

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ПАЦАГАН Оксана Вадимівна

УДК 538.9; 536.764; 53.01

**СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ
СУМІШЕЙ: ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ
І КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА**

01.04.02 – теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів.

Науковий консультант — член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, **Мриглод Ігор Миронович**, директор Інституту фізики конденсованих систем НАН України, завідувач відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу.

Офіційні опоненти — член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Бакай Олександр Степанович**, Інститут теоретичної фізики ім. І.О.Ахієзера ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут”, завідувач відділу теорії конденсованих середовищ та ядерної матерії;

— доктор фізико-математичних наук, професор **Вільчинський Станіслав Йосипович**, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач кафедри квантової теорії поля;

— доктор фізико-математичних наук, професор **Головач Юрій Васильович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник.

Захист відбудеться “ 7 ” березня 2008 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011 Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026 Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано “ 5 ” лютого 2008 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є. Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фазова поведінка багатокомпонентних сумішей, на відміну від простих речовин, характеризується великою різноманітністю топологічно нееквівалентних фазових діаграм. Дослідження мікроскопічних механізмів, що зумовлюють різноманітність фазової поведінки в цих складних системах, становить значний теоретичний інтерес і має важливе практичне значення.

У другій половині минулого століття досягнуто значних успіхів у розвитку мікроскопічної теорії рідкого стану [Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of simple liquids, Academic Press, 1986], зокрема розроблено теоретичні методи, які в поєднанні з дуже ефективними числовими алгоритмами комп'ютерного моделювання дають можливість отримувати сьогодні результати для термодинамічних і структурних властивостей простих рідин і їх сумішей з високою точністю у широкій області температур, густин (або концентрацій) та тисків. Проте, цей успіх не є гарантований, якщо наближатися до області співіснування фаз і/чи критичної області. Однією з важливих проблем, що, як правило, тут виникає, є точне визначення місця локалізації фазових границь, включаючи критичну точку. З іншого боку, простий аналіз нетривіальної топології фазових діаграм вже у найпростішому випадку багатокомпонентних сумішей – бінарному плинні – приводить до цілої низки фундаментальних питань, що вимагають глибоких теоретичних досліджень. Серед них найважливішими є наступні: виявлення ефектів, відповідальних за той чи інший тип топології; з'ясування умов, за яких критичні флуктуації можуть якісно впливати на структуру фазової діаграми; визначення єдиного параметру порядку, що описує усю критичну лінію, зокрема, у випадках, коли на одній критичній лінії переходу газ-рідина змінюються переходами змішування-незмішування, тощо. Усі ці питання стимулювали розвиток теоретичних досліджень у минулому столітті і слід наголосити, що значна частина з них досі не втратила своєї актуальності.

Особливе місце серед багатокомпонентних сумішей займають іонні плини, до яких належать розплави солей, розчини електролітів та іонні рідини. Вивчення критичних властивостей і фазової поведінки таких систем становить значний фундаментальний інтерес, а також має велике практичне значення. Важливість теоретичного вивчення термодинамічних властивостей іонних рідин, включаючи їх фазову поведінку, зростає, зокрема, в останні роки у зв'язку з отриманням іонних рідин, що належать до матеріалів так званої «зеленої хімії», які створюють передумови для потенційно чистого способу проведення хімічних процесів.

Починаючи з 90-х років минулого століття, фазова і критична поведінка систем з кулонівськими взаємодіями активно вивчалася експериментальними і теоретичними методами, а також методами комп'ютерного моделювання. Поштовхом до цього стали суперечливі результати експериментальних спостережень, що продемонстрували три типи критичної поведінки в іонних

плинах, а саме: критичну поведінку типову для тривимірної моделі Ізинга, класичну або ж середньо-польову поведінку, а також поведінку кросоверного типу.

На сьогодні є добре встановленим фактом те, що обидва типи критичних точок рідина-газ і рідина-рідина (плин-плин) у сумішах нейтральних компонент із домінуючими короткосяжними взаємодіями належать до класу універсальності моделі Ізинга. У системах із далекосяжною кулонівською взаємодією здавалося б слід очікувати інший тип критичної поведінки, а саме – середньопольову поведінку. Якою є критична поведінка в системах, де електростатична взаємодія відіграє основну роль? Пошук однозначної відповіді на це та інші питання, що стосуються фазової поведінки іонних плинів, триває понад 15 років. Щоб зрозуміти природу фазової і критичної поведінки реальних іонних рідин, важливим залишається розгляд моделей, у яких враховуються ефекти асиметрії розмірів і/чи зарядів. Теоретичне вивчення таких моделей розпочалося зовсім недавно і досі воно є далеким до завершення.

Інтерпретація критичних явищ у багатокомпонентних системах значною мірою спирається на феноменологічну теорію [Anisimov M.A. Critical phenomena in liquids and liquid crystals, Gordon and Breach, London, 1991]. Феноменологічний підхід дозволяє передбачити універсальні властивості (критичні показники та скейлінгові функції) багатокомпонентних систем із ефективною короткосяжною взаємодією, що описують асимптотичну поведінку системи поблизу критичної точки, і спираючись на доступні експериментальні результати, отримати кількісні оцінки для неуніверсальних характеристик. Водночас, він залишає без відповідей цілу низку питань фундаментального характеру, що стосуються, наприклад, форми і характеру критичних ліній, чутливості фазових діаграм до мікроскопічних параметрів моделі та ін.

Більшість теорій, що були запропоновані для вивчення фазової поведінки багатокомпонентних сумішей, включаючи суміші іонних плинів – теорія ван дер Ваальса [Van Konynenberg P.H., Scott R.L., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1980, **298A**, 495], метод інтегральних рівнянь [Caccamo C., *Phys. Rep.*, 1996, **274**, 1], узагальнена теорія Дебая-Гюккеля [Levin Y., Fisher M.E., *Physica A.*, 1996, **225**, 164] – не виходять за рамки середньопольового опису. Виняток становлять самоузгоджене наближення Орнштейна-Церніке (SCOZA), що було недавно розвинуто для опису фазової поведінки бінарної симетричної суміші рівних концентрацій [Schöll-Paschinger E., Kahl G., *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 7414], а також ієрархічна базисна теорія (HRT), узагальнена на випадок двокомпонентних сумішей у 90-х роках минулого століття [Parola A., Reatto L., *Advances in Phys.*, 1995, **44**, 211].

Незважаючи на вагомі успіхи, досягнуті в теорії фазових переходів і критичних явищ, ціла низка фундаментальних питань, що виникають у випадку багатокомпонентних сумішей, усе ще залишається без відповідей, зокрема це стосується методу отримання із перших принципів ефективного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона в околі точки фазового переходу, більш

точних методик обчислення фазових діаграм та розрахунку неуніверсальних характеристик, включаючи критичні параметри (критичні температура, густина і концентрація), а також дослідження їх залежності від зміни мікроскопічних параметрів суміші. Хоча фазова поведінка і критичність у системах багатьох частинок з електростатичними взаємодіями активно вивчалася впродовж останніх десятиліть, аналітична теорія досі не дозволила: отримати надійні кількісні характеристики критичних параметрів у критичній точці газ-рідина навіть для найпростішої моделі іонного плинину (RPM, restricted primitive model) та пояснити особливості її критичної поведінки; описати повну фазову діаграму RPM; пояснити спостережувану на експерименті кросоверну поведінку іонних плиннів, а також вплив асиметрії у розмірах і/чи зарядах на фазову діаграму, тощо. Вирішення цих важливих проблем вимагає як подальшого розвитку вже існуючих методів, так і розробки принципово нових підходів.

У сучасній теоретичній фізиці ефективним знаряддям для дослідження як рівноважних, так і нерівноважних властивостей систем багатьох частинок залишаються функціональні методи. З огляду на це, важливим завданням статистичної теорії фазових переходів у багатокомпонентних системах є подальший розвиток цих методів. Одним з підходів, що використовує методи функціонального інтегрування, є метод колективних змінних (КЗ), що був започаткований у 50-х роках минулого століття і виявився успішним при розгляді багатьох задач статистичної фізики [Юхновский И.Р., Головкин М.Ф., Статистическая теория классических равновесных систем, К.: Наукова думка, 1980], зокрема при дослідженні фазового переходу другого роду [Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных, К.: Наукова думка, 1985]. У дисертаційній роботі метод КЗ розвинуто на випадок просторово-неоднорідної багатокомпонентної неперервної системи у великому канонічному ансамблі. Основна увага при цьому приділяється актуальним проблемам теорії фазових переходів у бінарних сумішах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Робота виконувалася в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, а вибраний напрямок досліджень пов'язаний із науковою тематикою Інституту. Дослідження проводилися у рамках таких бюджетних відомчих тем НАН України: “Дослідження фазових переходів першого та другого роду з використанням функціональних методів” (номер державної реєстрації 01 88 0086790); “Дослідження критичної поведінки простих та багатокомпонентних флюїдів та спінових систем” (номер державної реєстрації 01 94 022987); “Дослідження фазових переходів в об'ємних і просторово-обмежених системах та опис на мікроскопічному рівні їх термодинамічних та структурних характеристик” (номер державної реєстрації 0199U000668); “Розвиток кількісної теорії фазових переходів у конденсованих системах” (номер державної реєстрації 0102U000218); “Розвиток фізичних підходів до моделювання процесів каталізу в хімічно-активних середовищах” (номер державної реєстрації 0103U000662); “Динамічні властивості багатокомпонентних флюїдів

та особливості їх поведінки в просторово-обмежених системах” (номер державної реєстрації 0106U001114).

Метою цієї дисертації є розвиток статистико-польової теорії для опису фазових переходів і критичних явищ у багатокомпонентних неперервних системах і її апробація на прикладах модельних бінарних систем. Для досягнення цієї мети у роботі виконано низку завдань, серед яких:

- Формулювання статистико-польової теорії для багатокомпонентних просторово-неоднорідних неперервних систем у великому канонічному ансамблі.
- Дослідження багатокомпонентної системи відліку, зокрема такої, що добре описує короткосяжні кореляції і на фоні якої можна коректно враховувати інші суттєві типи взаємодій.
- Розвиток теорії фазових переходів у бінарних системах, що передбачає визначення параметра порядку і отримання мікроскопічного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона, а також застосування цієї теорії до вивчення неуніверсальних характеристик у бінарних сумішах.
- Застосування теорії до дослідження фазової і критичної поведінки примітивних моделей іонних плинів, вивчення впливу зарядової асиметрії та дослідження ефектів кросоверу поблизу критичної точки.

Серед основних *об’єктів дослідження* – багатокомпонентні плини (від простих рідин і їх сумішей до рідин з далекосяжними електростатичними взаємодіями), а також особливості фазової і критичної поведінки у цих системах. *Предметом досліджень* є вивчення природи фазових переходів у бінарних системах із коротко- та далекосяжними взаємодіями і дослідження неуніверсальних критичних характеристик в залежності від мікроскопічних параметрів моделей. Основними *методами досліджень* є аналітичні методи теорії середнього поля, статистико-польові функціональні підходи, метод І.Р. Юхновського поетапного інтегрування статистичної суми в околі точки фазового переходу другого роду.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі, використовуючи ідеї методу КЗ з виділеною системою відліку (СВ), вперше запропоновано єдиний підхід до опису фазових переходів і критичних явищ у багатокомпонентних неперервних системах багатьох частинок із короткосяжними (типу ван дер Ваальса) і далекосяжними (кулонівськими) взаємодіями. При цьому отримано точне функціональне представлення для великої статистичної суми просторово-неоднорідної багатокомпонентної системи, а також явні вирази для кореляційних функцій полів КЗ і знайдено їх зв’язок з кореляційними функціями густини.

Для однорідної моделі плину вперше проведено систематичне обчислення великої статистичної суми, використовуючи техніку петлевих розвинень, і проведено порівняння з

теорією, що використовує перетворення Габбарда-Стратоновича (теорія KSSHE). Показано, що обидві теорії дають тотожні результати в усіх порядках петлевого розкладу, що розглядався. Отримано аналітичні вирази для тиску і вільної енергії для цієї системи у двопетловому наближенні і показано, що на відміну від звичайної статистико-польової теорії, у випадку простих плинів звідні діаграми не скорочуються.

При дослідженні системи відліку, для двокомпонентної моделі адитивних твердих сфер вперше в наближенні Перкуса-Євіка отримано явні вирази для три- і чотиричастинкових парціальних структурних факторів у довгохвильовій границі, а також досліджено їх поведінку в залежності від параметрів моделі. Новими є також результати, отримані для N -частинкових парціальних зв'язаних кореляційних функцій m -компонентної системи “кольорових” адитивних твердих сфер, де “колір” асоціюється із наявністю у системі додаткового ступеня вільності (заряд, спин).

У рамках мікроскопічної теорії, розвинутої в дисертації, вперше для сумішей знайшла своє послідовне вирішення проблема визначення параметра порядку і отримання на цій основі мікроскопічного функціоналу Гінзбурга-Ландау-Вільсона, який має структуру ефективного гамільтоніану тривимірної моделі Ізинга у зовнішньому полі, що є мікроскопічним підтвердженням феноменологічної гіпотези.

Принципово новими є результати, отримані в цій роботі для низки моделей іонних плинів. Серед них такі:

Для найпростішої моделі іонного плин (RPM), у якій вирішальну роль у формуванні критичної точки газ-рідини відіграють електростатичні взаємодії, вперше отримано ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона у фазовому просторі КЗ, пов'язаних з параметром порядку, явний вигляд якого підтверджує передбачення комп'ютерного експерименту про належність моделі до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. Показано, що ефективне короткосяжне притягання між іонами виникає у цій моделі опосередковано через врахування зарядових кореляцій, що пояснює фізичні механізми виникнення критичної точки газ-рідини в RPM.

Вперше показано, що врахування зарядових флуктуаційних вкладів вищого порядку ніж гаусовий у функціональному гамільтоніані RPM, проведене в рамках теорії Ландау-Бразовського, приводить до виникнення флуктуаційно-індукованого фазового переходу першого роду до зарядово-впорядкованої фази в області параметрів, де в комп'ютерному експерименті знайдено перехід до іонного кристалу.

Використовуючи запропонований у дисертації оригінальний метод розрахунку хімічного потенціалу для примітивних моделей іонних систем із зарядовою асиметрією, вперше без використання додаткових припущень вдалося отримати залежності для критичних температур, які

підтверджують результати комп'ютерного експерименту, а саме: пониження критичної температури із ростом зарядової асиметрії. В результаті застосування цього методу до обчислення критичних характеристик RPM, вперше отримано значення критичної температури, що дуже добре узгоджується із найновішими результатами комп'ютерного моделювання.

На основі отриманих результатів для температури Гінзбурга для випадку моделі зарядово-асиметричного іонного плин, що включає короткосяжне притягання, вперше вдалося пояснити експериментальні спостереження про суттєвий вплив співвідношення між сольвофобними і кулонівськими взаємодіями на область кросоверного режиму.

Практичне значення одержаних результатів. Вивчення мікроскопічних механізмів, які зумовлюють різноманітність фазової поведінки в багатокомпонентних системах, є важливим з огляду численних практичних застосувань, зокрема для прогнозування фазових діаграм реальних багатокомпонентних сумішей.

Дисертаційна робота має важливе методологічне значення, оскільки метод КЗ узагальнено тут на випадок просторово-неоднорідної багатокомпонентної системи частинок з коротко- і далекосяжними взаємодіями у великому канонічному ансамблі. Отриманий в дисертації вираз для функціоналу великої статистичної суми може бути використаний при дослідженні як просторово-однорідних, так і просторово-неоднорідних неперервних систем із довільними потенціалами взаємодії, включаючи багаточастинкові. Ця теорія добре апробована, зокрема встановлено зв'язок запропонованого функціонального підходу з іншими теоріями, зокрема, теорією KSSHE і мезоскопічною теорією Цях і Стелла, що мають низку обмежень.

У роботі побудовано мікроскопічну теорію фазових переходів у бінарних просторово-однорідних системах. Успішне її тестування у випадку бінарної симетричної суміші, про що свідчить добре узгодження отриманих результатів з результатами комп'ютерного експерименту, дозволяє зробити передбачення, що ця теорія має добрі перспективи при описі більш складних моделей.

Отримані в роботі результати мають фундаментальне значення, оскільки дають пояснення важливих фізичних механізмів, що спричиняють особливості фазової і критичної поведінки у сумішах простих та іонних плинів. Зокрема, в дисертаційній роботі вперше вдалося пояснити результати експериментальних досліджень впливу конкуренції коротко- і далекосяжних взаємодій на зміну області кросоверу поблизу критичної точки. Це дозволяє застосовувати результати роботи до дослідження особливостей критичної поведінки в інших моделях.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, викладені у дисертації, отримані автором самостійно й у співавторстві. У роботах, виконаних спільно із співавторами, внесок здобувача визначається таким чином. При узагальненні методу КЗ здобувачем здійснено вивід основних формул [3-4,8,28,32]. При отриманні явних виразів для тиску і вільної енергії простого

плину в двопетлевому наближенні, здобувачеві належить реалізація техніки петлевих розвинень у випадку дії з двома скалярними полями [26-27]. У роботі [18] в рамках запропонованої мікроскопічної теорії фазових переходів у бінарних сумішах, що використовує метод КЗ, здобувачеві належить ідея визначення єдиного параметра порядку для обох типів критичних точок (газ-рідина і змішування-незмішування), а також ним отримано основні аналітичні результати. При застосуванні розвинутої у дисертації теорії фазових переходів до випадку бінарної симетричної суміші, здобувачеві належить постановка задачі, знаходження явного вигляду для гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона для обох типів критичних точок газ-рідина і змішування-незмішування на підставі отриманого раніше функціоналу для довільної бінарної суміші, а також здійснення аналітичних розрахунків термодинамічних характеристик [13-17,20]. У роботах [22,31-34] при знаходженні гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона для низки моделей іонного плину використано ідею, запропоновану здобувачем для опису сумішей нейтральних частинок. При дослідженні критичної поведінки RPM здобувачеві належать аналітичні розрахунки ефективного функціоналу [22], явний вигляд якого засвідчує, що критична точка в цій моделі належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. В [31,33] здобувачеві належить здійснення аналітичних і числових розрахунків для кореляційної функції заряд-заряд і лінії флуктуаційно-індукованого фазового переходу першого роду. При дослідженні кросоверної поведінки іонних плинів здобувачеві належить здійснення усіх аналітичних розрахунків та аналіз отриманих результатів [34]. Здобувачем запропоновано метод розрахунку характеристик критичної точки газ-рідина для моделі іонного плину із зарядовою асиметрією, що дозволяє врахувати флуктуаційні поправки вищих порядків [27]. Застосовуючи цей метод без використання інших додаткових припущень вдалося вперше пояснити результати комп'ютерного експерименту. У роботі [23] здобувачем отримано рівняння, що визначає границю стійкості RPM до флуктуацій зарядової густини, і показано залежність результатів від способу регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору. У роботі [25] здобувачу належить розрахунок явного вигляду кореляційної функції заряд-заряд для асиметричної моделі іонного плину у наближенні хаотичних фаз, що вказує на порушення другого правила Стіллінжера-Ловетта в критичній точці газ-рідина, водночас проведений ним аналіз дозволяє передбачити, що це правило буде виконуватися, якщо належним чином врахувати флуктуації. У роботі [29] здобувачеві належать аналітичні розрахунки, які дозволяють встановити зв'язок між запропонованим у роботі мікроскопічним функціональним підходом і мезоскопічною теорією Цях і Стелла, розвинутою на випадок двокомпонентної моделі іонного плину.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи обговорювалися на таких наукових зібраннях, як: Всесоюзна конференція “Современные проблемы статистической физики” (Харків, 1991), 12th General Conference of the Condensed Matter

Division of EPS (Praha, 1992), Українсько-французький симпозіум “Condensed Matter: Science and Industry” (Lviv, 1993), Міжнародна конференція “Physics in Ukraine” (Kyiv, 1993), 20th Seminar of the Middle European Cooperation in Statistical Physics “MECO 20” (Wels, 1995), “International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory” (Lviv, 1995), 22th Seminar of the Middle European Cooperation in Statistical Physics “MECO 22” (Poland, 1997), Науковий семінар з статистичної теорії конденсованих систем (Львів, 1997), INTAS-Ukraine Workshop on Condensed Matter Physics (Lviv, 1998), International Conference “Special Problems in Physics of Liquids” (Odessa, 1999), 4th Liquid Matter Conference (Spain, 1999), XIII International Congress on Mathematical Physics “ICMP 2000” (London, 2000), International Workshop “Modern Problems of Soft Matt. Theory” (Lviv, 2000), 2nd International Smakula Symposium “Fundamental and Applied Problems of Modern Physics” (Ternopil, 2000), 1-st International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” PLM MP-1 (Kyiv, 2001), 5th Liquid Matter Conference (Konstanz, 2002), 2-nd International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” PLM MP-2 (Kyiv, 2003), 29th Seminar of the Middle European Cooperation in Statistical Physics “MECO 29” (Bratislava, 2004), NATO Advanced Research Workshop “Ionic Soft Matter: Novel trends in theory and applications” (Lviv, 2004), 3-rd International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” PLM MP-3 (Kyiv, 2005), International Conference: Statistical Physics 2005 “Modern Problems and New Applications” (Lviv, 2005), 6-th Liquid Matter Conference (Utrecht, 2005), Науковий семінар “Різдвяні дискусії” (Львів, 2006), International Conference: Statistical Physics 2006 “Condensed Matter: Theory and Applications” (Kharkiv, 2006).

Окремі результати були темами виступів на семінарах, що проходили в Інституті математики Люблінського університету ім. Марії Складовської-Кюрі (квітень 2000 р.), в Інституті фізичної хімії Польської академії наук (Варшава, жовтень 2005), а також неодноразово обговорювалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і відділів статистичної теорії конденсованих систем та квантово-статистичної теорії процесів каталізу цього інституту.

Публікації. Загалом за матеріалами дисертації опубліковано 89 робіт. Список праць, що містять основні положення дисертації, які виносяться на захист, налічує 34 статті.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, семи додатків і списку використаних джерел, що містить 304 поклики. Робота викладена на 280 сторінках (зі списком використаних джерел і додатками – 317 сторінок).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність теми досліджень, сформульовано мету роботи та відзначено її наукову новизну і практичну значення.

У **першому розділі** зроблено огляд сучасного стану досліджень фазових переходів і критичних явищ у двокомпонентних неперервних системах з короткосяжними (ван дер ваальсівськими) і/чи далекосяжними (кулонівськими) взаємодіями. Розділ складається з двох частин. У першій частині, що розпочинається коротким описом шести основних типів фазових діаграм, що експериментально спостерігаються у бінарних сумішах, основна увага зосереджена на аналізі теоретичних підходів, розвинутих для вивчення фазової і критичної поведінки у багатокомпонентних сумішах з короткосяжними взаємодіями, а також на результатах, що отримані в рамках цих підходів. Окреслено коло важливих проблем, що потребують подальших досліджень.

Друга частина розділу присвячена огляду результатів, що стосуються іонних плинів, жваве обговорення фазової і критичної поведінки яких у науковій літературі триває більш ніж 15 років. Тут аналізуються основні досягнення теорії, в основному середньопольового типу, а також комп'ютерного експерименту. Результати останнього є вкрай важливими для перевірки теоретичних передбачень, оскільки присутність електростатичних взаємодій, навіть у простих моделях іонних плинів, значно утруднює теоретичний опис особливостей їх критичної поведінки. Підсумовуючи, робиться наголос на основних невирішених проблемах, а також на важливості розвитку функціональних методів для опису фазових переходів у багатокомпонентних системах загалом і в системах із далекосяжними взаємодіями, зокрема.

Розділ 2 присвячений подальшому розвитку функціонального підходу, що базується на методі колективних змінних. В основі методу КЗ лежать концепція колективних координат, що властиві фізичній системі, яка розглядається, та інтегральна тотожність, що дозволяє отримати точне функціональне представлення для конфігураційної частини множника Больцмана. Метод КЗ у своєму застосуванні до неперервних систем використовує також ідею системи відліку (СВ), яка є фундаментальною в теорії рідин [Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of simple liquids, Academic Press, 1986]. Ідея СВ базується на можливості розділити потенціал міжчастинкової взаємодії $U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta)$ на дві частини:

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta) = v_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta) + w_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta), \quad (1)$$

де $v_{\alpha\beta}^0$ – це потенціал короткосяжного відштовхування, що дозволяє врахувати взаємну непроникність частинок, а $w_{\alpha\beta}$ – потенціал, що описує взаємодію частинок – як відштовхувальну так і притягальну – на середніх і великих відстанях. Припускається, що рівноважні властивості системи, взаємодія у якій описується потенціалами $v_{\alpha\beta}^0$, є відомими, тому така система може

розглядатися як “система відліку” (СВ). Частина взаємодії, пов’язана з потенціалом $w_{\alpha\beta}$, описується у фазовому просторі КЗ. У теорії рідкого стану в якості СВ часто використовується плин твердих сфер, оскільки його термодинамічні та структурні властивості достатньо надійно вивчені.

У цьому розділі розглядається загальний випадок m -компонентної системи частинок з адитивною попарною взаємодією (1), що перебуває під дією зовнішнього поля $\psi_\alpha(\mathbf{r})$. Для цієї системи, використовуючи ідеї методу КЗ, отримується точне функціональне представлення для великої статистичної суми у просторі двох наборів дійсних скалярних полів: полів $\rho_\alpha(\mathbf{r})$, пов’язаних з густинами частинок сорту α , і спряжених до них полів $\omega_\alpha(\mathbf{r})$:

$$Z = \int \prod_\alpha d\rho_\alpha d\omega_\alpha \exp \left\{ -\beta \int d\mathbf{r} \left[\sum_\alpha \rho_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rho_\alpha \rho_\beta \right] \right\} \quad (2)$$

де дія $H\{\rho_\alpha, \omega_\alpha\}$ у представленні КЗ має вигляд:

$$H\{\rho_\alpha, \omega_\alpha\} = \frac{\beta}{2} \langle \rho_\alpha | w_{\alpha\beta} | \rho_\beta \rangle - i \langle \omega_\alpha | \rho_\alpha \rangle - \ln \Xi_{\text{RS}}[\{\bar{v}_\alpha - i\omega_\alpha\}]. \quad (3)$$

У виразі (3) використано позначення Дірака, а за індексами, що повторюються передбачається сумування. $\Xi_{\text{RS}}\{\bar{v}_\alpha - i\omega_\alpha\}$ – це велика статистична сума СВ з локальним парціальним хімічним потенціалом $\bar{v}_\alpha - i\omega_\alpha$, де $\bar{v}_\alpha = v_\alpha + \beta^{-1} \ln \Lambda_\alpha$, $v_\alpha = \beta^{-1} \ln \Lambda_\alpha$. Величини Λ_α і $v_\alpha = \beta^{-1} \ln \Lambda_\alpha$ – це, відповідно, теплова хвиля де Бройля і власна енергетична частина для частинок сорту α .

Необхідно також наголосити, що рівняння (2)-(3) є справедливими для відштовхувальної, притягальної і, загалом, для довільної парної взаємодії. Неважко провести їх узагальнення на випадок багаточастинкових взаємодій.

Розглянуто основні співвідношення статистико-польової теорії багатокомпонентної неоднорідної системи, що слідує з цієї теорії. Для цього вводиться означення кореляційних функцій полів КЗ, зокрема, кореляційної функції

$$G_{\rho_{a_1} \dots \rho_{a_n}}^{(n), T} = \frac{1}{Z} \int \prod_\alpha d\rho_\alpha d\omega_\alpha \rho_{a_1} \dots \rho_{a_n} \exp \left\{ -\beta \int d\mathbf{r} \left[\sum_\alpha \rho_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rho_\alpha \rho_\beta \right] \right\} \quad (4)$$

а також подібний вираз для кореляційної функції $G_{\omega_{a_1} \dots \omega_{a_n}}^{(n), T}$. Позначення у (4) відображають той факт, що кореляційні функції є функціоналами локальних хімічних потенціалів $v_\alpha(\mathbf{r})$ і функціями координат $\mathbf{r}_{a_1} \dots \mathbf{r}_{a_n}$. У виразі (4) усереднення здійснюється на основі функціонального інтегралу з дією (3). Через функціональні середні також означаються зв’язані частини цих кореляційних функцій $G_{\rho_{a_1} \dots \rho_{a_n}}^{(n), T}$ і $G_{\omega_{a_1} \dots \omega_{a_n}}^{(n), T}$.

Знайдено зв’язок кореляційних функцій полів КЗ з кореляційними функціями густини

означеними у великому канонічному ансамблі, де $\rho_\alpha(i)$ – локальна густина частинки сорту α у точці $\mathbf{r}_i$. Зокрема, для кореляційної функції полів КЗ ρ_α отримано співвідношення:

$$\rho_\alpha(i) = \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta \bar{\omega}_\alpha(i)}$$

Очевидно, що таке ж рівняння має місце і для відповідних зв'язаних кореляційних функцій полів $\rho_\alpha(i)$.

На основі (2)-(3) формулюється теорія середнього поля (СП). Наближення СП для цього функціоналу визначається як

$$\bar{\rho}_\alpha = \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta \bar{\omega}_\alpha} \quad (5)$$

де $\bar{\rho}_\alpha$ і $\bar{\omega}_\alpha$ – це розв'язки рівняння на точку екстремуму для дії (3). Показано, що сформульована таким чином теорія СП приводить до відомих виразів для вільної енергії та кореляційних функцій багатокомпонентної неперервної системи.

Для того, щоб сформулювати теорію збурень, поля КЗ $\rho_\alpha(1)$ і $\omega_\alpha(1)$ представляються у вигляді: $\rho_\alpha = \bar{\rho}_\alpha + \delta \rho_\alpha$ і $\omega_\alpha = \bar{\omega}_\alpha + \delta \omega_\alpha$, а для $\ln \Xi$ використовується кумулянтне розвинення за степенями $\delta \omega_\alpha$:

$$\ln \Xi_{RS}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega_\alpha] = \sum_{n \geq 1} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \int d1 \dots \int dn M_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(1, \dots, n) \times \delta \omega_{\alpha_1}(1) \dots \delta \omega_{\alpha_n}(n), \quad (6)$$

де $M_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(1, \dots, n)$ – це n -ий кумулянт (семиінваріант), що збігається з n -частинковою парціальною зв'язаною кореляційною функцією густини СВ при $\omega_{\alpha_i} = \bar{\omega}_{\alpha_i}$.

Після підстановки (6) у рівняння (2)-(3), отримується вираз, що дозволяє виконати розрахунки термодинамічних і структурних характеристик багатокомпонентної системи з врахуванням кореляційних ефектів. Поклавши $n \leq 2$ у (6), приходимо до гаусового наближення для функціоналу великої статистичної суми. У випадку просторово-однорідної системи гаусовий інтеграл легко розраховується і в результаті перетворення Лежандра отримується вільна енергія m -компонентної системи у наближенні хаотичних фаз (ХФ).

В цьому ж розділі проведено також порівняльний аналіз статистико-польової теорії, сформульованої на основі методу КЗ і теорії KSSHE [Caillol J.-M., Mol. Phys., 2003, **101**, 1617], що використовує перетворення Габбарда-Стратоновича. В якості прикладу і з метою наглядності розглядається модель плинну твердих сфер, що взаємодіють через адитивні парні потенціали, а узагальнення отриманих результатів на випадок багатокомпонентних систем не представляє

труднощів. Велика статистична сума обчислюється у систематичний спосіб і незалежно в рамках обох теорій, використовуючи добре відому техніку петлевих розкладів [Zinn-Justin J., Quantum Field Theory and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 1989]. В результаті вперше для неперервної системи отримано вирази для тиску і вільної енергії у двопетловому наближенні. При цьому, на відміну від традиційної статистико-польової теорії, отримані результати показують, що у випадку простих плинів, звідні діаграми не скорочуються в результаті перетворення Лежандра. Зокрема, вільна енергія у двопетловому наближенні має вигляд:

$$\frac{V}{2} \rho_0^2 \int d\mathbf{r} \rho_0 \Delta_\rho(\mathbf{r}) + \frac{V}{2} \rho_0^2 \int d\mathbf{r} \rho_0^2 \Delta_\rho^2(\mathbf{r}) + \dots$$

де Δ_ρ – це вільний пропагатор теорії, а $\rho_0^{(n)}$ позначає n -ту похідну від густини ρ_0 по хімічному потенціалу, ρ_0 – значення густини в наближенні СП. Також показано, що аналітичні вирази для вільної енергії і тиску для цієї моделі, отримані в рамках обох версій теорії, є еквівалентними. Аналіз теорій КЗ та KSSHE показує, що теорія КЗ має ряд переваг, що проявляються, зокрема, при вивченні більш складних моделей, оскільки вона може застосовуватися для опису систем із довільними парними потенціалами, зокрема, з парними взаємодіями, для яких не існує оберненої матриць, а також у випадку моделей з багаточастинковими взаємодіями вищих порядків.

Предметом дослідження у **розділі 3** є структурні та термодинамічні властивості СВ. При цьому розглядається низка моделей, що можуть бути використані в якості СВ при вивченні багатокомпонентних систем.

У функціональний інтеграл (2)-(3) взаємодія, зв'язана з СВ, входить через Ξ_{RS} , велику статистичну суму СВ. Велика статистична сума повної системи не може бути розрахована точно, а отже виникає необхідність у розвитку наближених підходів до її розгляду. Одним з таких підходів є побудова теорії збурень, що використовує кумулянтний розклад для $\ln \Xi_{RS}$ (див. ф-ли (6)), де кумулянти $M_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ мають прямий зв'язок з n -частинковими парціальними структурними факторами СВ $S_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$,

$$M_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) = (\langle N_{\alpha_1} \rangle, \dots, \langle N_{\alpha_n} \rangle)^{1/n} S_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n). \quad (7)$$

Нульовим наближенням буде тоді велика статистична сума СВ Ξ_{RS} . Використовуючи кумулянтний розклад (6), можна побудувати далі послідовну теорію збурень, використовуючи, наприклад ідеї петлевих, віріальних або ж групових розкладів. При розрахунку вільної енергії повної системи в наближенні ХФ достатньо знати двочастинкові парціальні структурні фактори СВ. Проте, розгляд вищих наближень вимагає інформації про структурні функції СВ вищих

порядків. Така ситуація виникає, зокрема, при описі поведінки системи поблизу точки фазового переходу, де суттєвими стають вклади, що описують флуктуації параметра порядку в системі. В загальному випадку n -частинкові структурні фактори є складними функціями хвильових векторів $\mathbf{k}_i$, точний аналітичний вигляд для яких невідомий. Однак, задача знаходження структурних факторів вищого порядку значно спрощується у граничному випадку $\mathbf{k}_i \rightarrow 0$, що є важливим для аналізу флуктуаційних ефектів у мезо- і макромасштабах.

У першій частині цього розділу основна увага приділяється дослідженню кумулянтів $M_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ у довгохвильовій границі ($\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \dots = \mathbf{k}_n = 0$). В цьому випадку можна записати рекурентну формулу для визначення кумулянтів вищих порядків:

$$M_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(0, \dots, 0) = \left(\frac{\partial M_{\alpha_1 \dots \alpha_{n-1}}(0, \dots, 0)}{\partial v_{\alpha_n}} \right)_{V, T, v_{\alpha_n}, \alpha_n \neq \alpha_n} \quad (8)$$

В розділі 3 спершу розглядається випадок довільної m -компонентної системи, для якої на основі рекурентної формули (8), отримано співвідношення типу Кірквуда-Баффа [Kirkwood J.G., Buff F.P., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 774], а також рекурентну формулу для n -частинкових парціальних кореляційних функцій.

Детально розглядається випадок двокомпонентної системи, для якої вперше отримано рекурентні співвідношення для три- і чотиричастинкових парціальних структурних факторів при $k_i = 0$, що пов'язують ці функції з двочастинковими парціальними структурними факторами, а також з їх похідними за парціальними густинами. Усі ці рівняння мають загальний характер.

Особлива увага в цьому розділі приділяється СВ, що представляє собою двосортну суміш адитивних твердих сфер сортів 1 і 2 з діаметрами σ_1 і σ_2 ($\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$). Для цієї системи, використовуючи розв'язок Лебовіца [Lebowitz J.L., Phys. Rev., 1964, **133**, 895] для рівняння Перкуса-Євіка, вперше отримано явні вирази для три- і чотиричастинкових парціальних структурних факторів у довгохвильовій границі, а також проведено аналіз їх поведінки в залежності від параметрів моделі: приведеної густини $\eta = \eta_1 + \eta_2$, ($\eta_i = \rho_i \sigma_i^3$, $\rho_i = N_i/V$), концентрації $x = N_2/N$ і відношення діаметрів твердих сфер $\alpha = \sigma_1/\sigma_2$.

Інший приклад СВ, що детально аналізується у розділі 3 – це m -компонентна просторово-неоднорідна система “кольорових” твердих сфер однакового розміру, де “колір” асоціюється із наявністю в системі деякого додаткового ступеня вільності, що описує, наприклад, різні за знаком і величиною заряди і може бути введений в систему з допомогою деякого зовнішнього поля ψ_α . Тоді велика статистична сума може бути представлена у вигляді:

$$\phi^{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{if } r_{ij} \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{if } \sigma < r_{ij} < \lambda \\ 0 & \text{if } r_{ij} \geq \lambda \end{cases} \quad (9)$$

де $\phi^{HS}(r_{ij})$ – це потенціал взаємодії між двома твердими сферами з діаметром σ , $\epsilon = \sum_j \rho_j^* \phi_j^*$, а локальний хімічний потенціал частинок сорту α має вигляд: $v_\alpha^*(r) = \bar{v}_\alpha - \psi_\alpha(r)$. На основі (9) знайдено явні вирази для n -частинкових парціальних зв'язаних кореляційних функцій. Детально досліджено випадок двокомпонентної системи “кольорових” твердих сфер, де зовнішнє поле $\psi_\alpha(r)$ має вигляд $\psi_\alpha(i) = \omega(i) + q_\alpha \gamma(i)$, а q_α – це електростатичний заряд ($\alpha = 1, 2$). Для такої системи отримано вирази для n -частинкових зв'язаних кореляційних функцій виду

$$M_n^{(i_n)}(k_1, \dots, k_n) = \frac{1}{(-i)^n} \frac{\delta^n \ln \Xi_{HS}[\dots]}{\delta \gamma_{k_1} \dots \delta \gamma_{k_n} \delta \omega_{k_{n+1}} \dots \delta \omega_{k_n}} \Big|_{\delta \gamma_k = 0, \delta \omega_k = 0}, \quad (10)$$

які у випадку просторово-однорідної електронейтральної системи можна представити у вигляді рекурентних співвідношень, що пов'язують структурні функції вихідної моделі із відповідними функціями однокомпонентної системи твердих сфер. Для випадку $q_1 = q$ і $q_2 = -q$ ці співвідношення мають особливо простий вигляд:

$$\begin{aligned} M_n^{(0)} &= G_n, \quad M_n^{(1)} \equiv 0, \quad M_n^{(2)} = q^2 G_{n-1}, \\ M_n^{(3)} &\equiv 0, \quad M_n^{(4)} = q^4 (3G_{n-2} - 2G_{n-3}), \end{aligned} \quad (11)$$

де G_n – це фур'є образ n -частинкової зв'язаної кореляційної функції однокомпонентної системи твердих сфер.

Рівняння для структурних функцій, що отримані в цьому розділі, використовуються далі в наступних розділах для опису СВ при вивченні фазової і критичної поведінки конкретних моделей бінарних плинів. Зокрема, рівняння (11) задають кореляційні функції СВ для найпростішої моделі іонного плину (RPM). У випадку $q = 1$ і $x = 1/2$, де x – концентрація, рівняння (11) описують кореляційні функції СВ для так званої симетричної бінарної суміші.

У **розділі 4**, на основі отриманого в розділі 2 функціонального представлення для великої статистичної суми багатокомпонентної системи, розвивається мікроскопічний підхід до опису фазових переходів у бінарних плинах. Для цього розглядається двокомпонентна система частинок сорту a і b , що взаємодіють з потенціалом попарної взаємодії $\phi_{ab}(r) = \phi_a(r) + \phi_b(r)$, де потенціал $v_{ab}^0(r)$ описує взаємодію в СВ, а $\phi_{ab}(r)$ – це потенціал короткосяжного притягання. Функціонал великої статистичної суми двокомпонентної неперервної просторово-однорідної системи записується у фазовому просторі КЗ двох типів: $\mathcal{R} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{R}_a + \mathcal{R}_b)$ і $\mathcal{K} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{R}_a - \mathcal{R}_b)$,

де КЗ ρ_k і c_k описують, відповідно, флуктуації загальної і відносної густин у системі. Коефіцієнти, що стоять біля КЗ ρ_k і c_k (а також спряжених до них КЗ ω_k і γ_k), є лінійними комбінаціями вихідних парціальних величин. Для отриманого функціоналу будується теорія збурень і детально досліджується його гаусове наближення, що має вигляд:

$$\begin{aligned} & \int \prod_k d\rho_k d\omega_k dc_k d\gamma_k \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[C_{\rho\rho}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + C_{\rho c}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}') + \right. \right. \\ & \left. \left. + C_{cc}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}') + \dots \right] \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

де $C_{\rho\rho}(k)$, $C_{\rho c}(k)$ і $C_{cc}(k)$ - це, відповідно, фур'є-образи прямих кореляційних функцій густина-густина, густина-концентрація і концентрація-концентрація.

В рамках гаусового наближення досліджуються границі стійкості кількох моделей бінарного плин у залежності від співвідношень між параметрами мікроскопічної взаємодії. Зокрема, в якості прикладу розглянуто модельну бінарну систему, що складається з твердих сфер, які взаємодіють за допомогою притягального потенціалу Юкави. Результати, отримані нами в гаусовому наближенні функціоналу великої статистичної суми для спінодальних кривих низки модельних бінарних плинів, узгоджуються з відповідними результатами, отриманими в рамках інших середньопольових теорій, зокрема, у середньосферичному наближенні.

Особлива увага в цьому розділі приділяється проблемі визначення параметра порядку у бінарних сумішах і з'ясуванню його фізичної природи. Проблема вибору параметра порядку у бінарних сумішах донедавна була предметом активного обговорення як з точки зору феноменологічних теорій [Anisimov M.A. et al., Pis'ma v ZhETF, 1994, **60**, 522], так і в рамках мікроскопічних підходів [Chen X.S., Forstmann F., J.Chem.Phys., 1992, **97**, 3696; Parola A., Reatto L., Advances in Physics., 1995, **44**, 211]. Нині загально прийнятою є думка про те, що обидва фазові переходи – газ-рідина і змішування-незмішування – супроводжуються флуктуаціями як загальної, так і відносної густини (або концентрації). У реальних сумішах вклад від кожного з цих флуктуаційних процесів може змінюватись вздовж критичної лінії. Для того, щоб визначити параметр порядку і, отже, зрозуміти характер фазового переходу у суміші, важливо вміти оцінити ці вклади в кожній точці критичної кривої. В цьому розділі запропоновано послідовне вирішення цієї проблеми.

Спочатку шляхом діагоналізації квадратичної форми функціонального гамільтоніану в (12) знайдено два набори КЗ, а саме: ρ_k і c_k , а також власні значення, що їм відповідають. Поведінка власних значень досліджувалася в залежності від хвильового вектора при різних значеннях температури T , приведеної загальної густини η і концентрації x , а також від температури при $k=0$ і різних співвідношеннях між мікроскопічними параметрами. На основі аналізу власних значень робиться висновок, що параметром порядку у

двокомпонентній системі завжди буде КЗ η_0 . Явний вигляд η_0 у кожному окремому випадку визначається співвідношенням між мікроскопічними параметрами і умовами стану (наприклад, температурою, густиною і концентрацією). На основі цих результатів можна визначити напрямок “сильних” флуктуацій (кут θ) у кожній точці вздовж критичної лінії. На Рис. 1 продемонстровано поведінку параметра порядку вздовж критичної лінії газ-рідина суміші ArKr. Як видно з рисунка, напрямок сильних флуктуацій $\varphi = \theta - \pi/2$ змінюється неперервно вздовж критичної лінії (з $\varphi = 45^\circ$ при $x = 0$ до $\varphi = -45^\circ$ при $x = 1.0$ навколо осі ρ_0 в площині (ρ_0, c_0)). Отже, запропонований підхід дає можливість визначити на мікроскопічному рівні параметр порядку в кожній точці критичної лінії.

Наступний підрозділ присвячено отриманню ефективного функціоналу Гінзбурга-Ландау-Вільсона для двокомпонентної суміші. Для цього, після переходу у функціональному гамільтоніані від КЗ ρ_k і c_k до КЗ η_k і ξ_k , здійснюється інтегрування за змінними ξ_k з гаусовою базисною густиною міри. В результаті отримано ефективний гамільтоніан в термінах КЗ, зв’язаних з параметром порядку, який у наближенні моделі φ^4 має вигляд:

$$H_{GLW}(\eta) = a_1 \eta_0 - \frac{1}{2 \langle N \rangle} \sum_k (a_2 + P(k)) \eta_k \eta_{-k} - \frac{a_4}{4! \langle N \rangle^3} \sum_{k_1 \dots k_4} \eta_{k_1} \eta_{k_2} \eta_{k_3} \eta_{k_4} \delta_{k_1+k_2+k_3+k_4}, \quad |\mathbf{k}_i| < \Lambda. \quad (13)$$

Ефективний гамільтоніан (13) демонструє, що задачу про точку фазового переходу у бінарному плинні можна звести до задачі про тривимірну модель Ізинга у зовнішньому полі. Істотною перевагою запропонованого підходу до виводу ефективного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона є отримання явних залежностей для коефіцієнтів функціоналу від мікроскопічних параметрів моделі та умов термодинамічного стану.

У **розділі 5** теоретичний підхід до опису фазових переходів у двокомпонентних сумішах, запропонований у попередньому розділі, в поєднанні з методом поетапного інтегрування статистичної суми, запропонованим І.Р. Юхновським [Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных, К.: Наукова думка, 1985], застосовано до дослідження неуніверсальних характеристик бінарної симетричної системи. Основна відмінність фазової поведінки бінарної суміші від однокомпонентного плину полягає у тому, що навіть для простих систем із сферично-симетричними взаємодіями, наприклад, потенціалами взаємодії типу Леннарда-Джонса, кількісні характеристики фазової діаграми суміші є дуже чутливими до параметрів мікроскопічного потенціалу. Якщо взаємодія між частинками сортів α і β моделюється за допомогою твердого кору і короткосяжного притягання, важливими параметрами теорії є діаметри твердих сфер $\sigma_{\alpha\beta}$ і характерні енергії притягання $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Число параметрів значно

зменшується, якщо розглядається *симетрична суміш*, що представляє собою двокомпонентну суміш частинок однакового розміру, в якій взаємодія між частинками того ж самого сорту (“подібними” частинками) є однаковою для обох сортів $\varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb} = \varepsilon$ і відрізняється від взаємодії між частинками різних сортів (“неподібними” частинками) $\varepsilon_{ab} \neq \varepsilon$. Якщо при розгляді симетричної суміші перейти до безрозмірних величин, а саме приведеної густини $\eta = \rho \sigma^3 / 6$ і температури $T^* = k_B T / \varepsilon$, то єдиним параметром, що впливатиме на фазову діаграму залишається параметр, що характеризує силу взаємодії між “неподібними” частинками $r = \varepsilon_{ab} / \varepsilon$. Ця система є найпростішою неперервною моделлю бінарної суміші і може бути відправною точкою для вивчення фазової рівноваги в бінарних сумішах на кількісному рівні. З іншого боку, дослідження фазових переходів у бінарних плинах на прикладі цієї моделі може служити тестом для запропонованого методу. Не дивлячись на свою простоту, модель симетричної суміші генерує усі типи двофазної рівноваги, що спостерігаються у реальних сумішах, а саме: газ-рідина і змішування-незмішування.

В наближенні СП для симетричної суміші рівних концентрацій отримуються такі рівняння для критичних температур:

$$T_c^* = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{S_2(\eta_c; 0)} + \frac{1}{S_2(\eta_c; 1)} \right) \quad (14)$$

де $S_2(\eta_c; 0)$ – це структурний фактор однокомпонентної системи твердих сфер у довгохвильовій границі при $\eta = \eta_c$, а η_c – це критичне значення приведеної густини у наближенні СП. Перше рівняння у (14) визначає критичну точку газ-рідина, а друге – лінію критичних точок змішування-незмішування або ж λ -лінію.

В цьому розділі розглядаються критичні точки газ-рідина і змішування-незмішування і для кожного з цих випадків на основі формули (13), отриманої у попередньому розділі, знаходиться явний вигляд функціоналу Гінзбурга-Ландау-Вільсона. При цьому, параметр порядку η_0 має вигляд:

$$\eta_0 = \begin{cases} \rho_0 & T < T_c^* \\ \eta_c & T > T_c^* \end{cases} \quad (15)$$

де ρ_0 – це параметр порядку, що виникає нижче критичної температури газ-рідина, а η_c – параметр порядку, що виникає нижче критичної температури незмішування. Рівняння

$$L = \frac{r}{T^*} + \frac{1 - S_2(0)}{2 S_2(0)} \quad (16)$$

задає лінію, яка при заданому r розділяє площину температура-густина на дві області: область, де можливий фазовий перехід газ-рідина і область, де може мати місце фазовий перехід змішування-

незмішування.

У випадку симетричної суміші рівних концентрацій значно спрощуються коефіцієнти відповідних гамільтоніанів. Зокрема, для $P(k)$ у (13) маємо

$$P(k) = \begin{cases} \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}(k) + \tilde{\phi}_{ab}(k) , & L < 0 \\ \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}(k) - \tilde{\phi}_{ab}(k) , & L > 0 \end{cases} . \quad (17)$$

На основі отриманого функціоналу Гінзбурга-Ландау-Вільсона в наближенні моделі φ^4 для бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина знайдено явні вирази для великого термодинамічного потенціалу, хімічного потенціалу, вільної енергії, питомої теплоємності при постійному об'ємі та ізотермічної стисливості як при $T \geq T_c$, так і при $T \leq T_c$. Результати показують, що критична поведінка бінарної симетричної суміші з $\mu_a = \mu_b$ (випадок концентрації $x = 0.5$) в околі критичної точки газ-рідина є аналогічною до поведінки однокомпонентного плинну.

Числові розрахунки проведено для випадку моделі бінарної симетричної суміші твердих сфер, що взаємодіють із потенціалом прямокутної ями. Отримані результати для критичних температур при переходах газ-рідина і змішування-незмішування свідчать, що врахування флуктуаційних поправок вищого порядку (вихід за рамки наближення СП), якісно не змінюють фазової діаграми моделі, приводячи, проте, до кількісних змін. У Таблиці 1 зібрані результати розрахунків критичних температур для фазових переходів газ-рідина і змішування-незмішування, що отримані в рамках запропонованого нами підходу у наближенні СП (T_c^* (СП)) і в наближенні моделі “ φ^4 ” (T_c^* (φ^4)), а також при комп'ютерному моделюванні методом Монте Карло у великому канонічному ансамблі (T_c^* (МК)). Зауважимо, що для моделі симетричної бінарної суміші твердих сфер, що взаємодіють із потенціалом прямокутної ями, нам відомо лише декілька значень для критичної температури, які були розраховані засобами комп'ютерного моделювання. Щоб порівняти наші результати з результатами іншої теорії, а саме ієрархічної базисної теорії (HRT), у табл. 1 приведено також дані для критичної температури газ-рідина однокомпонентного плинну (T_c^* (HRT)), що відповідає випадку $r = 1$ у наших розрахунках, для двох значень параметра λ . Отримані чисельні значення для критичних температур обох типів добре узгоджуються із даними комп'ютерного моделювання.

Розділ 6 присвячено дослідженню фазової і критичної поведінки іонних плиннів. При цьому функціональний підхід, що був запропонований нами до опису фазових переходів і критичних явищ у багатокомпонентних системах з короткосяжною взаємодією, розвивається на випадок плиннів із далекосяжними електростатичними взаємодіями. В рамках єдиного підходу досліджено

такі важливі проблеми як критична і фазова поведінка “кулонівських” систем, зокрема, критична поведінка RPM і її фазова діаграма, залежність характеристик критичної точки газ-рідина примітивних моделей іонного плинину від зарядової асиметрії, поведінка кореляційних функцій в околі критичної точки газ-рідина для асиметричної моделі іонного плинину, а також ефекти кросоверу в системі з конкуренцією коротко- і далекосяжних взаємодій.

Для просторово-однорідної електронейтральної двокомпонентної системи заряджених твердих сфер із асиметрією в розмірах і зарядах, у якій, поряд із кулонівськими взаємодіями $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$, враховується також короткосяжне притягання/відштовхування $\phi_{\alpha\beta}^{SR}(r)$, вперше отримано функціональне представлення для великої статистичної суми у просторі двох наборів КЗ: $\mathcal{R} = \sum_{\alpha} \mathcal{R}_{\alpha}$, що описують флуктуації густини загального числа частинок, і $\mathcal{Q} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathcal{R}_{\alpha}$, що описують флуктуації зарядової густини. Тут q_{α} – заряд іона сорту α , а також $q_1 = q$ і $q_2 = -zq$. Вираз для дії (3) у цьому випадку має вигляд:

$$\begin{aligned} & \int \prod_{\alpha} d\mathcal{R}_{\alpha} d\mathcal{Q}_{\alpha} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathcal{R}_{\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{R}_{\alpha}(\mathbf{r}') \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathcal{R}_{\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{Q}_{\alpha}(\mathbf{r}') \Phi_{\alpha\alpha}^{SR}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right. \\ & \left. - \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathcal{R}_{\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{R}_{\beta}(\mathbf{r}') \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathcal{Q}_{\alpha}(\mathbf{r}) \mathcal{Q}_{\beta}(\mathbf{r}') \Phi_{\alpha\beta}^{SR}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

де $\tilde{\Phi}_{NN}(k)$, $\tilde{\Phi}_{QQ}(k)$ і $\tilde{\Phi}_{NQ}(k)$ – це лінійні комбінації фур'є-образів вихідних потенціалів взаємодії.

Встановлено зв'язок запропонованого функціонального підходу з іншими теоріями, що використовують функціональні методи, зокрема, з теорією KSSHE [Caillol J.-M., J. Stat. Phys., 2004, **115**, 1461] і з мезоскопічною теорією Цях і Стелла [Ciach A., Stell G., J. Mol. Liq., 2000, **87**, 253].

Спершу розглядаються примітивні моделі іонного плинину, для яких виконуються умови

$$\frac{a}{\lambda_D} \ll 1, \quad \frac{a}{\lambda_D} \ll 1, \quad \frac{a}{\lambda_D} \ll 1$$

Тут знайдено вираз для вільної енергії в наближенні ХФ і показано, що у випадку точкових зарядів з нього отримується граничний закон Дебая-Гюккеля $\beta A_{HL} = \beta A_L - \frac{z^2}{2} \beta A_D$. З іншого боку, використовуючи оптимізовану регуляризацию для потенціалу Кулона всередині твердого кору [Waisman E., Lebowitz J.L., J. Chem. Phys., 1972, **56**, 3086], отримується вільна енергія у середньосферичному наближенні.

При дослідженні фазової поведінки в RPM (випадок $z=1$), показано, що, на відміну, від моделей із короткосяжними взаємодіями, повна фазова діаграма для найпростішої моделі іонного плинину не може бути отримана в рамках гаусового наближення. Для опису фазової поведінки RPM, навіть на якісному рівні, необхідно враховувати в ефективному гамільтоніані члени вищого порядку ніж гаусовий, оскільки в цьому наближенні ефективний гамільтоніан моделі не містить прямих взаємодій типу густина-густина.

З іншого боку, в гаусовому наближенні отримується лінія нестійкості щодо флуктуацій заряду, так звана λ -лінія, положення якої є чутливим до вибору схеми регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору. Показано, що врахування флуктуаційних поправок вищого порядку у рамках теорії Ландау-Бразовського [Бразовский С.А., Журн. эксп. и теор. физ., 1975, **68**, 175], приводить до зникнення λ -лінії, а натомість – до виникнення флуктуаційно-індукованого фазового переходу першого роду до зарядово-впорядкованої фази в тій області фазової діаграми, де в комп'ютерному експерименті знайдено перехід до іонного кристалу. На Рис. 2 показано залежність температури фазового переходу 1-го роду між рідиною і зарядово-впорядкованою фазою від середньої густини, отриману в наближенні моделі φ^6 . Розміщення отриманих кривих залежить від використаного при розрахунку наближення, проте спостерігається чітка тенденція до зміщення кривої в область більших густин, що цілком корелює із даними комп'ютерного моделювання для RPM.

Досліджуючи критичну поведінку RPM, що є найпростішою моделлю іонних систем “кулонівського” типу, в околі критичної точки газ-рідина, тут вперше отримано ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона, записаний в просторі КЗ ρ_k , пов'язаних з параметром порядку. Всі коефіцієнти гамільтоніану складаються з двох частин: частини, яка залежить виключно від характеристик СВ через n -частинкові структурні фактори СВ у довгохвильовій границі, і частини змішаного типу, що має вигляд ряду за структурними факторами заряд-заряд і виникає внаслідок інтегрування за КЗ Q_k . В результаті, врахування зарядових кореляцій приводить до появи додаткового вкладу $\square a_2$ у коефіцієнт a_2 , що стоїть при другій степені КЗ ρ_k і описує ефективне притягання короткосяжного характеру. Отриманий гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона набирає вигляду, що є типовим для класу моделей типу тривимірної моделі Ізинга в зовнішньому магнітному полі. На цій основі робиться висновок, що критична поведінка моделі біля критичної точки газ-рідина належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга.

В розділі 6 запропоновано метод розрахунку характеристик критичної точки газ-рідина для моделі іонного плинку із зарядовою асиметрією, що характеризується параметром $z = |q_2|/q_1$ – так званої простої примітивної моделі. Слід відмітити, що на даний момент жодна з теорій, за виключенням підходу, запропонованого у роботі [Aqua J.-N., Banerjee S., Fisher M.E., Phys. Rev. E, 2005, **72**, 041501], що напівфеноменологічно включає до розгляду ефекти асоціації, не змогла пояснити результати комп'ютерного експерименту щодо залежності критичної температури простої примітивної моделі від параметра зарядової асиметрії z . Метод, що запропонований в дисертації, ґрунтується на більш точному визначенні хімічного потенціалу, спряженого до загальної густини в системі, яка є сильно флуктуюючою величиною в околі критичної точки

рідина-газ. Він дозволяє послідовно врахувати флуктуаційні поправки вищих порядків. Для простої примітивної моделі на основі цього методу розраховано параметри критичної точки газ-рідина для кількох значень параметра z , а саме $z=2,3,4$. В результаті, вперше без використання додаткових припущень, зокрема про існування в системі асоціатів (кластерів), отримано залежність обох величин (критичної температури і критичної густини) від z , що якісно узгоджується з результатами комп'ютерного експерименту, а саме: критична температура зменшується, а критична густина різко зростає з ростом z (див. рисунки 3 і 4). Також використання цього методу для знаходження критичних параметрів RPM (випадок $z=1$) дозволило отримати значення $T_c^* = 0.00294$, і $\rho_c^* = 0.0420$, що на даний час найкраще кількісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання. Таким чином, є усі підстави сподіватися, що у вищих наближеннях теорії для довільного z можна буде отримати значно кращі кількісні результати.

У цьому ж розділі у наближенні ХФ досліджується також поведінка фур'є-образу кореляційної функції заряд-заряд $G_{QQ}(k)$ для неперервної асиметричної (у розмірах та зарядах) моделі іонного плин у як далеко від критичної точки газ-рідина, так і в самій критичній точці. Актуальність цих досліджень зумовлена тим, що незважаючи на широке обговорення у науковій літературі [Stell G., J. Stat. Phys., 1995, **78**, 97; Stafiej J., Badiali J. P., J. Chem. Phys., 1997, **106**, 8579; Aqua J.-N., Fisher M. E., Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, 135702], на питання про виконання правил Стілінжера-Ловетта [Stillinger F.H., Lovett R., J. Chem. Phys., 1968, **48**, 3858] у критичній точці газ-рідина досі не отримано однозначної відповіді. Нами показано, що в граничному випадку симетричної моделі, обидва правила Стілінжера-Ловетта задовільняються навіть у критичній точці. У загальному випадку отримано, що друге правило Стілінжера-Ловетта виконується поза критичною точкою ($T > T_c$), однак може порушуватися у самій критичній точці, що підтверджується результатами інших авторів. З іншого боку, вивчення поведінки кореляційної функції заряд-заряд у критичній точці вимагає врахування флуктуаційних поправок вищого порядку, що передбачає вихід за межі наближення ХФ. Проведене в роботі феноменологічне узагальнення цих результатів на основі врахування законів скейлінгу, приводить до такого вигляду для $G_{QQ}(k)$

$$G_{QQ}(k) = \frac{R}{4\pi} \left[\frac{1}{k} + \frac{1}{k^2} \right]$$

Це дозволяє зробити передбачення, що друге правило Стілінжера-Ловетта буде виконуватися для асиметричних моделей і в критичній точці, якщо належним чином врахувати флуктуації.

В розділі 6 також досліджено температуру Гінзбурга в залежності від відношення інтенсивностей коротко- і далекосяжних взаємодій. Для цього іонний плин моделюється

неперервною зарядово-асиметричною системою. Без кулонівської взаємодії у цій моделі існує критична точка газ-рідина, що належить до класу універсальності моделі Ізинга. Тут отримано явний вираз для ефективного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона моделі в околі критичної точки газ-рідина. Коефіцієнти цього гамільтоніану мають вигляд розкладів за степенями іонності, яка є мірою відносної інтенсивності кулонівської взаємодії. На основі отриманих виразів обчислено температуру Гінзбурга в залежності від параметра іонності для моделі заряджених твердих сфер однакового діаметра, що взаємодіють через потенціал прямокутної ями з шириною λ . Для того, щоб дослідити вплив конкуренції коротко- і далекосяжних сил, крім іонності, змінювався ще й параметр λ .

Порівняння отриманих у дисертації результатів для температури Гінзбурга в залежності від параметра іонності (при $\lambda = 1.5$) з експериментальними даними для температури кросоверу t_x , а також з результатами роботи Мореїра та ін. для ґраткової моделі представлено у табл. 2. Системи (а)-(с) відповідають однаковим іонним сортам Bu_4NPic з розчинниками, що відрізняються діелектричними сталими. Як видно, отримані нами числові оцінки для температури Гінзбурга демонструють добре якісне і задовільне кількісне співпадіння з експериментальними даними для розчину солі Bu_4NPic в n -алканолі, що підтверджує експериментальні спостереження про суттєвий вплив конкуренції сольвофобних і кулонівських взаємодій на температурну область кросоверного режиму. Зокрема, показано, що зростання іонності, яке може бути пов'язане зі зменшенням діелектричної сталої, приводить до зменшення області кросоверу.

Слід також підкреслити, що отримане в цьому розділі функціональне представлення великої статистичної суми для моделі багатокомпонентного іонного плинку дозволить розглянути в майбутньому більш складні моделі, зокрема моделі, що враховують одночасно асиметрію у зарядах і розмірах іонів.

В розділі **висновки** підведено підсумок дослідження та перелічено найбільш важливі результати, що отримані в дисертації.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі запропоновано послідовну статистичну теорію для опису фазових переходів і критичних явищ у багатокомпонентних плинах із коротко- та далекосяжними міжчастинковими взаємодіями. Ця теорія застосована до вивчення фазової поведінки низки моделей бінарних сумішей нейтральних та заряджених частинок. Головні висновки роботи можна сформулювати у вигляді таких тверджень:

1. Отримано точне функціональне представлення для великої статистичної суми багатокомпонентного плинну, що може бути використане для дослідження як просторово-однорідних, так і просторово-неоднорідних систем. Встановлено зв'язок кореляційних функцій полів колективних змінних із кореляційними функціями густини. Сформульована теорія збурень. Встановлено зв'язок запропонованого підходу, з іншими теоріями, що використовують методи функціонального інтегрування.
2. Для однорідної моделі плинну розраховано велику статистичну суму у техніці петлевих розвинень. Проведено порівняння з результатами теорії, що базується на перетворенні Габбарда-Стратоновича, і показано, що обидві теорії дають тотожні результати в усіх порядках петлевого розкладу, що розглядалися. Для цієї системи вперше отримано аналітичні вирази для тиску і вільної енергії у двопетлевому наближенні. Вказано на переваги теорії, що базується на концепції колективних змінних.
3. Досліджено n -частинкові структурні функції для низки моделей багатокомпонентної системи відліку, зокрема для бінарної моделі адитивних твердих сфер і m -компонентної неоднорідної системи “кольорових” твердих сфер. Отримано явні вирази для n -частинкових парціальних зв'язаних кореляційних функцій ($n \leq 4$).
4. Запропоновано мікроскопічну теорію фазових переходів і критичних явищ у бінарних плинах, в рамках якої: на мікроскопічному рівні означено параметр порядку для критичних точок газ-рідина та змішування-незмішування; строго отримано функціонал Гинзбурга-Ландау-Вільсона; розраховано неуніверсальні характеристики для бінарної симетричної суміші. Показано, що числові значення, отримані для критичних температур, добре узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання.
5. Для найпростішої моделі іонного плинну із кулонівськими далекосяжними взаємодіями (RPM) вперше отримано ефективний гамільтоніан у просторі колективних змінних, що описують флуктуації загальної густини частинок, явний вигляд якого однозначно свідчить про належність критичної поведінки цієї системи поблизу критичної точки газ-рідина до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. Цей результат узгоджується із даними комп'ютерних експериментів.
6. Запропоновано метод розрахунку характеристик критичної точки газ-рідина для іонного плинну із зарядовою асиметрією, що дозволяє врахувати флуктуаційні поправки вищих

порядків. На цій основі без використання інших додаткових припущень вперше вдалося пояснити результати комп'ютерного експерименту про пониження критичної температури із ростом параметра асиметрії. Для RPM отримано значення для критичної температури газ-рідина, що найкраще узгоджується з даними комп'ютерного експерименту.

7. Дослідження кореляційних функцій, виконане у наближенні хаотичних фаз для неперервної моделі іонного плинку із асиметрією у розмірах та зарядах, показало, що у випадку несиметричної моделі друге правило Стіллінжера-Ловетта порушується у критичній точці газ-рідина. Водночас, проведений аналіз, що ґрунтується на феноменологічному узагальненні цих результатів на основі врахування законів скейлінгу, дозволяє передбачити, що воно буде виконуватися, якщо належним чином врахувати флуктуації.
8. Для моделі зарядово-асиметричного іонного плинку досліджено вплив конкуренції коротко- і далекосяжних взаємодій на область кросоверу поблизу критичної точки газ-рідина. На цій основі вперше вдалося пояснити експериментальні результати про суттєве зменшення температури Гінзбурга при переході від сольвофобних до кулонівських систем.
9. Досліджено нестійкості у найпростішій моделі іонного плинку (RPM) щодо можливості формування у ній зарядово-впорядкованої фази (λ -лінії). З використанням теорії Ландау-Бразовського показано, що врахування флуктуацій у вищих порядках, приводить до зникнення λ -лінії та появи при вищих значеннях густини флуктуаційно-індукованого фазового переходу першого роду до іонного кристалу, що узгоджується із результатами комп'ютерного експерименту.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Юхновский И.Р., Пацаган О.В. Базисная плотность меры в окрестности критической точки расслоения двухкомпонентных систем //Укр. физ. журн.– 1988, No. 33. – С. 459-466.
2. Пацаган О.В., Юхновский И.Р. Термодинамические функции двухкомпонентной

пространственно-однородной системы в окрестности критической точки расслоения // Теорет. и мат. физ.– 1989.– N. 81, No. 3. – С. 455-467.

3. Пацаган О.В., Юхновский И.Р. Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных с выделенной системой отсчета. Многокомпонентная система // Теорет. и мат. физ. – 1990. – Т. 83, No. 1. – С. 72-82.
4. Юхновский И.Р., Пацаган О.В. Большое каноническое распределение в методе коллективных переменных с выделенной системой отсчета// Вопр. атомн. науки и техн., Сер.: Ядерно-физ. иссл. – 1992. –Вып. 3(24). – С. 210-215.
5. Пацаган О.В. До теорії фазових переходів у бінарних непервних системах //Укр. фіз. журн.– 1992. – Т. 37, No 4. – С.582-589.
6. Пацаган О.В. Фазовые переходы в бинарных системах // Вопр. атомн. науки и техн., Сер.: Ядерно-физ. иссл. – 1992. –Вып. 3(24). –С. 140-144.
7. Patsahan O.V. Investigation of phase transitions in binary systems by collective variables method // Condens. Matter Phys. – 1995. – No 5.– P.124-142.
8. Yukhnovskii I.R., Patsahan O.V. Grand canonical distribution for multicomponent system in the collective variables method // J. Stat. Phys. – 1995.– Vol. 81, Nos 3/4. – P. 647-672.
9. Пацаган О.В. Фазова рівновага в бінарних флюїдах // Укр. фіз. журн.–1996.– Т. 41,No. 9. – С. 877-884.
10. Пацаган О.В. N -частинкові парціальні структурні фактори в довгохвильовій границі. Бінарна суміш твердих сфер // Укр. фіз. журн. –1998.– Т. 43, No. 4.– С. 501-511.
11. Patsahan O.V. On the microscopic theory of phase transitions in binary fluid mixtures// Physica A.– 1999. – Vol. 272. – P. 358-375.
12. Patsahan O.V. The order parameter in binary mixtures // Condens. Matter Phys. 1999.– Vol. 2.No. 2(18).– P. 235-241.

13. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Ab initio study of the vapour-liquid critical point of a symmetrical binary fluid mixture // J.Phys.:Condens. Matter.– 2000. – Vol. 12. – P. 1595-1612.
14. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P. Description of critical behaviour of model systems using non-Gaussian measures (Yukhnovskii's approach) //Condens. Matter Phys.– 2000. – Vol. 3, No. 3(23). – P. 607-631.
15. Козловський М.П., Пацаган О.В., Мельник Р.С. Дослідження критичної точки газ-рідина бінарної симетричної суміші//Укр. фіз. журн. – 2000. – Т. 45, No. 3. – с. 381-388.
16. Melnyk R.S.,Patsahan O.V. Vapour-liquid critical point properties of a symmetrical binary fluid mixture // Theor. Math. Phys.– 2000.– Vol. 124, No. 2. – P. 1145-1156.
17. Patsahan O.V., Melnyk R.S., Kozlovskii M.P. Non-universal critical properties of a symmetrical binary fluid mixture //Condens. Matter Phys. – 2001.– Vol. 4,No. 2(26).– P. 235-242.
18. Patsahan O.V., Patsahan T.M. Determination of the order parameter in binary fluid mixtures// J. Stat. Phys.- 2001. – Vol. 105, Nos.1/2.– P. 285-307.
19. Patsahan O.V. Ginzburg-Landau-Wilson Hamiltonian for a multi-component continuous system: a microscopic description// Conens. Matter Phys. – 2002.– No. 5.– P.413-428.
20. Kozlovskii M.P., Patsahan O.V., Melnyk R.S. Thermodynamic characteristics of binary symmetric mixture in the vicinity of the vapor-liquid critical point // Ukr. J. Phys.– 2004.– Vol. 49, No. 1.– P. 55-65.
21. Patsahan O.V. Phase behaviour of the restricted primitive model // Condens. Matter Phys.– 2004.– Vol. 7, No. 1(37).– P. 35-52.
22. Patsahan O.V., Mryglod I.M. Critical behaviour of the restricted primitive model // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. – Vol. 16. – P. L235-L241.
23. Patsahan O.V., Mryglod I.M. Phase diagram of the restricted primitive model: charge-ordering

instability// Condens. Matter Phys.– 2004.– Vol. 7, No.4(44).– P. 755-766.

24. Patsahan O.V. First principle study of the phase behaviour of ionic fluids // J. Mol. Phys.– 2005.– Vol. 120.– P. 23-25.
25. Patsahan O.V., Mryglod I.M., Caillol J.-M. Ionic fluids: charge and density correlations near gas-liquid criticality// J. Phys.:Condens.Matter.–2005.– Vol. 17.– P. L251-L256.
26. Caillol J.-M., Patsahan O. , Mryglod I. The collective variables representation of simple fluids from the point of view of statistical field theory// Condens. Matter Phys.– 2005.– Vol. 8,No. 4(44).– P. 665-684.
27. Caillol J.-M., Patsahan O., Mryglod I. Statistical field theory for simple fluids: The collective variables representation //Physica A.– 2006.– Vol. 368.– P. 326-344.
28. Patsahan O., Mryglod I. Functional representation of the grand partition function of a multicomponent system of charged particles // Condens. Matter Phys.– 2006.– Vol. 9,No. 4(48).– P. 659-668.
29. Patsahan O.V., Mryglod I.M. A mesoscopic field theory of ionic systems versus a collective variable approach // J.Phys. A: Math. Gen. – 2006.– Vol. 39.– P. L583-L588.
30. Patsahan O.V., Mryglod I.M., Patsahan T.M. Gas-liquid critical point in ionic fluids // J.Phys.: Condens. Matter.– 2006.– Vol. 18.– P. 10223-10235.
31. Ciach A., Patsahan O. Field-theoretical description of ionic crystallization in the restricted primitive model // Phys. Rev. E. –2006.– Vol. 74. – P. 021508-13.
32. Patsahan O., Mryglod I., Caillol J.-M. Statistical field theory for a multicomponent fluid: The collective variable approach// J. Phys. Stud.– 2007.– Vol. 11, No. 2.– P. 133-141.
33. Patsahan O., Ciach A. Correlation functions in an ionic liquid at coexistence with an ionic crystal: result of the Brazovskii-type field theory // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 236203-20.

34. Patsahan O.V., Caillol J.-M., Mryglod I.M. Crossover behavior in fluids with Coulomb interactions // *Europ. Phys. J. B.* –2007.– Vol. 58. – P. 449-459.
35. Patsahan O.V. The phase behaviour of the binary fluids. The Gaussian approximation // *Proc. of the Int. Conf. “Physics in Ukraine”*, Kiev, 22 - 27 June 1993. – Kiev, 1993. – Iss.: Statistical physics and phase transitions. – P. 100-102.
36. Patsahan O.V. Microscopic approach to the description of gas-liquid and separation phase transitions in binary fluid mixtures // *Abstracts. 20th Seminar of the Middle European Cooperation in Stat.Phys. “MECO 20”*, Wels, Austria, 21-23 March, 1995. – 1995. – P.15.
37. Melnyk R.S., Patsahan O.V., Kozlovskii M.P. Non-universal critical properties of a symmetrical binary fluid mixture // *Book of Abstracts. Workshop “Modern Problems of Soft Matt. Theory”*, Lviv, 27-31 August, 2000. –Lviv, 2000. – P.92.
38. Patsahan O.V. First principle study of the phase behaviour of ionic fluids // *Abstracts. 2nd Int. Conf. “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”*, Kyiv, 12-15 September, 2003. – Kyiv, 2003. – P.61.
39. Patsahan O.V., Mryglod I.M. Critical behaviour of the Coulombic systems // *Book of abstracts. NATO ARW “Ionic Soft Matter: Novel trends in theory and applications”*, Lviv, 14-17 April, 2004. – Lviv. 2004. – P. 39.
40. Patsahan O.V., Mryglod I.M. Functional integration methods in the phase transition theory of ionic fluids // *Abstracts. 3^d Int. Conf. “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”*, Kyiv, 27-31 May, 2005. – Kyiv, 2005. – P.8.
41. Caillol J.-M., Patsahan O., Mryglod I. The collective variables representation of simple fluids from the point of view of statistical field theory // *Book of abstracts. Conf. Statistical Physics*, Lviv, 28-30 August, 2005. – Lviv, 2005. – P.30.
42. Patsahan O., Mryglod I. Gas-liquid critical point of asymmetric fluids // *Abstracts Book. 6th Liquid Matter Conf. of EPS, the Netherlands, Utrecht, 2-6 July 2005.* – Utrecht, 2005.– P.93.

АНОТАЦІЇ

Пацаган О.В. Статистична теорія багатокомпонентних сумішей: фазові переходи і критична поведінка – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2008.

Дисертація присвячена розвитку статистичної теорії фазових переходів і критичних явищ у багатокомпонентних плинах із коротко- та далекосяжними міжчастинковими взаємодіями та її застосуванням до вивчення фазової поведінки низки моделей бінарних сумішей. Використовуючи ідеї методу колективних змінних, сформульовано статистико-польову теорію для багатокомпонентних просторово-неоднорідних систем у великому канонічному ансамблі і встановлено її зв'язок з іншими теоріями, що використовують функціональні методи. Здійснено опис багатокомпонентної системи відліку, зокрема, двокомпонентної системи адитивних твердих сфер і багатокомпонентної системи “кольорових” твердих сфер. Запропоновано мікроскопічну теорію фазових переходів у бінарних плинах, в рамках якої означено параметр порядку і отримано функціонал Гінзбурга-Ландау-Вільсона, а також розраховано неуніверсальні характеристики бінарної симетричної суміші. Застосування теорії до вивчення фазової і критичної поведінки примітивних моделей іонних плинів, у яких кулонівські взаємодії відіграють вирішальну роль, дозволило пояснити низку результатів комп'ютерного експерименту, зокрема: належність критичної поведінки газ-рідини найпростішої моделі (RPM) іонного плину до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга, виникнення в RPM флуктуаційно-індукованого фазового переходу першого роду до іонного кристалу, пониження критичної температури газ-рідини з ростом параметра асиметрії для зарядово-асиметричних моделей. Для асиметричної моделі іонного плину на основі феноменологічних узагальнень результатів для кореляційної функції заряд-заряд зроблено передбачення, що друге правило Стілінжера-Ловетта буде виконуватися у критичній точці газ-рідини, якщо належним чином врахувати флуктуації. Пояснено експериментальні результати про суттєве зменшення температури Гінзбурга при переході від сольвофобних до кулонівських систем.

Ключові слова: багатокомпонентні системи, функціонал, фазові переходи, критичність, бінарні суміші, іонні плини, примітивні моделі

Пацаган О.В. Статистическая теория многокомпонентных смесей: фазовые переходы и критические явления. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора физико-математических наук по

специальности 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2008.

Диссертация посвящена развитию статистической теории фазовых переходов и критических явлений в многокомпонентных флюидных системах с коротко- и дальнедействующими междучастичными взаимодействиями, а также её применениям к изучению фазового поведения ряда модельных бинарных смесей. Используя идеи метода коллективных переменных, сформулирована статистическая теория для многокомпонентных пространственно-неоднородных систем в большом каноническом ансамбле и установлена её связь с другими теориями, использующими функциональные методы. Осуществлено описание многокомпонентной системы отсчета, в частности двухкомпонентной системы аддитивных твердых шаров и многокомпонентной системы “цветных” твердых шаров. Предложена микроскопическая теория фазовых переходов в бинарных флюидах, в рамках которой определен параметр порядка и получен функционал Гинзбурга-Ландау-Вильсона, а также рассчитаны неуниверсальные характеристики бинарной симметрической смеси. Применение теории к изучению фазового и критического поведения примитивных моделей ионных флюидов, в которых кулоновское взаимодействие играет решающую роль, сделало возможным объяснение ряда результатов компьютерного эксперимента, в частности: принадлежности критического поведения жидкость-газ примитивной ограниченной модели (RPM) ионного флюида к классу универсальности трехмерной модели Изинга, возникновение в RPM флуктуационно-индуцированного фазового перехода первого рода к ионному кристаллу, снижение критической температуры жидкость-газ с ростом параметра асимметрии для зарядо-асимметрических моделей. Для асимметрической модели ионного флюида на основании феноменологических обобщений результатов для корреляционной функции заряд-заряд сделано предположение, что второе правило Стиллинджера-Ловетта будет выполняться в критической точке жидкость-газ, если учет флуктуаций осуществлен надлежащим образом. Дано объяснение экспериментальных результатов об существенном уменьшении температуры Гинзбурга при переходе от сольвофобных к кулоновским системам.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, функционал, бинарные смеси, фазовые переходы, критичность, ионные флюиды, примитивные модели

Patsahan O.V. Statistical theory of multicomponent mixtures: phase transitions and critical behaviour. – Manuscript.

Thesis submitted for the degree of doctor of sciences in physics and mathematics on specialization 01.04.02 – Theoretical Physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2008.

The thesis is devoted to the development of statistical theory of phase transitions and critical phenomena

in multicomponent fluids with short- and long-range interactions as well as its applications to the study of the phase behaviour of a series of model binary mixtures. Based on the ideas of the method of collective variables (CV) the exact expression for the functional of the grand partition function of a multicomponent inhomogeneous system is derived. Explicit expressions for the CV field correlations and their relation to the density correlation functions are found. The perturbation theory is formulated and a mean field level of the theory is considered in detail. Links between this theory and the approach that uses a Hubbard-Stratonovich transformation (the KSSHE theory) are established. In particular, for a model of simple fluids, analytical expressions for pressure and free energy are derived in a two-loop approximation for both versions of theory and turn out to be equivalent.

Several models of the reference system are considered. In particular, for a binary model of additive hard spheres, the explicit expressions for three- and four-particle partial structure factors in the long-wavelength limit are found in the Percus-Yevick approximation, and their behaviour is described depending on the model parameters. Explicit expressions for n -particle correlation functions ($n \leq 4$) for a m -component inhomogeneous system of “colour” hard spheres of equal diameters are obtained. Special attention is paid to a homogeneous binary mixture of “colour” hard spheres. In this case, the recurrence formulas for the correlation functions are derived.

The microscopic theory to the description of phase transitions and critical phenomena in binary fluid mixtures is proposed. It is shown that the problem of the order parameter definition has had a consistent and clear solution within the framework of this approach. As a result, an explicit equation is obtained determining the order parameter direction at each point along a critical point. On this basis an effective Ginzburg-Landau-Wilson (GLW) functional is derived. Its characteristic feature is an explicit dependence of the coefficients on the microscopic parameters. It is shown that the problem can be reduced to the 3D Ising model in an external magnetic field. This approach combined with the method of non-perturbating renormalization group proposed by I.R. Yukhnovskii is applied to the study of non-universal characteristics of a binary symmetrical mixture. Explicit expressions for the thermodynamic functions in the vicinity of the gas-liquid critical point are derived. For the model of a symmetrical hard sphere square-well mixture, both the gas-liquid and mixing-demixing critical temperatures are calculated depending on its microscopic parameters. The results obtained agree well with the ones from computer simulations.

The theory is developed to the study of phase behaviour and criticality of ionic fluids. Particular attention is paid to primitive models. For a restricted primitive model (RPM) near the gas-liquid critical point, a microscopic based effective Hamiltonian is derived. Coefficients of the Hamiltonian are analyzed and it is shown that in spite of the long-range character of the Coulombic potential, the effective interactions appearing at this level of description are of a short-range character. Consequently, the effective Hamiltonian is in the form of the GLW Hamiltonian of an Ising model in a magnetic field. The effects of

charge-density fluctuations on a phase behaviour of the RPM are studied within a field-theoretic formalism. It is found that the α -line of continuous transitions disappears when the charge-density fluctuations are included using the Brazovskii approach. Instead, a fluctuation-induced first-order transition to a charge-ordered phase appears in the same region of a phase diagram, where the liquid-ionic-crystal transition is obtained in simulations.

A gas-liquid critical point of a charge-asymmetric $1:Z$ primitive model is studied. To this end we propose a method for the calculation of chemical potential conjugate to the total number density which allows one to take into account the higher-order fluctuation effects. Using this method, without additional assumptions, we obtain the dependence of the critical temperature on the parameter Z which agrees with Monte Carlo simulations. The application of this method to the gas-liquid critical point of the RPM leads to the best theoretical estimations for the critical temperature.

The correlation functions of an ionic fluid with charge and size asymmetry are studied within the framework of the random phase approximation. The results obtained for the charge-charge correlation function show that the second-moment Stillinger-Lovett (SL) rule is satisfied away from the gas-liquid critical point but not, in general, at the critical point. However, the preliminary studies based on the phenomenological generalization of the results show that the second-moment SL rule is verified even at the critical point if the fluctuation effects are taken properly into account.

An effect of the interplay of short- and long-range interactions on the value of the Ginzburg temperature t_G for ionic fluids is studied. For a continuous charge-asymmetric model made of charged hard spheres with additional short-range interactions, the effective GLW Hamiltonian of the full system near its gas-liquid critical point is derived from which the Ginzburg temperature is calculated. The results obtained in this way for t_G are in good qualitative and sufficient quantitative agreement with available experimental data.

Keywords: multicomponent systems, functional, binary mixtures, phase transitions, criticality, ionic fluids, primitive models