{3} \frac{n_g}{n_l} \right) = P_l V = \Theta N\mu_l^*$

$$- \frac{2\alpha}{R_g} \frac{4\pi R_g^3}{3} + \alpha S_g = N_g \Theta \left(-2D(\Delta_g - \Delta_l) + \right. \\ \left. + 4G(\Delta_g^3 - \Delta_l^3) \right), \quad (14.2)$$

$$\Delta_l = \frac{1}{2}d, \quad \Delta_g = -\frac{1}{2}d, \quad d = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{D}{G}},$$

$$\alpha S_g = \alpha \frac{3}{R_g} \frac{4\pi R_g^3}{3}; \quad N_g / \frac{4\pi R_g^3}{3} = n_g.$$

І цілком аналогічно, як це було у випадку (13.15) і (13.16), одержуємо густину енергії поверхневого натягу бульбашки:

$$\frac{\alpha}{R_g} = n_g \frac{3}{2} D d \Theta, \quad \frac{\alpha}{R_g} = 9\eta_g D d \frac{\Theta}{\pi \sigma^3}. \quad (14.3)$$

Від n_g ми перейшли до $\eta_g = n_g \frac{\pi \sigma^3}{6}$ і $\eta_l = n_l \frac{\pi \sigma^3}{6}$. Для η_g і η_l скористаємось їх значеннями в розглядуваній тут області температур, близьких до $T = T_c$ у момент виникнення зародка краплі при конденсації газу, чи в момент виникнення газової бульбашки при кипінні рідини $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$, $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$. Проте необхідно визначити, що ці густини не змінюються під час процесу фазового переходу з газу в рідину і навпаки.

На цьому закінчуємо опис фазового переходу першого роду, що відбувається при температурах нижче критичної точки. У цьому описі ми намагались вловити ситуацію, коли при ізотермічному стисненні газу виникає зародок нової фази – крапля рідини. Ми описали процес ізотермічного розтягу рідини і утворення в ній бульбашки газу. Як крапля рідини, так і бульбашка газу характеризувались енергією поверхні розділу фаз, величиною α/R . Насправді в сучасних експериментальних дослідженнях фазового переходу першого роду мова йде не про створення краплі чи бульбашки, а про

нуклеацію, коли в материнській фазі відбувається нуклеація зародків нової фази. Показується, що число частинок у таких зародках є скінчене. Маючи це на увазі, вважатимемо, що радіус краплі і розмір зародка в експериментах нуклеації мають бути співмірні.

У зв'язку з цим у подальшому, в порядку обговорення, намагатимемось виділити з формул (13.15) і (14.3) вирази, що, на нашу думку, стосуватимуться коефіцієнта поверхневого натягу, і вирази, що визначають радіус кульки зародка.

Беремо відношення виразів (13.15) до (14.3) і одержуємо

$$\frac{R_g}{R_l} = \frac{\eta_g}{\eta_l} = \frac{(1 + \frac{d}{2})}{(1 - \frac{d}{2})}. \quad (14.4)$$

Отже, радіус бульбашки відноситься до радіуса краплі як густина краплі до густини бульбашки. Інваріантом цих відношень у (13.15) і (14.3) зліва є α , а справа – величина $\frac{3}{2} D d \eta_c \frac{1}{\sigma^3}$. Розмірність $[\alpha] = [\text{erg}]/\text{cm}^2$, розмірність $[R] = \text{см}$. Тоді у (14.3) та у (13.15) покладемо таке значення для коефіцієнта поверхневого натягу, та його поведінку при наближенні до критичної точки $\tau = 0$:

$$\alpha = \frac{9}{\pi} D d \Theta \frac{1}{\sigma^2} \sim \tau^{\frac{5\nu}{2}}, \quad (14.5)$$

де $D = D_{m_\tau}$ з формули (7.8) – коефіцієнт, пов'язаний з потенціалом парної взаємодії у блочній ґратці, яка була останньою у системі блочних ґраток критичного режиму, $d = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{D}{G}}$, $G = G_{m_\tau}$ з формули (7.8) – коефіцієнт при четвертому степені – $\rho_{k_1} \dots \rho_{k_4}$ в останній блочній ґратці того ж критичного режиму,

$$D_{m_\tau} = D_0 \tau^{2\nu}, \quad G_{m_\tau} = G_0 \tau^\nu, \quad d = d_0 \tau^{\nu/2}. \quad (14.6)$$

Для $R_l^{(\min)}$ та $R_g^{(\min)}$ – мінімальних значень радіусів краплі чи бульбашки газу матимемо

$$R_l^{(\min)} = \frac{\sigma}{\eta_c(1 + \frac{d}{2})}, \quad R_g^{(\min)} = \frac{\sigma}{\eta_c(1 - \frac{d}{2})}. \quad (14.7)$$

Тут η_c – величина універсальна, $\eta_c = 0,130443$. Радіуси визначаються як величиною діаметра пружної кульки σ , який різний для різних речовин, як це видно з табл. 2, так і величиною параметра $d = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{D}{G}}$.

Тепер можемо повернутись до закінчення опису фазового переходу першого роду, про яке йшлося у кінці попереднього параграфа. Процес закінчується зникненням бульбашки газу. Необхідна для цього робота дорівнює величині, зворотній за знаком до величини (14.3), помноженої на об'єм останньої бульбашки. Позначимо цю роботу буквою A :

$$A = -\frac{4\pi R_g^3}{3} \frac{\alpha}{R_g} = -\frac{4\pi R_g^3}{3} n_g \frac{3}{2} Dd\Theta.$$

Беручи до уваги те, що $\frac{\pi\sigma^3}{6} n_g = \eta_g$, що $\eta_g = \eta_c(1 + \Delta_g) = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$ після підстановки і скорочень одержуємо

$$A = -\frac{12}{(1 - \frac{d}{2})^2} Dd\Theta. \quad (14.8)$$

Робота над створенням бульбашки A відбувається також вздовж горизонтальних відрізків ізотерми на осі $\mu^* = 0$.

Але, якщо утворення бульбашки йшло у процесі, коли Δ_l змінювалось від d до $\frac{d}{2}$, а Δ_g – від $-d$ до $-\frac{d}{2}$, то зникнення бульбашки йтиме у процесі зворотного напрямку: Δ_l – від $\frac{d}{2}$ до d і Δ_g – від $-\frac{d}{2}$ до $-d$. Отже, закінчення процесу фазового переходу першого роду відбувається на точках $\Delta_g = -d$ і $\Delta_l = d$ так, як про це говориться в теорії ван-дер-Ваальса.

Обговоримо питання про скриту роботу тиску. Вона пов'язана із сумою трьох робіт:

– роботи зі створення краплі рідини у газовій фазі, позначимо її буквою $A_{кр.}$. Вона задається виразом (13.15), домноженим на об'єм краплі $\frac{4\pi R_l^3}{3}$, для R_l маємо формулу (14.7). Отже:

$$A_{кр.} = 12 \frac{1}{(1 + \frac{d}{2})^2} Dd\Theta, \quad A_\sigma = 12 \frac{1}{(1 - \frac{d}{2})^2} Dd\Theta \quad (14.9)$$

– це початок фазового переходу;

– роботи зі зникнення бульбашки газу у новоствореній рідкій фазі – це кінець фазового переходу;

– роботи переходу всієї кількості газу в рідину.

Це основна частина процесу. Перехід відбувається між точками $\Delta_g = -\frac{1}{2}d - \Delta_l = \frac{1}{2}d$ вздовж лінії $\mu^* = 0$.

Отже, початковий стан газу, після утворення зародка у формі краплі, має такі параметри:

$$\begin{aligned} P_g V_g &= \Theta N_g \mu_g^*(\Delta_g) = \\ &= N_g \Theta (-2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3) \Big|_{\Delta_g = -\frac{1}{2}d} = N_g \Theta \frac{3}{4} Dd. \end{aligned} \quad (14.10)$$

Під кінець процесу маємо рідину і бульбашку газу:

$$P_l V_l = \Theta N_l (-2Dd\Delta_l + 4G\Delta_l^3) \Big|_{\Delta_l = \frac{1}{2}d} = N_l \Theta \left(-\frac{3}{4} Dd\right), \quad (14.11)$$

ми не врахували зліва і справа змішаних добутоків (див. (13.6)), які увійшли в означення роботи зі створення краплі рідини та бульбашки газу, відповідно, або

$$P_g v_g = \Theta \frac{3}{4} Dd \quad \text{та} \quad P_l v_l = -\Theta \frac{3}{4} Dd. \quad (14.12)$$

Їх різниця і дає розраховану на одну частинку роботу переходу з газового стану у стан рідини. Отже, тут $N_g = N_l$. Позначимо її через A_{ph} :

$$A_{ph} = P_l v_l - P_g v_g = -\frac{3}{2} \Theta Dd. \quad (14.13)$$

Разом узяті вирази (14.9), (14.10) та (14.14) і характеризують скриту роботу фазового переходу газ-рідина нижче $T = T_c$.

Проте вони не співмірні між собою. Формула (14.3) характеризує енергію перескоку з розрахунку на одну частинку.

Формули (13.14) та (14.9) визначають енергії первинних краплі рідини і бульбашки газу. Якщо величини, подані в них, перерахувати на енергії, що припадають на одну частинку, то ми прийдемо до “магічної” характеристики ΘDd з різними коефіцієнтами. Щоб у цьому переконатись, розрахуємо число частинок у первинній краплі і у первинній бульбашці. Вони дорівнюють об'ємам, помноженим на густини краплі і бульбашки, відповідно. Так, число частинок у краплі дорівнює

$$\begin{aligned} N_{кр.} &= n_l \frac{4\pi R_l^3}{3} = \frac{6}{\pi\sigma^3} \eta_c \left(1 + \frac{d}{2}\right) \times \\ &\times \frac{4\pi\sigma^3}{3} \frac{1}{\eta_c^3 \left(1 + \frac{d}{2}\right)^3}, \quad (14.14) \\ N_{кр.} &= \frac{8}{\eta_c^2 \left(1 + \frac{d}{2}\right)^2}. \end{aligned}$$

Аналогічно число частинок у бульбашці буде

$$N_{\text{бу}} = \frac{8}{\eta_c^2(1 - \frac{d}{2})^2}. \quad (14.15)$$

І робота зі знищення бульбашки з розрахунку на одну частинку буде такою:

$$A_{\text{бу}} = -12 \frac{1}{(1 - \frac{d}{2})^2} Dd\Theta : \frac{8}{\eta_c^2(1 - \frac{d}{2})^2} = -\frac{3}{2} \eta_c^2 Dd\Theta. \quad (14.16)$$

Точно такою ж буде робота зі створення краплі тільки зі знаком “+”

$$A_{\text{кр.}} = \frac{3}{2} \eta_c^2 Dd\Theta.$$

Їх сума дорівнює нулеві. Тоді скрита робота тиску²¹ дорівнюватиме виразові (14.3).

15. Бінодалі та спінодалі системи

Розглянемо систему обмежуючих кривих, що впливають з одержаних у роботі результатів. З трьох кривих для бінодалей і спінодалі, що тут приводяться, лише одна з них, назвемо її бінодаль-2, в точності збігається з бінодаллю ван-дер-Ваальса. Бінодаль-1 ми вводимо у цій роботі. Вона впливає з четвірної базової густини міри, за допомогою якої можна, у всякому разі, правильно описати події в околі критичної точки рідина-газ. Бінодаль-1 проходить через критичну точку і через дві точки, що знаходяться у вершинах діагоналі прямокутника $Q = 0$ (див. рис. 6), де Q – дискримінант (8.6). Він відокремлює область однофазних чистих систем газу і рідини (тут $Q > 0$) від області $Q < 0$, у якій відбувається фазовий перехід першого роду газу в рідину чи рідини в газ. Дві вершини прямокутника $Q = 0$, а саме

$$\begin{aligned} \Delta_g = -b, \quad \mu_g^*(\Delta_g \Delta_l) = -a \quad \text{та} \\ \Delta_l = b, \quad \mu_l^*(\Delta_l \Delta_g) = a \end{aligned} \quad (15.1)$$

належать бінодалі-1.

²¹ Зауважимо, що робота переходу між симетричними точками бінодалі $\Delta_g = -b$, $\Delta_l = b$ буде меншою $P_{\text{бінод.}} \Delta V = -\Theta N [-2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3 + 2D\Delta_g - 4G\Delta_g^3]_{\Delta_g=-b, \Delta_l=b} = -\Theta N \frac{4}{3} Db$.

Нагадаємо, що згідно з (8.10)

$$\begin{aligned} b &= \sqrt{\frac{2D}{3G}} = \sqrt{\frac{2D_0}{3G_0}} \tau^{\nu/2}, \\ a &= Gb^3 = \frac{2}{3} Db \sim \tau^{\frac{5}{2}\nu}, \\ \Delta_i &= (\eta_i/\eta_c - 1), \quad i = g, l. \end{aligned} \quad (15.2)$$

Область бінодалі-1 обмежена такими значеннями густини:

$$\eta_g = \eta_c(1 - b) \quad \text{для газової фази і} \quad (15.3)$$

$$\eta_l = \eta_c(1 + b) \quad \text{для рідкої,}$$

і такими значеннями тисків:

$$\begin{aligned} P_g &= \Theta \frac{N_g}{V} \mu^*(\Delta_g, \Delta_l) \Big|_{\substack{\Delta_g=-b \\ \Delta_l=0}} = \\ &= \Theta n_g \mu_g^*(\Delta_g, \Delta_l) \Big|_{\substack{\Delta_g=-b \\ \Delta_l=0}} = \\ &= \Theta n_g (-2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3) \Big|_{\substack{\Delta_g=-b \\ \Delta_l=0}} \end{aligned} \quad (15.4)$$

– для газової фази і

$$P_l = \Theta n_l (-2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3) \Big|_{\substack{\Delta_l=b \\ \Delta_g=0}} \quad (15.5)$$

– для рідкої фази. Після підстановки значень Δ_g і Δ_l

$$\begin{aligned} P_g &= -\frac{2}{3} \Theta n_g Db = -\frac{4}{\pi\sigma^3} \Theta \eta_c(1 - b) Db \sim \tau^{\frac{5}{2}\nu}, \\ P_l &= \frac{2}{3} \Theta n_l Db = \frac{4}{\pi\sigma^3} \Theta \eta_c(1 + b) Db \sim \tau^{\frac{5}{2}\nu}. \end{aligned} \quad (15.6)$$

Як впливає з (8.3), (11.3) та (11.12), точки (15.1) якраз є точками біфуркації рівняння на максимум четвірної густини міри у виразі (8.1) для $\Xi\rho_0$.

Вони є точками біфуркації ізотерм (15.4) і (15.5). Отож, щоб отримати газову вітку бінодалі-1, покладемо в ізотермі (15.4) відповідно до (15.1):

$$\mu_g^*(\Delta_g \Delta_l) = -a \quad \text{або} \quad -a = -2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3 \quad (15.7)$$

і для вітки рідини

$$a = -2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3. \quad (15.8)$$

Скористаємось формулами (15.2) для a і для Δ_i і тоді в (15.6) і (15.7) буде

$$-\frac{2}{3} Db = -2D(\eta_g/\eta_c - 1) + 4G(\eta_g/\eta_c - 1)^3 \quad (15.9)$$

– для газової вітки, $\eta_g < \eta_c$

$$\frac{2}{3}Db = -2D(\eta_l/\eta_c - 1) + 4G(\eta_l/\eta_c - 1)^3 \quad (15.10)$$

– для вітки рідини, $\eta_l > \eta_c$. Ми одержали рівняння кривої на площині (τ, η) , рівняння бінодалі-1.

Тепер випишемо рівняння для бінодалі-2. Це загальновідома бінодаль ван-дер-Ваальса. Задачу розглядаємо у термодинамічній межі $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = \text{const}$. При скінчених N , як впливає з рис. 12, цієї бінодалі не існує. Бінодаль-2 проходить через критичну точку і через дві точки на осі $\mu^* = 0$, а саме:

$$\mu^* = 0, \quad \Delta_g = -d \quad \text{і} \quad \mu^* = 0, \quad \Delta_l = d.$$

За означенням $\Delta_g = w_g \rho_{02}$, $\Delta_l = w_l \rho_{01}$. Для бінодалі-2 мають місце рівності

$$\begin{aligned} w_g = 1, \quad w_l = 0, \quad \Delta_l = 0, \quad \text{або} \\ w_g = 0, \quad w_l = 1, \quad \Delta_g = 0, \quad w_g + w_l = 1. \end{aligned} \quad (15.11)$$

Ізотерма μ^* складається з двох гілок. Згідно з (13.3) $\mu^*(\Delta_g \Delta_l) = \mu_g^*(\Delta_g \Delta_l) + \mu_l^*(\Delta_g \Delta_l)$ і, відповідно до (13.6), кожен з доданків дорівнює

$$\mu_g = -2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3, \quad \mu_l = -2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3,$$

змішані добутки у зв'язку із (15.10) рівні нулеві. Підставляємо замість Δ_g і Δ_l їх значення через густину

$$\Delta_g = \frac{\eta_g}{\eta_c} - 1, \quad \Delta_l = \frac{\eta_l}{\eta_c} - 1, \quad \text{а також} \quad \mu_g = \mu_l = 0,$$

і одержуємо співвідношення між густиною і температурою для бінодалі-2.

Для газової вітки

$$\begin{aligned} -2D\left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right) + 4G\left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right)^3 = 0, \\ \left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{D}{G} = \frac{1}{2} \frac{D_0}{G_0} |\tau|^\nu. \end{aligned} \quad (15.12)$$

Аналогічно для рідинної вітки

$$\left(\frac{\eta_l}{\eta_c} - 1\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{D_0}{G_0} |\tau|^\nu. \quad (15.13)$$

Обидві вітки сходяться у критичній точці. Графік кривої бінодалі-2 подано на рис. 12. При скінчених

N ізотерми $\mu_g^*(\Delta_g \Delta_l)$ та $\mu_l^*(\Delta_g \Delta_l)$ не заходять у точки $\Delta = \pm d$, і бінодалі-2 не існує.

Перейдемо до розгляду рівняння для спінодалі. Ця крива є геометричним місцем точок перескоку густини при переході з материнської газової фази у рідину (краплю) при ізотермічному стисненні газу відповідно до співвідношень (13.16) і (13.17) (див. рис. 11). Ця ж крива є геометричним місцем точок перескоку густини при переході з материнської фази рідини у газову фазу (бульбашку) при ізотермічному розтягу рідини, відповідно до співвідношень (14.1), (14.2). На кривих для ймовірностей, поданих на рис. 4, спінодаль відповідає точці перетину кривих для ймовірностей $w_g = w_l = \frac{1}{2}$, а у термодинамічній границі точці $\frac{1}{2}$ на кривих Хевісайда. Точки перескоку мають координати

$$\Delta_g = w_g \rho_{02} = \frac{1}{2} \rho_{02} \quad \text{і} \quad \Delta_l = w_l \rho_{01} = \frac{1}{2} \rho_{01}.$$

Тут для ізотерми маємо

$$\mu^*(\Delta_g \Delta_l) = \mu_g^*(\Delta_g \Delta_l) + \mu_l^*(\Delta_g \Delta_l) = 0$$

і

$$\mu_g^*(\Delta_g \Delta_l) = -2D\Delta_g + 4G\Delta_g^3 + 12G\Delta_g\Delta_l^2 = 0,$$

$$\mu_l^*(\Delta_g \Delta_l) = -2D\Delta_l + 4G\Delta_l^3 + 12G\Delta_l\Delta_g^2 = 0.$$

Покладаємо $\Delta_g = \left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right)$, $\Delta_l = \left(\frac{\eta_l}{\eta_c} - 1\right)$ і тоді

$$\left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right)^2 + 3\left(\frac{\eta_l}{\eta_c} - 1\right)^2 = \frac{D}{2G} = \frac{D_0}{2G_0} \tau^\nu. \quad (15.14)$$

Застосовуємо ці співвідношення до газової вітки. Одержуємо рівняння для газової вітки спінодалі. Аналогічним чином в рівнянні для μ_l^* скорочуємо на Δ_l і одержуємо рівняння для вітки рідини спінодалі:

$$\left(\frac{\eta_l}{\eta_c} - 1\right)^2 + 3\left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right)^2 = \frac{D_0}{2G_0} \tau^\nu. \quad (15.15)$$

Одержані тут два рівняння справедливі як при N скінчених, так і в термодинамічній границі. Крива спінодалі (15.3), (15.4) близька до стандартної ван-дер-ваальсівської кривої спінодалі, але розташована за залежністю від густини в області суперпересиченого газу та суперрозтягнутої рідини. Точки $\Delta_g = -\frac{b}{2}$ та $\Delta_l = \frac{b}{2}$, що розташовані у вершинах кривої $\mu^*(\varphi)$ на рис. 6, через які проходить спінодаль у рівнянні ван-дер-Ваальса, не зна-

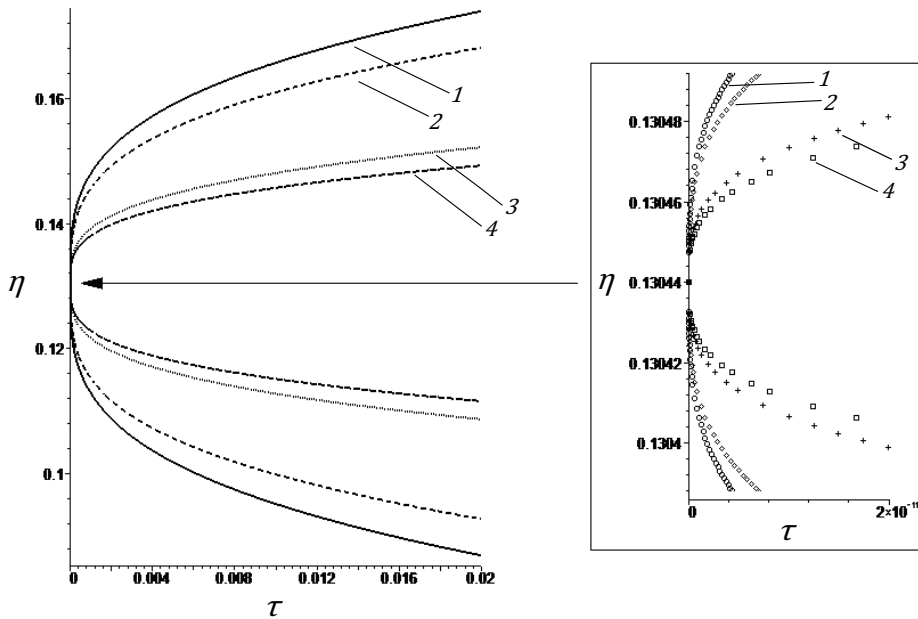


Рис. 12. Обмежуючі криві, бінодаль-1, що проходить крізь критичну точку і точки $\mu^* = -a, \Delta = -b$ та $\mu^* = a, \Delta = b$ бінодаль-2 (ван-дер-ваальсівська), що проходить крізь точки $\tau = 0; \mu^* = 0, \Delta = -d$ та $\mu^* = 0, \Delta = d$; спінодаль, що проходить через точки перескоку $\mu^* = 0, \Delta = -\frac{d}{2}$ і $\Delta = \frac{d}{2}$ і спінодаль ван-дер-ваальсівського типу, що проходить крізь точки $\tau = 0; \mu^* = a, \Delta = -\frac{b}{2}$ і $\mu^* = -a, \Delta = \frac{b}{2}$, яка не має аналогів у нашому дослідженні. Форми кривих дуже сплюснені при наближенні до критичної точки. Справа, у значно дрібнішому масштабі ілюструється ця сплюсненість. Фактично при наближенні до $\tau = 0$ маємо не критичну точку, а критичний відрізок [68]

ходять яких-небудь відміток у нашому дослідженні²². Криві обох спінодалей близькі між собою.

Тим не менше, випишемо рівняння для стандартної спінодалі, що пов'язана з точками $(-\frac{b}{2}, a)$ і $(\frac{b}{2}, -a)$ на кривій ван-дер-Ваальса. Тому рівняння ван-дер-ваальсівської спінодалі матиме форму рівнянь (15.8) і (15.9), тільки з іншими сторонами зліва, а саме для газової вітки буде (точка проходження $(-\frac{b}{2}, a)$):

$$a = -2D\left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right) + 4G\left(\frac{\eta_g}{\eta_c} - 1\right)^3,$$

тут $\eta_g < \eta_c$, та для рідинної вітки (точка проходження $(\frac{b}{2}, -a)$):

$$-a = -2D\left(\frac{\eta_l}{\eta_c} - 1\right) + 4G\left(\frac{\eta_l}{\eta_c} - 1\right)^3,$$

де $\eta_l > \eta_c$.

²² У цих точках не виконуються умови (13.9) для рівноваги фаз, тобто $\mu_g^*(\Delta_g \Delta_l) \Big|_{\substack{\Delta_g = -b/2 \\ \Delta_l = b/2}} = -\frac{Db}{3} \neq 0$,

$\mu_l^*(\Delta_g \Delta_l) \Big|_{\substack{\Delta_g = -b/2 \\ \Delta_l = b/2}} = \frac{Db}{3} \neq 0$, але їх сума дорівнює нулю.

На рис. 12 наведені усі чотири криві. Головною серед них є бінодаль-1. Вона обмежує поведінку усіх інших кривих. Характерною особливістю бінодалі-1 є ліва сторона рівнянь (15.9) і (15.10). Величина Db пропорційна до $\tau^{\frac{5}{2}\nu}$. По ширині бінодаль-1 обмежена значеннями густини, поданими у (15.3). Відстань кривої від прямолінійного діаметра пропорційна до $b = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{D}{B}} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{D_0}{B_0}} \tau^{\nu/2}$. А відстань усіх інших кривих від прямолінійного діаметра пропорційна до $d = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{D_0}{B_0}} \tau^{\nu/2}$. Отже, при наближенні до критичної точки відстань по ширині між газовою і рідинною вітками у всіх кривих змінюється повільно $\sim \tau^{\nu/2} \sim \tau^{0,3}$. При наближенні кожної ізотерми до $T = T_c$ відповідні точки бінодалей і спінодалі стягуються до нуля пропорційно до $\tau^{\frac{5}{2}\nu}$, тобто на п'ять порядків швидше, ніж по ширині. Критична область обмежена інтервалом температур $\tau \leq 0,02$. Щоб розрізнити тут критичну точку за температурою, мова йтиме про точність до мільйонної частки від τ . Тому всі обмежуючі криві при наближенні до $T = T_c$ будуть настільки сильно сплюснені, що мова йтиме не про

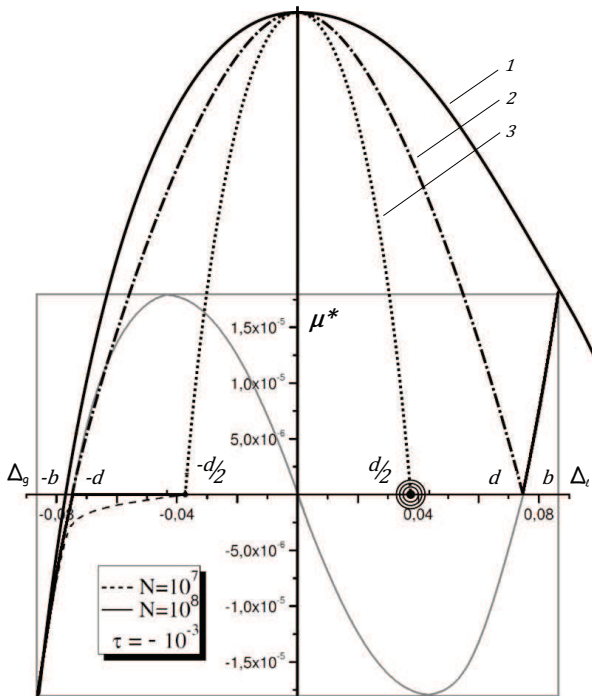


Рис. 13. Крива рівняння стану на фоні кривих ван-дер-Ваальса і обмежувачих бінодалей і спінодалі. Чітко видно асиметрію бінодалі-1 відносно прямолінійного діаметра, породжену прямокутником $Q = 0$. При наближенні до критичної точки асиметрія зникає, бо прямокутник $Q = 0$ вироджується у відрізок $[-b, b]$ на лінії $\mu^* = 0$

критичну точку, а про критичний відрізок густин [68]. На рис. 13 подано криві рівняння стану разом з обмежувачими кривими.

На цьому закінчимо опис процесу фазового переходу першого роду, що виникає в області температур нижче критичної точки.

На рис. 11 і 13 подані криві рівняння стану. Вони одержані при розгляді у добутках $\Xi = \Xi_0 \Xi_L$ у формулі (1.73), та у добутках $\Xi_L = \Xi_{KR} \Xi_{inv} \Xi_{\rho_0}$ у формулі (7.1) лише інтеграла Ξ_{ρ_0} . Всі інші величини Ξ_0 , Ξ_{KR} , Ξ_{inv} вважаються величинами сталими, беруться їх значення при $T = T_c$, що задане формулами (4.5)–(4.7) і при $\eta = \eta_c$, що задане формулами (4.12) та (4.13) і табл. 2.

16. Висновки

подається послідовний виклад теорії критичної точки рідина-газ. Розрахунок великої статистичної суми ведеться в розширеному фазовому просторі, що складається із підпростору декартових координат частинок для опису ефектів, породжу-

ваних потенціалом пружних кульок та з підпростору колективних змінних $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$, де кожна $\rho_{\mathbf{k}}$ є прототипом фур'є-образу оператора густини $\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \int \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) e^{-i\mathbf{k}r} dr$. Важливо, що для індексації колективних змінних використовується множина хвильових векторів \mathbf{k} , а не координат r . Перевопнення фазового простору ліквідується введенням якобіана у формі добутку узагальнених функцій. Після інтегрування у просторі декартових координат частинок статистична сума набирає форму функціонала у просторі колективних змінних. Підінтегральна функція має експонентну форму. У показнику безмежний ряд по все зростаючих добутках сум по колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}}$. Коефіцієнтами перед цими добутками правлять кумулянти системи відліку, якою вважається система пружних кульок. За своєю складністю задача не має розв'язку. Виникає проблема базової густини міри, відносно якої мають будуватись методи теорії збурень. Доведено [11], що для розгляду задач фазових переходів базовим є не гаусовий розподіл, а четвірна густина міри, що має в експоненті лінійний член – одну суму по $\rho_{\mathbf{k}}$, добуток двох, трьох і чотирьох сум по $\rho_{\mathbf{k}}$ ²³. Але і така задача є заскладною.

Ми використали тут просту математичну логіку. Оскільки взаємодії між пружними кульками відбуваються на дуже малих відстанях, порядку діаметра кульки σ , то фур'є-представлення цих взаємодій проявляє їх властивості на великих k і не матиме жодної "чутливості" на k малих. При описі ж ефектів ван-дер-ваальсівського притягання суттєві великі відстані, отже малі значення k . Тому у функціоналі ВСС у формулі (1.31) важливими є інтеграли по $\rho_{\mathbf{k}}$ з малими значеннями k . Але у цих областях поведінка кумулянтів, побудованих на короткодіючих взаємодіях, буде монотонною і слабо мінатись відносно їх значень при $k = 0$. Так воно себе і проявило [39]: перший нуль фур'є-образу потенціалу притягання у точці $k = B$ припав на середину полиць кривих для усіх кумулянтів \mathcal{M}_2 , \mathcal{M}_3 і \mathcal{M}_4 , полиць, що починаються з їх значень при $k = 0$. Отже в області $0 \leq k \leq B$ для кумулянтів системи відліку були взяті їх значення при $k = 0$. Для кумулянта $\mathcal{M}_2(0)$ вони дорівнюють середній квадратичній флуктуації числа частинок,

²³ Інтеграли, розраховані за гаусовою базисною густиною міри, розбігаються.

для кумулянта $\mathfrak{M}_3(0)$ – середній кубічний і для $\mathfrak{M}_4(0)$ – середній четвірний флюктуації числа частинок. А отже усі кумулянти $\mathfrak{M}_n(0)$ пропорційні до числа частинок N [58].

Припускається²⁴, що ефекти, пов’язані з ван-дер-ваальсівською взаємодією, зосереджуються якраз в інтервалі $k \leq B$.

У розрахунках статистичної суми ми обмежимося інтегралами по $\rho_{\mathbf{k}}$ в області $|\mathbf{k}| < B$. Величину B можна трактувати як “границю” зони Брілюена. Тоді ми розглядаємо нашу систему як ґратковий газ з періодом ґратки $\frac{\pi}{B}$. В результаті перетворень зміщення знищуємо кубічний член. Трактуючи показник експоненти як гамільтоніан у представленні колективних змінних і порівнюючи його з виразами, одержаними нами раніше для моделі Ізінга, переконуємося у наявності повного збігання. І, отже, система газ–рідина належить до класу універсальності простої моделі Ізінга. Підінтегральну функцію можна розглядати як густину ймовірності. Наявність множника N – повного числа частинок перед гамільтоніаном свідчить про наявність фазових траєкторій, вздовж яких густина ймовірності має максимальні значення.

У зв’язку з цим розглядається система рівнянь Ейлера по кожній із змінних $\rho_{\mathbf{k}}$, включаючи змінну ρ_0 . Аналіз системи рівнянь Ейлера показує, що максимум підінтегральної функції у функціоналі ВСС досягається розв’язками: $\rho_0 \neq 0$ та $\rho_{\mathbf{k}} = 0$ для всіх $k \neq 0$. Цей важливий факт говорить, що основна задача статистичної термодинаміки – розрахунок статистичної суми – розпадається на дві макроскопічні задачі: одна – інтегрування по всіх змінних $\rho_{\mathbf{k}}$, що мають $k \neq 0$, та друга – інтегрування в однократному інтегралі за змінною ρ_0 . У першому випадку у розрахунок не включається хімі-

чний потенціал. Хімічний потенціал включається у розгляд у другому випадку – інтегрування по ρ_0 , отже тільки тут маємо справу з умовами рівноваги у багатофазній системі.

Розглянута перша задача, інтегрування по всіх $\rho_{\mathbf{k}}$ з $k \neq 0$. Маємо типову задачу моделі Ізінга, виражену у функціональних інтегралах. Показано, що для температур, відмінних від критичної, ренормгрупова симетрія має місце для скінченного числа інтегрувань у блочних структурах. Сформульована і доведена теорема, що при $T \neq T_c$ для кожної температури $\tau = \frac{T-T_c}{T_c} \neq 0$ існує граничний номер n_τ максимальної блочної структури, такий, що для всіх блочних структур з номерами $n < n_\tau$, $B/s^{n\tau} \leq k \leq B$, існує режим ренормгрупової симетрії, а для $k \leq B/s^{n\tau}$ базовою густиною міри є гаусовий розподіл, s – параметр поділу вихідної періодичної структури з періодом $c = \frac{\pi}{B}$ на блочні структури з періодами $sc, s^2c, \dots, s^{n\tau}c$. При розгляді моделі Ізінга було показано, що оптимальне значення $s = 3,5862$. Розраховані усі термодинамічні характеристики. Результати повністю корелюють з даними, одержаними іншими методами для окремих груп термодинамічних величин. У цій частині розгляду задачі на критичну точку використані досягнення, одержані Ю. Рудавським, В. Коломійцем і особливо М. Козловським та І. Пилуком. Частина із множини одержаних ними характеристик подана у табл. 3.

Стосовно другої задачі, інтегрування по макроскопічній змінній ρ_0 . Дослідження властивостей системи рідина–газ при температурах $T \leq T_c$ є новим. Використання в ролі статистичної суми великого канонічного розподілу було обов’язковим. У запропонованому тут підході воно має ряд особливостей. В області $T < T_c$ в обов’язок термодинаміки входить описати квазістатичний динамічний процес ізотермічного стиснення газу аж до стану конденсації, опис двофазної системи газ–рідина, перехід газу у рідину. Усе це відбувається за умови рівності хімічних потенціалів газової і рідкої фаз. Процес відбувається у заданому об’ємі V . Фіксується загальне число частинок N . Великий канонічний розподіл описує перерозподіл цієї кількості між фазою газу і фазою рідини, при тому $N_g + N_l = N$, де N_g – число частинок газу, що у процесі фазового переходу змінюється від N до нуля і, навпаки, N_l – число частинок у рідині, що змінюється від 0 до N , а сума $N_g + N_l = N$ за-

²⁴ Множина хвильових чисел k складається зі сфери радіуса B , $0 \leq k \leq B$, та зі значень $|k| > B$. Інтегрування по $\rho_{\mathbf{k}}$ для $k > B$ виконується з гаусовою базисною густиною міри. Воно приводить до віріального ряду групових інтегралів для вільної енергії чи для іншої характеристичної функції. Групові інтеграли побудовані на екранованих потенціалах далекодіючого притягання, але тут радіуси екранування – величини скінченні і більші за π/B . Тому всі інтеграли збіжні. Розрахунки в області $k > B$ не вносять жодних якісних характеристик до опису чи критичної точки системи рідина–газ чи до фазових переходів нижче $T = T_c$ і ми їх не розглядатимемо. Розрахунки з цього приводу можна знайти у роботах [39, 41–43].

лишається сталою. У зв'язку з тим, що N дуже велике, складний інтеграл по ρ_0 береться методом найбільш швидкого спуску. В результаті одержуємо вираз для узагальненого хімічного потенціалу як функції найбільш ймовірних траєкторій. З'ясувалось, що є дві траєкторії для ізотерм, на яких підінтегральна функція має максимум. Одна – для газового стану, друга – для рідкого стану системи. При тому головному максимуму газової фази відповідає відносний максимум рідкої фази і, навпаки, головному максимуму рідкої фази відповідає відносний максимум газової. А розв'язок системи двох рівнянь для огинаючої $PV - \theta \ln \Xi = 0$ та $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} - N = 0$, де хімічний потенціал μ виступає як параметр задачі, надає інформацію про ймовірність системі бути у газовому чи рідкому стані. У граничному термодинамічному переході ймовірності набувають форму функцій Хевісайда, що мають значення 1 для газової фази, 0 – для рідкої (аргумент $\frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi$), та 0 для газової, 1 для рідкої ($0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}$) та $\frac{1}{2}$ для обох ($\varphi = \frac{\pi}{2}$). Саме точка $w_g = w_l = \frac{1}{2}$ дає на кривій ізотерм як функцій густин величину області скачка густини. Графік ізотерм має горизонтальну частину при переході з газового стану у рідкий і навпаки. В граничному термодинамічному переході вона простягається подібно як у ван-дер-Ваальса від кінця головного максимуму газової фази – точки $-d$ до початку головного максимуму рідкої фази – точки d . Назвемо точки $-d, d$ точками ван-дер-Ваальса, а горизонтальну ділянку на ізотермі фазового переходу між точками $-d, d$ – ділянкою ван-дер-Ваальса. Вона складається з трьох частин: двох зовнішніх і однієї внутрішньої (як у процесі ізотермічного стиснення газу, так і у процесі ізотермічного розтягу рідини). Внутрішня частина має координати $-d/2, d/2$ (що відповідають ймовірності $\frac{1}{2}$ на кривих Хевісайда, див. рис. 7). Зовнішні частини, одна від точки $-d$ до точки $-d/2$, друга від точки d до точки $d/2$, визначають роботу нуклеації – створення у вихідній фазі зародка нової фази краплі рідини у газовій фазі (рівняння (13.16)) чи бульбашки газу у рідкій фазі (рівняння (14.1)).

На внутрішній частині ізотерми, між точками $-d/2, d/2$ (з однаковими рівними $\frac{1}{2}$ ймовірностями існування) відбувається стрибкоподібний за густиною перехід газу у рідину (у краплю) при стисненні, чи рідини у газ (у бульбашку) при розтягу рідини.

Показово, що стрибкоподібний перехід газу у рідину починається, коли ізотерма газу μ_g^* досягла кінцевої точки $-d$ – кінця головного максимуму на кривих ван-дер-Ваальса, і при тому густина газу перевищила граничну точку максимального переисичення. У той самий час ізотерма рідини μ_l^* у краплі знаходиться у початковій точці головного максимуму рідкої фази на кривих ван-дер-Ваальса, а густина рідини менша за густину максимально розтягнутої рідини.

Картина ізотермічного стиснення газу порівнюється зі зворотним процесом ізотермічного розтягу рідини. Знайдено відношення радіусів первинної краплі рідини у газовій фазі і первинної бульбашки газу у рідкій. Запропоновані вирази для коефіцієнта поверхневого натягу і радіусів первинних зародків нової фази. У кінці побудовані криві для бінодалі і спінодалі.

При скінченному N маємо одну бінодаль і одну спінодаль.

Бінодаль проходить через дві кутові точки прямокутника $Q = 0$, що обмежує однофазні області газу і рідини від області, де зароджується двофазна система і при τ , далеких від $\tau = 0$, є асиметричною відносно прямолінійного діаметра. Ці точки лежать симетрично відносно нуля прямолінійного діаметра і знаходяться на протилежних вершинах діагоналі прямокутника $Q = 0$. Одна вершина відповідає початку головного максимуму газової фази і має координати $(\rho_0 = -b, \mu^* = -a)$, друга – на початку головного максимуму рідкої фази і має координати $(\rho_0 = b, \mu^* = 0)$. По горизонталі ці точки знаходяться на однаковій відстані від прямолінійного діаметра, $\eta = \eta_c$, по вертикалі – вздовж прямолінійного діаметра вони віддалені на $2a \sim \tau^{5/2} \nu$ (див. рис. 12).

При скінченних N спінодаль проходить через точки перескоку $(-\frac{d}{2}, \frac{d}{2})$ з газової фази у рідку фазу (краплю) при стисканні газу, чи з рідкої фази у газову (бульбашку) при ізотермічному розтягу рідини. При тому число частинок в кінцевій фазі зростає, а у вихідній зменшується, але густини обох фаз не змінюються.

Робота зі створення краплі визначається на ділянці між точками перетину ізотерми газу з бінодаллю і закінчується на точці перескоку на спінодалі. Робота з “ліквідації” бульбашки газу визначається на ділянці ізотерми рідини між точкою

перескоку на спінодалі і точкою перетину ізотерми рідини з бінодаллю. Ці роботи протилежні за знаком. У граничному термодинамічному переході $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ вказані тут ділянки неперервних гладких кривих ізотерм стають ламаними лініями.

При стисненні газу ділянка ізотерми газу йде вздовж лінії головного максимуму газової фази і збігається з кривою ван-дер-Ваальса аж до її закінчення, до перетину з віссю абсцис (вісь $\mu^* = 0$). Тут вона збігається з точкою фазового переходу в теорії ван-дер-Ваальса, точкою $-d$, а далі ізотерма проходить по осі абсцис до початку перескоку (точка $-\frac{1}{2}d$), аналогічна ламана ізотерма має місце і для рідкої фази.

Таким чином, на лінії фазового переходу $\mu^* = 0$ маємо чотири вузлові точки:

- дві точки кінця головного максимуму газової фази і початку головного максимуму рідкої фази $(-d, d)$, як у ван-дер-ваальсівській теорії, через них проходить бінодаль ван-дер-ваальсівського (ВВ) типу;

- дві точки перескоку з газу у рідину $(-\frac{1}{2}d, \frac{1}{2}d)$. Між точками ВВ-типу відстань $2d$, між точками перескоку – удвічі менша, d .

Через точки ВВ-типу проходить бінодаль-2, через точки перескоку – спінодаль. Обидві мають фізичний зміст. Точки бінодалі ВВ фактично оточують усі події фазового переходу першого роду. Розгляд задачі ведеться в області температур, близьких до критичної, коли $\tau = \frac{T-T_c}{T_c} < 0,02$. У цій області усі обмежуючі криві симетричні відносно прямолінійного діаметра. При наближенні знизу до $T = T_c$, $\eta = \eta_c = 0,13044$, усі криві по висоті стягуються до нуля як $\tau^{5/2\nu}$, по ширині, тобто по віддаленості від прямолінійного діаметра стягуються до останнього, пропорційно до $\tau^{\nu/2}$. Тому всі криві зверху при наближенні до $T = T_c$ сильно сплюснені.

У температурній границі у критичній області, тобто близько до $T = T_c$, $\tau \leq 0,02$, рівняння ізотерми має форму кубічної параболі з горизонтальним плато на осі абсцис²⁵.

²⁵ Інтерпретація процесу фазового переходу першого роду, що виникає в результаті ізотермічного стиснення газу, складається з двох варіантів.

У першому газ стискається до густини $\eta_g = \eta_c(1-d)$. При дальшому стисканні процес проходить по горизонта-

лі в кінці зауважимо, що виникаюча в результаті нуклеації краплинка рідини дуже мала. Як впливає з формули (14.8), її радіус кратний десяти діаметрам пружної кульки, а число частинок у первинній нуклеації вимірюється сотнями. Це підтверджується у ряді робіт [46–48]. Хоча нам здається, усе це вимагає додаткових обговорень.

На цьому ми закінчуємо огляд одержаних результатів.

У роботі чимало недопрацьовань. Перерахуємо деякі з них: вимагає набагато більшої уваги послідовне виключення системи відліку, врахування у якобіані виразів, прямопропорційних до добутку k^2 на бінарну кореляційну функцію систем відліку для кращого врахування ефектів на середніх відстанях; формули для коефіцієнта поверхневого натягу і для радіуса зародка – краплі чи

лі $\mu^* = 0$ від точки $-d$ до точки $-d/2$ – точки перескоку. Рівночасно відбуваються флуктуації рідинного типу, що проходять по горизонталі від точки d до точки $d/2$. У системі в точці $d/2$ виникає нуклеація зародка рідини (крапля рідини).

Далі відбувається стрибкоподібний перехід газу у рідину між точками $-d/2-d/2$, тобто між густинами $\eta_g = \eta_c(1-d/2)$ та $\eta_l = \eta_c(1+d/2)$. При закінченні цього процесу у рідині залишається зародкова бульбашка газу. На її знищення затрачається робота, величина якої дорівнює роботі з її створення. Але процес знищення бульбашки йде одночасно у двох напрямках від $\frac{1}{2}d$ до d – для рідкої фази і від $-\frac{1}{2}d$ до $-d$ – для газової фази, тобто від густин $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$ до $\eta_l = \eta_c(1 + d)$ – для рідини і від густин $\eta_g(1 - \frac{d}{2})$ до густин $\eta_g = \eta_c(1 - d)$ – для газової фази. У точках ВВ $(-d, d)$ увесь процес фазового переходу першого роду закінчується.

У другому варіанті інтерпретації при створенні зародка рідкої фази у точці $\frac{1}{2}d$ відбувається спонтанне зміщення зародка у стійкий стан d . Зародок наповнюється частинками з газової фази. Процес зсуву зародка рідкої фази і зміни його густини з $\eta_l = \eta_c(1 + \frac{d}{2})$ до густини $\eta_l = \eta_c(1 + d)$ – це стійкий стан – відбувається вздовж відрізка $\frac{1}{2}d-d$. Але, щоб при цьому мала місце умова рівності хімічних потенціалів, зміщення зародка у точку d супроводжується зміщенням газової фази, на яку безперервно діє зовнішній тиск, з точки $-\frac{d}{2}$ у точку $-d$, з густини $\eta_g = \eta_c(1 - \frac{d}{2})$ до густини $\eta_g = \eta_c(1 - d)$. При тому, як видно, газ має розширитись, а рідина у краплі – стиснутись. Події стиснення рідини і розширення газу вздовж $\mu^* = 0$ відбуваються синхронно зі збереженням умови рівності хімічних потенціалів на всьому шляху зміни густин. І такі умови справді реально можуть мати місце. Який з цих двох варіантів реалізується насправді, покаже експеримент – як комп'ютерний, так і реальний.

бульбашки – вимагають експериментального підтвердження.

В області $T < T_c$ враховані лише ефекти, пов'язані з інтегралом по ρ_0 . Усі інші величини вважаються константами, їх значення береться при $T = T_c$. Такий підхід вимагає доповнення, особливо для температур, далеких від критичної.

У загальному ж побудована ідеологія поведінки системи рідина-газ у критичній точці і для температур вище і нижче $T = T_c$.

Автор висловлює сердечну подяку, насамперед, колективу Інституту фізики конденсованих систем за велику допомогу у написанні обговорення і оформленні роботи. Автор сердечно дякує О.В. Пацаган за надану формулу залежності густини η від параметра порядку Δ ; М.П. Козловському – за обговорення результатів, за результати прямого інтегрування базової густини міри; І.В. Пилюку – за скрупульозну перевірку формул; В.О. Коломійцю, Р. Романіку та О. Добуш – за побудову графіків і обговорення результатів. Велика подяка Л.А. Булавіну за інформацію про результати експерименту і, особливо О.С. Бакаю, – за незвичайно глибоке розуміння теорії та експерименту фазових переходів і дискусії з приводу поведінки нуклеації і системи елементарних збуджень – нуклеонів, які, на нашу думку, можуть мати місце впродовж першої і третьої частини на лінії фазового переходу $\mu^ = 0$; М.В. Токарчуку – за обговорення динамічної картини фазового переходу [63–65], О.В. Держску – за обговорення процесів нуклеації та варіант закінчення англійською мовою.*

В Інституті створилась фізична школа, що володіє оригінальним математичним апаратом опису фазових переходів у різних фізичних системах, очолювана М.П. Козловським і О.В. Пацаган. Автор з радістю приєднується до її зусиль.

Сердечно дякую І.М. Мриглову та О.Л. Іванківу за постійний патронат при виконанні роботи. Глибоко вдячний А.Г. Загородньому за увагу і за сприяння в опублікуванні роботи.

1. I.R. Yukhnovskii, V.O. Kolomiets, and I.M. Idzyk, Liquid-gas phase transition of and below the critical point. *Cond. Matter Phys.* **16**, 23604 (2013).
2. Д.Н. Зубарев, ДАН СССР **65**, 752 (1954).
3. I. Hubbard, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1954).

4. I. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **240**, 539 (1957).
5. І.Р. Юхновський, ЖЭТФ **34**, 379 (1958).
6. І.Р. Юхновський, М.К. Островський, Властивості функцій переходу до колективних змінних. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. **5(13)** 3 (1969).
7. I.M. Callol, O. Patsahan, and I. Mryglod, *Physica A*, **368** 326 (2006).
8. O. Patsahan and I. Mryglod. *Cond. Matter Phys.* **9** 659 (2006).
9. І.Р. Юхновський, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Київ, 1985); I.R. Yukhnovskii, Solution of the three-dimensional Ising model for description of the second-order phase transition. *Rivista del Nuovo Cimento* **12**, 119 (1989).
10. І.Р. Юхновський, Выделение системы отсчета в методе коллективных переменных. Препр. АН УССР. ИТФ-74-149Р (Ин-т теор. физики, Киев, 1974); І.Р. Юхновський, О.Л. Гонопольский, Коллективные переменные в большом каноническом ансамбле Препр. АН УССР. ИТФ-74-93Р (Ин-т теор. физики, Киев, 1974); І.Р. Юхновський, Ю.К. Рудавский, Применение метода коллективных переменных к модели Изинга Препр. АН УССР. ИТФ-74-171Р (Ин-т теор. физики, Киев, 1974).
11. І.Р. Юхновський, Ю.К. Рудавский, Обоснование формы базисного распределения вблизи точки фазового перехода в модели Изинга. Докл. АН СССР **233**, 579 (1977); *Поведінка моментів гаусового базисного розподілу флюктуацій густини спінового моменту у парній кореляційній функції моделі Ізинга в околиці критичної точки УФЖ* **22**, 196 (1977).
12. І.Р. Юхновський, Интегрирование статистической суммы трехмерной модели Изинга в методе коллективных переменных. Препр. АН УССР. ИТФ-76-24Р (Ин-т теор. физики, Киев, 1976); УФЖ **22**, 335 (1977), там же, 382; ДАН СССР **232**, 312 (1977); ТМФ **36**, 373 (1978).
13. І.Р. Юхновський, М.П.Козловський, “Неподвижные точки” в модели Изинга в области критической температуры. Препр. АН УССР. ИТФ-76-92Р (Ин-т теор. физики, Киев, 1976); І.Р. Юхновський, М.П. Козловський, Рекурентні співвідношення в тривимірній моделі Ізинга. УФЖ **22**, 1125 (1977).
14. І.Р. Юхновський, М.П. Козловський, І.В. Пилюк, *Мікроскопічна теорія фазових переходів в тривимірних системах* (Євросвіт, Львів, 2001).
15. М.П. Козловський, І.В. Пилюк, І.Р. Юхновський, Термодинамические функции трехмерной модели Изинга вблизи точки фазового перехода с учетом поправок к скейлингу. I. Случай $T > T_c$. ТМФ **87** 293 (1991).
16. М.Р. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, and V.V. Dukhovii, Calculation method for the three-dimensional Ising ferromagnets thermodynamics within the frames of ρ^6 model. *Condens. Matter Phys.* No. 11, 17 (1997).
17. І.Р. Юхновський, М.П. Козловський, І.В. Пилюк, Метод розрахунку вільної енергії тривимірної ізингоподібної системи з врахуванням поправки на усереднення потенціалу взаємодії. УФЖ **57**, 83 (2012).

18. I.R. Yukhnovskii, M.P. Kozlovskii, and I.V. Pylyuk, Critical behavior of a 3D Ising-like system in the higher non-Gaussian approximation: Inclusion of the critical exponent of the correlation function. *Int. J. Mod. Phys. B* **28**, 1450160 (2014).
19. М.П. Козловский, Неасимптотическая форма рекуррентных соотношений трехмерной модели Изинга. *ТМФ* **78** 422 (1989).
20. М.П. Козловский, И.В. Пылюк, И.Р. Юхновский, Термодинамические функции трехмерной модели Изинга вблизи точки фазового перехода с учетом поправок к скейлингу. II. Случай $T < T_c$. *ТМФ* **87**, 434 (1991).
21. M.P. Kozlovskii and I.V. Pylyuk, Entropy and specific heat of the 3D Ising model as functions of temperature and microscopic parameters of the system. *Phys. stat. sol. (b)* **183**, 243 (1994).
22. И.В. Пылюк, Критическое поведение трехмерной изинговской системы. Зависимость термодинамических характеристик от микроскопических параметров. *ТМФ* **117**, 442 (1998).
23. I.R. Yukhnovskii, M.P. Kozlovskii, and I.V. Pylyuk, Thermodynamics of three-dimensional Ising-like systems in the higher non-Gaussian approximation: Calculation method and dependence on microscopic parameters. *Phys. Rev. B* **66**, 134410 (2002).
24. I.R. Yukhnovskii, I.V. Pylyuk, and M.P. Kozlovskii, Study of the critical behaviour of three-dimensional Ising-like systems on the basis of the ρ^6 model with allowance for microscopic parameters: I. High-temperature region. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10113 (2002).
25. M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, and O.O. Prytula, Microscopic description of the critical behavior of three-dimensional Ising-like systems in an external field. *Phys. Rev. B* **73**, 174406 (2006).
26. M.P. Kozlovskii and R.V. Romanik, Gibbs free energy and Helmholtz free energy for a three-dimensional Ising-like model. *Condens. Matter Phys.* **14**, 43002 (2011).
27. I.V. Pylyuk and M.P. Kozlovskii, 3D Ising system in an external field. Recurrence relations for the asymmetric ρ^6 model. *Condens. Matter Phys.* **4**, 15 (2001).
28. I.V. Pylyuk and M.P. Kozlovskii, Calculation of free energy of a three-dimensional Ising-like system in an external field with the use of the ρ^6 model. *Physica A* **389**, 5390 (2010).
29. B.I. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3898 (1965); doi 10.1063/1.1696618.
30. L.P. Kadanoff, Scaling laws for Ising models near T_c . *Physics* **2**, 263 (1966).
31. K.G. Wilson, Renormalisation group and critical phenomena. 1. Renormalisation group and Kadanoff scaling picture. *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971); doi 10.1103/Phys. Rev. B. 4.3174.
32. K.G. Wilson, Renormalisation group and critical phenomena. 2. Phase-space call analysis of critical behaviour. *Phys. Rev. B* **4**, 3184 (1971).
33. К. Вильсон, Дж. Коугт, *Ренормализационная группа и ϵ -разложение* (Мир, Москва, 1975).
34. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1975).
35. R. Braut, *Phase Transitions* (Benjamin, New-York, 1963; Мир, Москва, 1967).
36. S.K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena* (Westview Press, 1976).
37. G. Parisi, *Statistical Field Theory* (Perseus Books Group, 1998).
38. L.D. Landau, *Collected papers* (Pergamon, Oxford, U.K., 1979).
39. И.М. Идзык, В.А. Коломиец, И.Р. Юхновский, Критическая точка системы жидкость–газ в методе коллективных переменных. *ТМФ* **73**, 264 (1987).
40. И.Р. Юхновский, Метод коллективных переменных с системой отсчета для большого канонического ансамбля. *ТМФ* **79**, 282 (1989).
41. I.R. Yukhnovskii, *Proc. Steklov Inst. Math.* **2**, 223 (1992).
42. И.Р. Юхновский, О.В. Пацаган, Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных с выделенной системой отсчета. Многокомпонентная система. *ТМФ* **83**, 72 (1990).
43. I.R. Yukhnovskii, I.M. Idzyk, and V.O. Kolomiets, Investigation of a homogeneous many-particle system in the vicinity of the critical point. *J. Stat. Phys.* **80**, 405 (1995).
44. I.R. Yukhnovskii, V.O. Kolomiets, and I.M. Idzyk, Liquid–gas phase transition at and below the critical point. *Condens. Matter Phys.* **16**, 29604, 1 (2013).
45. 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).
46. V.I. Kalikmanov, J. Wolk, and T. Kraska, Argon nucleation: Bringing together theory, simulations, and experiment. *J. Chem. Phys.* **128**, 124506 (2008).
47. A. Fladerer and R. Strey, Homogeneous nucleation and droplet growth in supersaturated argon vapors: The cryogenic nucleation pulse chamber. *J. Chem. Phys.* **124**, 164710 (2006).
48. S. Toxvaerd, Dynamics of homogeneous nucleation, arXiv: 1510.01065v1 [cond-mat.other]5 Oct. 2015
49. J.D van der Waals, *Ph. D. Thesis University of Leiden, 1873. English Translation and Introductory Essay by I.S. Rowlinson in Continuity of Gaseous and Liquid States. Studies in Statistical Mechanics* (North Holland, Amsterdam, 1988).
50. Johannes D. van der Waals, The equation of state for gases and liquids. Nobel Lecture, December 12 (1910).
51. I.A. Barker and D.I. Henderson, *J. Chem. Phys.* **47**, 2856 (1967).
52. I.A. Barker and D.I. Henderson. *J. Chem. Phys.* **47**, 4714 (1967).
53. H.C. Anderson, I.D. Weeks, and D. Chandler. *Phys. Rev. A* **4**, 1597 (1971).
54. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).

55. A. Palissetto and E. Vicari, Critical phenomena and renormalization-group theory. Phys. Reports **368**, 549 (2002).
56. Y. Kim, M. Fisher, and G. Orkoulas, Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing. Phys. Rev. E **67**, 061506 (2003).
57. J. Wang and M. Anisimov, Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality. Phys. Rev. E **75**, 051107 (2007).
58. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика* (Мир, Москва, 1978); [Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics, New-York; Wiley, 1975].
59. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, Курс теоретической физики* (Наука, Москва, 1976), **5**, изд. 3.
60. J.-P. Hansen and I.R. Mc Donald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 2006).
61. О. Держко, В. Мигаль, *Вибрані питання теорії не-однорідних класичних плинів (Текст лекцій)* (ЛДУ ім. І. Франка, Львів, 1999).
62. Г.А. Мартынов, Успехи физ. наук **42**, 517 (1999).
63. V.G. Morozov, Low-frequency correlation functions in case of nonlinear dynamics of fluctuations. Physica A. Statistical Mechanics and its Applications **110**, 201 (1982).
64. I.M. Myrglod, I.P. Omelyan, and M.V. Tokarchuk, Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid. Mol. Phys. **84**, 235 (1995).
65. Ю.Л. Климонтович, Фазовый переход газ-жидкость. Модель Ван-дер-Ваальса. Теор. и математ. физика **115**, 437 (1998).
66. D.A. Young and B.J. Alder, Phys. Rev. A **3**, 363 (1971).
67. A.S. Bakai, Heterophase liquid states: Thermodynamics, structure, dynamics. Condens. Matter Phys. **17**, 43701:1 (2014).
68. L.V. Woodcock, Gibbs density surface of fluid argon: revised critical parameters. Int. J. Thermophys. **35**, 1770 (2014).

Одержано 09.12.15

И.Р. Юхновский

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Резюме

Представлено описание термодинамических свойств системы жидкость-газ в окрестности критической точки. Интегрирование большой статистической суммы в фазовом пространстве коллективных переменных $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ сведено к двум макроскопическим задачам: к задаче Изинга при интегрировании по всем $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ с $k \neq 0$ и к задаче с однократным интегралом по переменной ρ_0 , $k = 0$. В первой задаче получены значения всех термодинамических величин и критических индексов, соответствующих классу универсальности модели Изинга.

Интеграл по переменной ρ_0 описывает фазовый переход первого рода, который возникает ниже T_c . Гамильтониан

этой задачи по форме подобный гамильтониану Ландау, но получается в результате интегрирования в первой, изинговой, задаче и имеет явную неаналитическую зависимость от температуры. Описан процесс создания зародыша новой фазы (нуклеации). Даны характеристики новообразованной капли жидкости в газе, при изотермическом сжатии газа, или пузырька газа – при растяжения жидкости. Определен скачок плотности на горизонтальной части изотермы. Получены уравнения бинадалей и спинодалей.

I.R. Yukhnovskii

PHASE TRANSITIONS IN A VICINITY OF THE VAPOR-LIQUID CRITICAL POINT

Резюме

A method of integration of the grand partition function for simple systems of interacting particles is elaborated, by considering the theory of vapor-liquid critical point as an example.

An interparticle interaction potential consists of two terms: i) a short-range potential, which is modeled by the interaction in a system of hard spheres and characterizes the impenetrability of particles and ii) a potential of attraction. The attractive potential can be described by various functions such as the van der Waals attraction ε/R^6 , the Morse exponents or novel specific approximations for particular physical systems. The necessary conditions, which the taken attractive potential must satisfy, are the existence of the Fourier transform $\tilde{\Phi}(k)$ and $\tilde{\Phi}(0) < 0$. Based on the given potential, we developed a method of evaluation of the grand partition function (GPF) in the context of the vapor-liquid critical point.

Since the hard-sphere potential and the van der Waals attraction potential have parameters, which depend oppositely on the density, the calculation of the GPF is carried out within an extended phase space. This phase space consists of the subspace of individual particle coordinates for the description of the short-range repulsion and of the subspace of collective variables $\rho_{\mathbf{k}}$ for the description of the long-range attraction. The latter variables are related to the Fourier-transform of the attractive potential and are functions of the wave vector \mathbf{k} .

The overcompleteness of the phase space is removed by introducing the products of corresponding generalized functions. The obtained expression is identical to the initial form of the GPF.

As a result of integration in the phase space of particle coordinates, the GPF is reduced to a functional integral over the set $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$. The integrand has the form of the exponential function. The exponent consists of the sum of the terms quadratic in $\rho_{\mathbf{k}}$ for the van der Waals attraction and of the infinite series (of the entropy type) of products $\rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n}$ with closed sums over k . The coefficients at the products are the semiinvariants of the reference system $\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_3, \dots, \mathfrak{M}_n$. The problem becomes incredibly complicate. But the Nature gives us a chance.

The essence of the method. We have used a certain reversibility between the spaces of the Cartesian coordinates \mathbf{r} and the

wave vectors \mathbf{k} . Since the interaction between the hard spheres occurs at very small distances of the order of the diameter of a hard sphere, the Fourier transform of these interactions shows their properties at large k and is insensitive at small k . In contrast, for the description of the van der Waals attraction, the large distances and, therefore, small k , are essential.

Therefore, in the functional of the GPF, the integrals over $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ with small values of k are of significance. In these regions of k , the semiinvariants $\mathfrak{M}_2, \mathfrak{M}_3, \mathfrak{M}_4, \dots$ behave monotonously and are close to their values at $k = 0$. This issue was noticed in Ref. 39. This fact was the basis of the mathematical theory for the description of vapor-liquid systems in a vicinity of the critical point.

The first zero of the Fourier transform of the attractive potential, which occurs at $k = B$, corresponds to the middle of the shell-like curves for all semiinvariants $\mathfrak{M}_2, \dots, \mathfrak{M}_n$; these curves start from their values at $k = 0$.

For the semiinvariant $\mathfrak{M}_2(0)$, they are equal to the mean value of quadratic fluctuations of the number of particles, for $\mathfrak{M}_3(0)$ – of the mean value of cubic fluctuations of the number of particles, and so on. As a result, all semiinvariants are constant values, which are proportional to the average number of particles N .

The Fourier transform of the van der Waals attraction potential is negative for all $k \leq B$. The main effects related to the van der Waals interaction are just focused in the region $0 \leq k \leq B$.

The calculation of the functional of the GPF is restricted to the integrals over $\rho_{\mathbf{k}}$ in the region $|k| \leq B$. An estimate of the integrals for $|k| > B$ gives correction, whose value is less than one percent.

It has been proved that the basic measure density, with respect to which all moments converge, is the fourth-order measure density. After the elimination of the cubic term, the resulting Hamiltonian is similar to the Hamiltonian of the Ising model in an external field. The field is characterized by the generalized chemical potential μ^* . Furthermore, we integrate only the fourth-order measure density. The presence of the factor N , the certain number of particles, in front of the Hamiltonian gives evidence for the trajectories, along which the measure density or the probability has maximal values. Therefore, we consider the Euler system of equations for each variable $\rho_{\mathbf{k}}$ including the variable ρ_0 . Analysis of the Euler equations shows that the maximum of the integrand in the GPF functional is achieved by the solutions $\rho_{\mathbf{k}} = 0$ for all $k \neq 0$ and $\rho_0 = \rho_0^{\max}$ for $k = 0$. This important fact says that the main problem of statistical thermodynamics, i.e., the calculation of the GPF, splits into two macroscopic problems:

- integration over all variables $\rho_{\mathbf{k}}$ with $k \neq 0$,
- one-fold integration with respect to ρ_0 .

In the first problem, the calculation does not contain the chemical potential. The chemical potential μ or the generalized chemical potential $\mu^*(\mu, \tau, \eta)$, where $\tau = (T - T_c)/T_c$ and η denotes the dimensionless density, is present in the second problem.

The first problem is a typical Ising problem. Here, the excellent results have been achieved after calculations of the fourth-order and sixth-order densities of measures. Starting from the first principles, all thermodynamic functions (i.e., the free energy, entropy, all second derivatives, critical exponents, critical amplitudes, critical temperature, and critical density) have been calculated. The obtained results agree with the data obtained by specific methods for certain groups of thermodynamic quantities.

The second problem is the integration with respect to the macroscopical variable ρ_0 , which describes, at the temperatures below the critical one, $T \leq T_c$, a phase transition of the first order. Here, we have used a new approach for this calculation. Since in front of the Hamiltonian in the integrand, we have the number of particle N , that is a large number, the integration is carried out by the steepest descent method. As a result, we immediately obtain an expression for the generalized chemical potential μ^* as a function of the most probable trajectories for the isotherms of the system. The solution of two equations with respect to the parameter μ for an enveloping gives an information about the probability of the system to be either in the vapor or liquid state. In the thermodynamic limit, the curves for the probabilities approach the Heaviside function and acquire the values 1 for the vapor phase and 0 for the liquid phase (if the argument is in the region $\pi/2 < \varphi \leq \pi$), or the values 0 for the vapor phase and 1 for the liquid phase (if the argument is in the region $0 \leq \varphi < \pi/2$), or 1/2 for the both phases (if $\varphi = \pi/2$). Just the point $w_v = w_l = 1/2$ gives, on the isotherm $\mu^*(\tau, \eta)$, the value of a jump of the density and its position.

It has been found that there are two trajectories for isotherms $\mu^*(\tau, \eta)$, at which the integrand has maximum. One corresponds to the vapor state and another one corresponds to the liquid state. Moreover, the main maximum of the vapor phase is in correspondence to the relative maximum of the liquid phase, and, vice versa, the main maximum of the liquid phase is in correspondence to the relative maximum of the vapor phase.

The isotherm plot has a horizontal part at the transition from the vapor phase to the liquid state and vice versa. In the thermodynamic limit, the main maxima on the curves of the vapor and liquid states coincide with the corresponding parts of van der Waals' curves.

The length of the horizontal part of the isotherm coincides with the distance between the end of the main maximum of the vapor isotherm and the beginning of the main maximum of the liquid isotherm, that is, with the length of the horizontal part on van der Waals' isotherm. In the thermodynamic limit, the horizontal part of the isotherm consists of three parts: two external ones and one internal one. The coordinates of the ends of these parts are situated symmetrically with respect to straight diameter. For the processes, which occur on the line of the phase transition $\mu^*(\tau, \eta) = 0$, the external parts correspond to the appearance of a nucleus of the liquid phase under stretching the vapor or a bubble of the vapor phase under a tension of the liquid (nucleation processes). The internal part under

stretching of the vapor gives a jump of the density from the vapor (metastable) phase to the liquid phase (droplet); both states (vapor and liquid) have the probability 1/2. Vice versa, under a tension of the liquid or, after all, under the removal of the residual bubble as the final act of the phase transition from vapor to liquid.

Let us underline that the transition-jump occurs between the states, which have the identical probabilities of their existence. The transition cannot occur between the states which correspond to the limiting points along the horizontal part of the van der Waals isotherm, because if the probability of existence is 1 for one point, then it is 0 for another one, and vice versa.

The states at the beginning and the end of the jump of the density under compressing the gas, which characterizes the internal part of the isotherm, correspond to the densities of a completely supersaturated vapor and a completely superdiluted liquid. This is confirmed in a series of novel experiments.

We have constructed binodals and spinodals. The bimodal-1 is asymmetric with respect to the straight diameter, and the di-

stance to the liquid branch is always longer than the distance to the vapor branch with only exception when temperatures are very close to the critical temperature. The binodal-2 characterizes the beginning of the nucleation process and coincides with the van der Waals binodal. The spinodal-1 restricts the points, where the density jump from vapor to liquid takes place. All curves are flattened as approaching $\tau = 0$, since the change of the height, while approaching $\tau = 0$, varies as $\tau^{5/2\nu}$, whereas the change of the width varies as $\tau^{\nu/2}$.

Thus, we have described the main features of the first-order phase transition at $T < T_c$ based on the analysis of the one-fold integral with respect to ρ_0 in the expression for the GPF. The contribution of all other integrals was assumed to be fixed and equal to the values of these integrals at $T = T_c$.

Some not principal problems are out of the scope of this study; their solutions must dress the backbone description of the vapor-liquid critical point suggested in this paper.