

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Пацаган Оксана Вадимівна  
Мриглод Ігор Миронович

ФАЗОВА І КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА ІОННИХ ПЛИНІВ

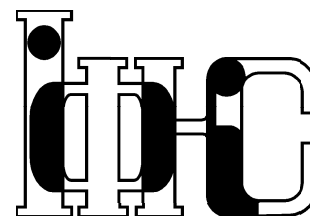
Роботу отримано 19 грудня 2008 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України  
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-08-17U

О.В.Пацаган, І.М.Мриглод

ФАЗОВА І КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА ІОННИХ ПЛИНІВ

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

PACS: 05.70.Jk; 64.60.Fr

### Фазова і критична поведінка іонних плинів

О.В.Пацаган, І.М.Мриглод

**Анотація.** Понад п'ятнадцять років триває активне дослідження фазової і критичної поведінки іонних плинів експериментальними і теоретичними методами, а також методами комп'ютерного моделювання. Ці дослідження значною мірою були простимульовані суперечливими результатами експериментальних спостережень, які виявили три типи критичної поведінки в таких системах: класичну, ізингоподібну, а також поведінку кросоверного типу. Обчислення фазових діаграм і параметрів критичної точки газ-рідина навіть для найпростішої моделі іонного плинину, обмеженої примітивної моделі (RPM), виявилось нетривіальною задачею. Недавно було отримано підтвердження належності критичної поведінки RPM до класу універсальності  $3d$  моделі Ізинга. Проте, для того, щоб зрозуміти природу реальних іонних плинів, важливим є вивчення складніших моделей, які включають асиметричні та інші ефекти. В цій роботі зроблено огляд основних результатів, присвячених вивченню фазової і критичної поведінки у системах з кулонівською взаємодією.

### Phase and critical behaviour of ionic fluids

O.V.Patsahan, I.M.Mryglod

**Abstract.** Over the last fifteen years, the phase and critical behavior of ionic fluids have been intensively studied using experimental, theoretical as well as computer simulation methods. These studies were stimulated by controversial experimental results, demonstrating the three types of the critical behavior in ionic fluids: classical and Ising-like behavior as well as crossover between the two. A lot of efforts have been made to obtain the phase diagrams and calculate the locus of the gas-liquid critical point even for the simplest model of an ionic fluid – the so-called restricted primitive model (RPM). Recent simulation studies have indicated that the critical behaviour of the RPM belongs to the Ising universality class. However, the investigation of more complex models is very important in understanding the nature of phase and critical behavior of real ionic fluids demonstrating both the charge and size asymmetry as well as other complexities. We present the overview of the achievements obtained in the study of phase diagrams and criticality in systems with Coulomb interactions.

Подається в Український фізичний журнал

Submitted to Український фізичний журнал

© Інститут фізики конденсованих систем 2008

Institute for Condensed Matter Physics 2008

## 1. Вступ

Іонні плинни, до яких належать розплавлені солі, розчини електролітів та іонні рідини є центральними об'єктами досліджень в таких галузях науки як хімічна фізика і фізична хімія, електрохімія, хімічна інженерія і науки про землю. З іншого боку, ці системи оточують нас у повсякденному побуті і є складовою частиною біологічних об'єктів.

Важливість теоретичного вивчення термодинамічних властивостей іонних систем, включаючи їх фазову поведінку, зростає в останні роки у зв'язку з отриманням нових іонних рідин, що належать до матеріалів так званої «зеленої хімії», які створюють передумови для потенційно чистого способу проведення хімічних процесів. Нові іонні рідини, залишаються рідинами при кімнатній температурі і мають фізичні властивості, які роблять їх дуже цікавими як потенційні розчинники для синтезу. Зокрема, вони є хорошими розчинниками для широкої області неорганічних і органічних матеріалів, мають значаюче малий тиск пари (низьку леткість), широку рідинну область, термічно стійкі аж до 200 °С, є інертними до повітря і води, не змішуються з рядом органічних розчинників і можуть виступати в ролі неводних полярних альтернатив для двофазних систем. Вони також є відносно недорогими і легкими для отримання [1]. Можливості різноманітних застосувань іонних рідин є проілюстровані на Рис. 1 [2].



Рис. 1. Потенційні області застосування іонних рідин.

Фундаментальний аспект досліджень іонних плинів полягає в далекосяжній природі кулонівських взаємодій, оскільки в більшості випадків така взаємодія між частинками є домінуючою. Значний інтерес тут становлять критичні властивості і фазова поведінка. Так, у системах із далекосяжною взаємодією здавалося б слід очікувати класичну (або середньопольову) критичну поведінку. З іншого боку, є добре відомо, що далекосяжні взаємодії в розчинах електролітів є екранованими при скінчених концентраціях іонів. Якою ж 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.

На сьогодні є добре встановленим фактом, що обидва типи критичних точок рідина-газ і рідина-рідина (або плин-плин) у сумішах нейтральних компонент із домінуючими короткосяжними взаємодіями належить до класу універсальності моделі Ізинга. Це означає, що в околі критичної точки характерною є така поведінка параметра порядку  $\varphi$  (відхилення густини чи концентрації від критичного значення вздовж кривої співіснування):

$$\varphi = \pm B_0 \tau^\beta (1 + B_1 \tau^\Delta + \dots), \quad (1.1)$$

де  $\tau = |T - T_c|/T$ ,  $T$  і  $T_c$  – це, відповідно, температура і критична температура. Перший доданок в (1.1) представляє асимптотичну критичну границю, тоді як другий і наступні доданки є поправками до цієї границі.  $\beta = 0.325(5) \pm 0.002$ ,  $\Delta = 0.52 \pm 0.02$  – універсальні критичні індекси тривимірної моделі Ізинга. На момент, коли питання критичної поведінки неіонних плинів і їх сумішей було однозначно вирішеним, дискусія щодо критичної поведінки іонних систем тільки започаткувалася.

Ця стаття має оглядовий характер і містить результати, що стосуються фазової і критичної поведінки іонних плинів, які були отримані впродовж останніх 20-и років. План статті є наступним. У другому розділі висвітлено історію проблеми. Третій розділ присвячено фазовій поведінці найпростішої моделі іонного плинину – обмеженій примітивній моделі (RPM). Тут зроблено короткий огляд результатів, отриманих методами комп'ютерного моделювання. Основна увага приділяється теоретичним підходам, зокрема середньопольовим теоріям, якими є теорія Дебая-Гюккеля і середньо-сферичне наближення і їх модифікації, а також недавно розвинутих теоріям, що використовують методи функціонального інтегрування. Застосування цих теорій продемонстровано на конкретних прикладах (критична

точка газ-рідина і фазовий перехід до іонного кристалу). Четвертий розділ присвячено критичній поведінці “кулонівських” систем. Тут увага приділяється як результатам, отриманим методами комп'ютерного експерименту, так і теоретичним дослідженням проблеми, зокрема, оцінкам температури Гінзбурга, побудові ефективного гамільтоніану, поведінці кореляційної функції заряд-заряд поблизу критичної точки газ-рідина. В п'ятому розділі зроблено огляд результатів, отриманих різними методами для параметрів критичної точки газ-рідина примітивної моделі із зарядовою асиметрією. В шостому розділі підведено підсумки, а також окреслено основні проблеми, які стоять перед теорією.

## 2. Історія проблеми

Інтерес до фазових діаграм і критичних явищ в іонних плинах був викликаний значною мірою суперечливими результатами експериментальних спостережень [3], що стосувались критичної поведінки цих систем. Дискусія була розпочата у 1972 році роботою Бубака і Франка [4], у якій автори повідомили про якісно різну поведінку деяких іонних плинів по відношенню до випадку неіонних систем. Також, в [5] було спостережено стрімкий кросовер із середньопольовою до ізингівської поведінки поблизу критичної точки розчинення у розчині Na в рідкому аміаку. Пізніше, така ж поведінка цієї системи була підтверджена точнішими експериментами [3]. У 1990 р. Піцер із співробітниками [6] знову повідомили про класичну критичну поведінку для синтезованої “симетричної” органічної солі  $N_{2226}B_{2226}$  (триетил *n*-гексил амоній–триетил *n*-гексилборит) у дифениловому ефірі з  $\beta \simeq 0.48$  в області  $10^{-4} \geq \tau \geq 10^{-1}$ . Іншими авторами у 1992 р. також була підтверджена класична поведінка у цій системі [3]. У 1993 р. у своїй оглядовій роботі Левелт Сенгерс і Гівен [3] підсумували, що станом на біжучий момент виявлено три типи критичної поведінки іонних плинів, а саме: ізингоподібна, класична і поведінка кросоверного типу. Відповідно, іонні плинні були умовно поділені на 2 класи:

- “сольвофобні” системи, у яких електростатичні сили не є визначальними у формуванні критичної поведінки (з розчинниками, що характеризуються, як правило, великим значенням діелектричної постійної), а їх критична поведінка є ізингоподібною. До цих систем належать більшість слабо дисоційованих водних розчинів органічних субстанцій поблизу критичної

точки розчинення. Спільною рисою цих сумішей є те, що розчинена речовина складається з досить великих органічних молекул. Прикладами таких систем можуть бути водні розчини іонних систем  $C_3H_7COOH$ ,  $(C_2H_5)_3N$ ,  $(C_2H_{11})_4NBr$  [3];

- “кулонівські” системи, у яких фазове розшарування визначається в основному кулонівськими взаємодіями (для розчинника є характерною низька діелектрична стала). Представниками цього класу є суміші складних (часто органічних) солей з неводними розчинниками поблизу критичної точки розчинення ( $N_{2226}^+B_{2226}^-$  у дифениловому ефірі) [6].

Фактично, робота [3] започаткувала активне вивчення характеру критичної і фазової поведінки іонних плинів. Серед експериментальних робіт слід відмітити роботи Анісімова з співавторами [7,8] та роботи німецьких вчених Шроера, Вейнгартнера, Вієганд та ін. [9–14], які досліджують критичну поведінку іонних плинів уже більше ніж 15 років.

Результати експериментальних досліджень можна коротко підсумувати таким чином: переважна більшість експериментів передбачають, що критична точка газ-рідина і рідина-рідина в іонних плинах належать до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. Експерименти, зокрема, експерименти Піцера, у яких раніше спостерігалася середньопольова критична поведінка, не були відтворені у пізніших роботах [10]. Водночас, досить близько до критичної точки у деяких експериментах, зокрема, на системі  $Na-NH_3$ , спостерігався кросовер до середньопольової поведінки [13,14].

Базовою моделлю для теоретичного вивчення іонних систем, включаючи розчини електролітів, розплавлені солі та колоїди, є так звана обмежена примітивна модель (RPM), у якій іонний плин моделюється як електронейтральна бінарна суміш заряджених твердих сфер однакового діаметру, що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Потенціал попарної взаємодії у цій моделі має вигляд

$$U_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ (q_\gamma q_\delta)/Dr, & r \geq \sigma \end{cases}, \quad q_i = \pm q, \quad (2.1)$$

де  $\sigma$  – це діаметр твердої сфери,  $q_i$  – заряд іона сорту  $i$ ,  $D$  – діелектрична стала. Нижче будемо використовувати безрозмірні температуру і густину, масштабуючи термічну енергію  $k_B T$  по відношенню до максимальної глибини кулонівського потенціалу на контакті,  $\varepsilon = q^2/D\sigma$ , а густину – по відношенню до виключеного об’єму:

$T^* = \frac{k_B T D \sigma}{q^2}$ ,  $\rho^* = \rho \sigma^3$ . Виявилось, що незважаючи на відносну простоту, ця модель має зв’язок з експериментальними спостереженнями. Зокрема, відомим є факт, що фазові переходи рідина-рідина у багатьох розчинах низькоплавких солей 1 : 1 в органічних розчинниках з низькою діелектричною сталою загалом узгоджуються з даними для критичних параметрів, передбачених за допомогою RPM [9] (див. Рис. 2).

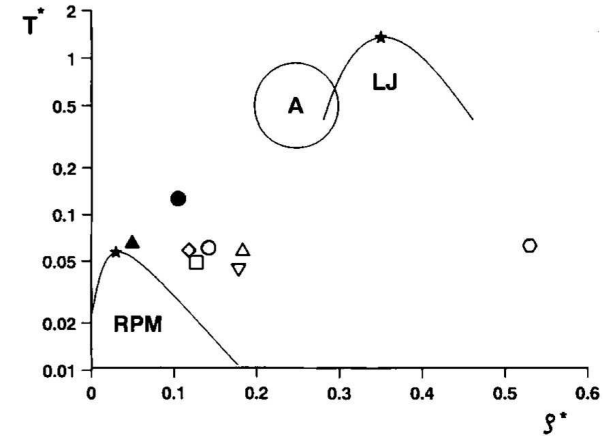


Рис. 2. Критичні точки найпростішої моделі електроліту і плину Леннарда-Джонса в порівнянні з експериментальними даними: (○)  $Bu_4NPic + 1\text{-chloroheptane}$ ; (△)  $Bu_4NPic + tridecanol$ ; (▽)  $Bu_4NPic + hexadecanol$ ; (□)  $Et_3HexN + Et_3HexB + diphenylether$ ; (◇)  $KI + SO_2$ ; (▲)  $NaCl$ ; (●)  $Na + NH_3$ ; (шестикутник)  $Et_3NH_3NO_3 + n\text{-oktanol}$ . Коло з буквою *A* показує місце знаходження критичних точок розчинення (верхньої і нижньої) у водних розчинах солей тетраалкіл аміаку. Рисунок з роботи [9].

Вперше існування критичної точки газ-рідина в RPM було передбачено в роботі Стіллінжера і Ловетта в кінці шістдесятих років [15], де автори представили лише схематичну фазову діаграму. В 1970 р. існування критичної точки в цій моделі було підтверджено результатами, отриманими методом Монте Карло (МК) [16]. Проте, отримано значення для критичних параметрів ( $T_c^* \approx 0.095$ ,  $\rho_c^* \approx 0.17$ ) не можна було вважати надійними через короткі часи моделювання і відносно малу кількість частинок (32 частинки). В 1976 р. Стелл, Ву і Ларсен [17], використовуючи різні наближення для надлишкової вільної

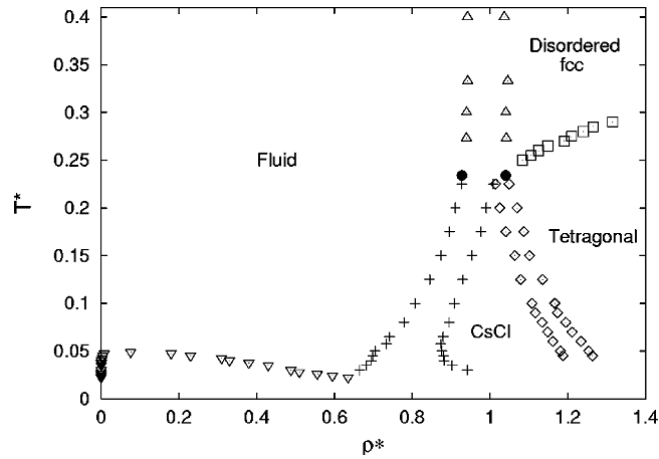


Рис. 3. Повна фазова діаграма RPM в площині  $T^* - \rho^*$ . Рисунок з роботи [28].

енергії Гельмгольца, остаточно підтвердили існування в RPM фазового розділення у розведену однорідну іонну фазу (збіднену іонами) і густу однорідну іонну фазу (збагачену іонами), аналогічного до фазового переходу газ-рідина в простих речовинах з такими координатами критичної точки:  $T_c^* \approx 0.085$  і  $\rho_c^* \approx 0.01$ . Подальші теоретичні вивчення критичної точки газ-рідина в RPM продовжилися у 90-х роках минулого століття.

Слід відмітити, що теоретичні дослідження критичної точки газ-рідина найпростішої моделі іонного плинину значною мірою спираються на середньо-польові теорії. Тут можна виділити два основні наближені підходи, а саме: узагальнену теорію Дебая-Гюккеля (ДГ), що розвивалася в роботах М. Фішера із співавторами [18–20] і підхід, базований на середньо-сферичному наближенні (СШ), який представлений у роботах Дж. Стелла [21, 22]. Останнім часом фазова і критична поведінка RPM почала вивчатися також за допомогою функціональних методів, серед яких слід відмітити теоретико-польовий підхід, що використовує перетворення Габбарда-Стратоновича, так звану теорію KSSHE, [23], мезоскопічну польову теорію, запропоновану Цях і Стеллом [24], а також теорію, що базується на методі колективних змінних (КЗ) [25].

Теоретичні дослідження фазової і критичної поведінки іонних плиннів були націлені в першу чергу на вирішення фундаменталь-

них проблем, серед яких – обчислення параметрів критичної точки газ-рідина для RPM, дослідження термодинамічної поведінки моделі в близькому околі критичної точки, а також її повної фазової діаграми. При побудові повної фазової діаграми RPM аналіз стабільності системи показав [24, 26], що у ній може мати місце ще один фазовий перехід між зарядово-непорядкованою і зарядово-впорядкованою фазами вздовж так званої  $\lambda$ -лінії. Проте, досі не має підтвердження існування  $\lambda$ -лінії у неперервній RPM методами комп'ютерного моделювання. Натомість, у комп'ютерному експерименті [27–29] було знайдено перехід до іонного кристалу типу CsCl при вищих значеннях густини (див. Рис. 3).

З іншого боку, для того щоб зрозуміти фазову і критичну поведінку реальних іонних плиннів, важливим є дослідження складніших моделей, які включають, зокрема, асиметрію у розмурах і зарядах, короткосяжне притягання та ін. Останнім часом саме такі моделі все частіше стають об'єктом досліджень.

### 3. Фазова діаграма RPM

#### 3.1. Критична точка газ-рідина: комп'ютерний експеримент

Хоча перша спроба отримання параметрів критичної точки для RPM в комп'ютерному експерименті (з використанням методу МК при постійному тиску) мала місце у 1970 р. [16], активні дослідження в цій області продовжились щонайменше у 90-х роках минулого століття [30–40]. В цих дослідженнях, що використовували різні модифікації методу МК, було підтверджено існування в моделі фазового переходу газ-рідина, що спостерігається при дуже низьких температурах і густинах. При цьому виявилось, що крива співіснування газ-рідина має сильно асиметричну форму порівняно з відповідною кривою для простого плинину. Слід відмітити, що значення, отримані для параметрів критичної точки впродовж майже 10-и років, зазнавали змін у відповідності з вдосконаленням методів комп'ютерного моделювання, що активно розвивалися. Лише з використанням методу скінченно-мірного скейлінгу [41, 42] в рамках методу МК у великому канонічному ансамблі вдалося досягти потрібної точності в обчисленні критичних показників і критичних параметрів. Різними групами були отримані такі результати для критичних параметрів:  $T_c^* = 0.0490 \pm 0.0003$ ,  $\rho_c^* = 0.070 \pm 0.005$  [37],  $T_c^* = 0.0488 \pm 0.0002$ ,  $\rho_c^* = 0.080 \pm 0.005$  [35],  $T_c^* = 0.0492 \pm 0.0003$ ,  $\rho_c^* = 0.062 \pm 0.005$  [36]. Найновішими є значення: 1)  $T_c^* = 0.05069(2)$ ,  $\rho_c^* = 0.0790(25)$

(з використанням “тонкої” дискретизації і нової схеми “неупередженої” скінченно-мірної екстраполяції [43]); 2)  $T_c^* = 0.04917 \pm 0.00002$ ,  $\rho_c^* = 0.080 \pm 0.005$  (з використанням методу скінченно-мірного скейлінгу, доповненого гістограмним перенормуванням [44]). Як бачимо, усі числові результати добре узгоджуються між собою.

### 3.2. Критична точка газ-рідина: теорія середнього поля

**Узагальнена теорія Дебая-Гюккеля.** Важливим поступом у розумінні природи іонних систем, особливо розчинів сильних електrolітів, стала теорія Дебая-Гюккеля (ДГ) [45], запропонована у 1923 р. Ця теорія виявилася успішною для опису поведінки іонних систем при малих густинах (так званий граничний закон ДГ). Менш відомою є повна теорія ДГ, що враховує скінченність розмірів іонів, що моделюються твердими сферами. Хронологічно було декілька етапів у спробах узагальнення повної теорії ДГ, як і середньо-сферичне наближення (СН) (про що буде йти мова нижче) в контексті вивчення фазової поведінки RPM. Усі аспекти цих досліджень є добре висвітлені в [20]. Коротко зупинимося на основних ідеях роботи [20]. Автори спочатку розглянули вираз для вільної енергії Гельмгольца,  $\bar{f} = -F/Vk_B T$ , в наближенні теорії ДГ, доповнивши його вільною енергією ідеального газу

$$\bar{f}(T, \rho) = \bar{f}^{id}(T, \rho) + \bar{f}^{DH}(T, \rho), \quad (3.1)$$

де

$$\bar{f}^{id}(T, \rho) = \rho - \rho \ln[\rho \Lambda^3(T)/\xi(T)] \quad (3.2)$$

– це вільна енергія ідеального газу,

$$\begin{aligned} \bar{f}^{DH}(T, \rho) &= [\ln(1+x) - x + \frac{1}{2}x^2]/4\pi\sigma^3 \simeq \\ & \frac{\kappa_D^3}{12\pi} (1 - \frac{3}{4}x + \frac{3}{5}x^2 + \dots) \end{aligned} \quad (3.3)$$

– це вільна енергія ДГ електронейтральної системи заряджених твердих сфер,  $\kappa_D^2 = 4\pi \sum_i \rho_i q_i^2 / Dk_B T$  – квадрат оберненого радіуса Дебая,  $x = \kappa_D \sigma$ ,  $\rho = \rho_+ + \rho_-$ ,  $\rho_i$  – це густина іонів сорту  $i$ ,  $\xi(T)$  – це внутрішня конфігураційна статистична сума, яка у випадку RPM  $\xi(T) = \xi = 1$ . На основі виразу (3.1), неважко знайти наступні значення для критичних параметрів:  $T_c^* = \frac{1}{16} \simeq 0.0625$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.00497$ . Ускладнення моделі шляхом врахування наявності твердого кору в наближенні другого віріального коефіцієнту ( $B^{HC2V} = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$ )

дещо змінює значення параметрів критичної точки:  $T_c^* \simeq 0.06133$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.004551$ , проте, критична густина все ще залишається значно меншою від результатів, отриманих методами комп'ютерного моделювання.

Подальший розвиток теорії ішов шляхом ускладнення моделі, а саме, через включення у модель поряд із вільними іонами, іонних пар (диполів Б'єррума). Теорія Дебая-Гюккеля-Б'єррума (ДГБ) [46], приводить до такого ж результату для критичної температури, що і теорія ДГ, але суттєво покращує значення сумарної критичної густини ( $\rho_c^* = 0.045238$ ). Проте, отримана в рамках цієї теорії крива співіснування має нефізичну форму. Потрібно також відмітити, що врахування твердого кору на рівні наближення вільного об'єму в рамках цієї теорії, приводить до погіршення результатів. З іншого боку, врахування диполь-іонної взаємодії в теорії ДГБ (ДГБ-ДІ) дозволяє виправити форму кривої співіснування, хоча при цьому дещо погіршуються результати для параметрів критичної густини. Так, у роботі [20] отримано: 1)  $T_c^* \simeq 0.0574$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.0277$  без врахування твердого кору; 2)  $T_c^* \simeq 0.0554$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.0259$  з врахування твердого кору в наближенні вільного об'єму, що відповідає об'ємо-центрованої упаковки.

**Середньо-сферичне наближення і його модифікації.** Інша група теорій середньо-польового типу базується на середньо-сферичному наближенні (СН), у якому для тривимірної RPM можна отримати аналітичний розв'язок. На відміну від теорії ДГ, СН забезпечує самоузгоджений опис твердосферної частини потенціалу взаємодії: коли заряди зникають, СН переходить у відоме наближення Перкуса-Євіка (ПЄ) для твердих сфер. У СН іонний вклад в густину вільної енергії Гельмгольца, отриманий через рівняння для внутрішньої енергії, має наступний вигляд [47]:

$$\begin{aligned} \bar{f}^{MSA}(T, \rho) &= [2 + 6x + 3x^2 - 2(1+2x)^{\frac{3}{2}}]/12\pi\sigma^3 \simeq \\ & \frac{\kappa_D^3}{12\pi} [1 - \frac{3}{4}x + \frac{3}{4}x^2 - \dots]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Тут використано такі ж позначення як і у виразах (3.2)-(3.3). Якщо до виразу (3.4) додати вільну енергію ідеального газу ( $\bar{f} = \bar{f}^{id} + \bar{f}^{MSA}$ ), то можна отримати такі значення для параметрів критичної точки:  $T_c^* \simeq 0.0858$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.0398$ . СН з врахуванням твердого кору в наближенні вільного об'єму (як для випадку об'ємно-центрованої ґратки) дає  $T_c^* \simeq 0.08212$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.0221$ . Значення критичних параметрів

рів в рамках так званого повного ССН, яке враховує твердий кор в наближенні ПЄ, є наступними:  $T_c^* = 79 \times 10^{-3}$ ,  $\rho_c^* = 0.014$  [21].

Простота ССН передбачає, що його можна покращити, подібно до того, як це було зроблено в теорії ДГ, шляхом включення у теорію ефектів, пов'язаних із асоціацією. Додавання ефектів спарювання Б'єррума до ССН з врахуванням твердого кору в наближенні вільного об'єму дає для критичних параметрів такі значення  $T_c^* \simeq 0.08237$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.03307$  і розумну форму для кривої співіснування [21].

Ебелінг і Гріго [48] запропонували природне і більш точно визначення асоціації, ніж Б'єррум. Воно базується на формулюванні Ебелінгом мінімізаційної умови на вільну енергію по відношенню до іонної густини  $\rho_i$ , де  $i = +, -$ . З врахуванням асоціації за Ебелінгом, ССН дає наступні результати для критичних параметрів  $T_c^* \simeq 0.08368$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.018$  і знову ж таки розумну форму кривої співіснування.

У роботах [49, 50] для вивчення фазової поведінки RPM також було застосовано підходи, що враховують асоціацію. Зокрема, в [50], використовуючи формалізм Вертхайма для рівняння Орнштейна-Церніке, а також підхід, що є комбінацією “зв'язаного” ССН з простою інтерполяційною схемою, яка базується на термодинамічній теорії збурення Вертхайма, були обчислені критична точка та крива співіснування газ-рідина для чотирьох різних констант асоціації. Отримані результати показують, що збільшення константи асоціації веде до пониження критичної температури і підвищення критичної густини, а також кращого узгодження з результатами комп'ютерного моделювання.

Отже, явне врахування ефектів асоціації приводить до деякого покращення кількісних оцінок для критичних параметрів RPM, зокрема, критичної густини. Слід, проте, зауважити, що в RPM кластери утворюються в результаті дуже сильного кулонівського притягання між різномісними іонами, коли вони наближаються один до одного. Очевидно, що цей сильно нелінійний ефект не може бути добре описаний в рамках лінійних теорій таких як теорія ДГ і ССН.

### 3.3. Критична точка газ-рідина: теорія KSSHE

На початку цього тисячоліття у роботах [23, 51] було запропоновано теоретико-польовий підхід до опису примітивних моделей (PM) іонних плинів (теорія KSSHE). Автор розглянув багатокомпонентну PM модель, що складається з  $m$  сортів заряджених твердих сфер. Іони сорту  $i$  характеризуються своїм діаметром  $\sigma_i$  і електростатичним зарядом  $q_i$ . Молекулярна структура розчинника враховується тільки

діелектричною постійною у потенціалах взаємодії. Також припускається, що для розчину виконується умова електронейтральності. У випадку двокомпонентної системи позитивних і негативних іонів однакового діаметру і однакового за величиною заряду PM переходить в RPM.

Потенціал попарної взаємодії  $m$ -компонентної PM можна записати як:

$$U_{\alpha\beta}(r) = v_{\alpha\beta}^{HS}(r) + v_{\alpha\beta}^C(r). \quad (3.5)$$

Використовуючи перетворення Стратоновича-Габбарда, в [51] отримано точне представлення для функціоналу великої статистичної суми (BCC) моделі з потенціалом взаємодії (3.5):

$$\Xi[\nu_\alpha] = \langle \Xi_{\text{HS}}[\{\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha\}] \rangle_{v_c}. \quad (3.6)$$

Тут  $\Xi_{\text{HS}}[\{\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha\}]$  – це BCC суміші твердих сфер в присутності локального хімічного потенціалу  $\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha$ , а  $\langle \dots \rangle_{v_c}$  означає гаусове усереднення щодо дійсного скалярного поля  $\varphi(\mathbf{r})$ . Також використано такі позначення: польова змінна  $\phi_\alpha(1)$  є спряженою до локальної густини частинки сорту  $\alpha$ ;  $\bar{\nu}_\alpha = \nu_\alpha + \nu_\alpha^s$ , де  $\nu_\alpha$  – це безрозмірний хімічний потенціал частинки сорту  $\alpha$  ( $\nu_\alpha = \beta\mu_\alpha$ ),  $\nu_\alpha^s$  описує самодію, яка у випадку частинок скінченних розмірів (неточкових) є позитивно визначеною скінченною величиною.

Ввівши дію KSSHE (ефективний гамільтоніан)

$$\mathcal{H}[\varphi] = \frac{1}{2} \langle \varphi | v_c^{-1} | \varphi \rangle - \ln \Xi_{\text{HS}}[\{\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha\}], \quad (3.7)$$

можна записати  $\Xi$  у звичному для теорії поля вигляді

$$\Xi[\nu_\alpha] = \mathcal{N}_{v_c}^{-1} \int \mathcal{D}\varphi \exp(-\mathcal{H}[\varphi]), \quad (3.8)$$

де

$$\mathcal{N}_{v_c} \equiv \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \varphi | v_c^{-1} | \varphi \rangle\right)$$

і використано позначення Дірака. Польова змінна  $\varphi(1)$  є пов'язана зі змінною  $\phi_\alpha(1)$  через співвідношення згортки  $\phi_\alpha(1) = \beta^{1/2} q_\alpha \tau_\alpha(1, 1') \varphi(1')$  (тут передбачається інтегрування по координаті  $1'$ ).  $\tau_\alpha(r)$  задає сферично-симетричний розподіл заряду всередині твердої сфери ( $\tau_\alpha(r) = 0$   $r \geq \sigma_\alpha/2$ ), а  $v_c^{-1}$  – це оператор, обернений до оператора  $v_c(1, 2) = 1/r_{12}$ . Поле  $\varphi(1)$  є спряженим до зарядової густини.

На основі (3.7)-(3.8) в [51] було отримано петлеве розвинення і обчислено вільну енергію Гельмгольца однорідної РМ у наближенні середнього поля, в однопетлевому (гаусовому) і в двопетлевому наближеннях. При цьому отримано:

$$\beta f(\{\rho_\alpha\}) = \beta f^{(0)}(\{\rho_\alpha\}) + \beta f^{(1)}(\{\rho_\alpha\}) + \beta f^{(2)}(\{\rho_\alpha\}) + \dots,$$

де  $f^{(0)}$  – це вільна енергія в наближенні середнього поля:

$$\beta f^{(0)}(\{\rho_\alpha\}) = \beta f_{\text{НС}}(\{\rho_\alpha\}) - \frac{\beta}{2} \rho_\alpha q_\alpha v_c(0),$$

$f^{(1)}$  – це вільна енергія в однопетлевому наближенні:

$$\beta f^{(1)}(\{\rho_\alpha\}) = \beta f^{(0)}(\{\rho_\alpha\}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + \beta[\rho_\alpha q_\alpha^2] \tilde{v}_c(k)) \quad (3.9)$$

і  $f^{(2)}$  – це вільна енергія у двопетлевому наближенні:

$$\begin{aligned} \beta f^{(2)}(\{\rho_\alpha\}) &= \beta f^{(1)}(\{\rho_\alpha\}) - \frac{\beta^2}{4} [\rho_\alpha q_\alpha^2]^2 \int d\mathbf{r} h_{\text{НС},\rho}(r) \Delta^2(r) \\ &+ \frac{\beta^3}{12} [\rho_\alpha q_\alpha^3]^2 \int d\mathbf{r} \Delta^3(r). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Також було розглянуто різні схеми регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору, зокрема: а) наближення оптимізованих хаотичних фаз, що співпадає з ССН. В цьому випадку потенціал  $v_c(r)$  має вигляд [47]:

$$v_c(r) = \begin{cases} \frac{B}{\sigma} (2 - \frac{Br}{\sigma}), & r < \sigma \\ 1/r, & r \geq \sigma \end{cases},$$

де

$$B = \frac{x^2 + x - x(1 + 2x)^{1/2}}{x^2} \quad x = \kappa\sigma;$$

б) оптимізоване середньопольове (ОСП) наближення, запропоноване в [51] із

$$v_c(r) = \begin{cases} (2\sigma - r)/\sigma^2, & r < \sigma \\ 1/r, & r \geq \sigma \end{cases};$$

в) регуляризацію Вікса-Чандлера-Андерсона (ВЧА) [52]

$$v_c(r) = \begin{cases} 1/\sigma, & r < \sigma \\ 1/r, & r \geq \sigma \end{cases}.$$

У роботі [23] на основі виразів для вільної енергії в одно- та двопетлевому наближеннях (формули (3.9)-(3.10)) здійснено систематичний аналіз залежності критичної температури і критичної густини для РМ від способу регуляризації потенціалу взаємодії всередині твердого кору. Результати для РРМ представлені в таблиці 1. Як

Табл. 1. Результати одно- і двопетлевого наближень для критичної температури  $T_c^*$  і критичної густини  $\rho_c^*$  найпростішої моделі електроліту (однопетлеве наближення  $T_{c,1}^*$  і  $\rho_{c,1}^*$ , двопетлеве наближення  $T_{c,2}^*$  і  $\rho_{c,2}^*$ ) при різних регуляризаціях кулонівського потенціалу всередині твердого кору.

	$T_{c,1}^*$	$\rho_{c,1}^*$	$T_{c,2}^*$	$\rho_{c,2}^*$
ОСП	0.1150	0.01834	0.1133	0.0316
ВЧА	0.08446	0.00880	0.08428	0.0137
ССН	0.07858	0.01449	0.07993	0.01722

видно з таблиці, двопетлеве наближення дає зовсім незначне пониження критичної температури порівняно з однопетлевым наближенням для регуляризацій кулонівського потенціалу всередині твердого кору, що відповідають ОСП і ВЧА. У випадку регуляризації, що відповідає ССН, критична температура в двопетлевому наближенні навіть дещо зростає порівняно з однопетлевым наближенням, що є свідченням незастосовності цієї регуляризації у двопетлевому наближенні. Щодо критичної густини, то її значення є вищим у двопетлевому наближенні, хоча залишається все ж значно меншим від значень, отриманих у комп'ютерному експерименті.

Також в [23] у двопетлевому наближенні отримано критичні параметри газ-рідина для РМ із зарядовою асиметрією. Результати для випадку регуляризації ОСП представлені на Рис. 4 і будуть обговорюватися в розділі 5.

### 3.4. Перехід до іонного кристалу: мезоскопічна польова теорія

В роботах [24, 53] запропоновано ще один варіант теоретико-польового опису РРМ – так звану мезоскопічну теорію. У цій теорії вводяться два флюктуючі поля  $\eta(\mathbf{x}) = \rho^*(\mathbf{x}) - \rho_0^* = \rho_+^*(\mathbf{x}) + \rho_-^*(\mathbf{x}) - \rho_0^*$  і  $\phi(\mathbf{x}) = \rho_+^*(\mathbf{x}) - \rho_-^*(\mathbf{x})$ , де  $\eta(\mathbf{x})$  описує відхилення від найбільш ймовірного значення густини загального числа частинок, а  $\phi(\mathbf{x})$  – відхи-



лення від найбільш ймовірного значення зарядової густини. Зірочкою позначено безрозмірні величини і одиницею об'єму служить  $\sigma^3$ , де  $\sigma$ , як і раніше, є діаметром твердої сфери.  $\phi$  – це густина заряду в одиницях  $e/\sigma^3$ ,  $e$  – елементарний заряд. Система в цілому є електро нейтральною. Тоді поля  $\eta(\mathbf{x})$  і  $\phi(\mathbf{x})$  є термічно збуджені з густиною ймовірності [24, 53, 54]

$$p[\phi, \eta] = \Xi^{-1} \exp(-\beta \Delta \Omega^{MF}[\phi, \eta]), \quad (3.11)$$

де

$$\Xi = \int D\eta \int D\phi e^{-\beta \Delta \Omega^{MF}} \quad (3.12)$$

– це константа нормування, а  $\Delta \Omega^{MF}[\phi, \eta] = \Omega^{MF}[\phi, \rho^*] - \Omega^{MF}[0, \rho_0^*]$ . Припускається, що великий термодинамічний потенціал  $\Omega^{MF}[\phi, \rho^*]$  має мінімум для  $\phi = 0$  і  $\rho^* = \rho_0^*$ . Залежність  $\Omega^{MF}$  апроксимується в теорії [24, 53, 54] за допомогою виразу

$$\Omega^{MF}[\phi, \rho^*] = F_h[\phi, \rho^*] + U[\phi] - \mu \int_{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}), \quad (3.13)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал іона,  $F_h[\phi, \rho^*] = \int_{\mathbf{x}} f_h(\phi(\mathbf{x}), \rho^*(\mathbf{x}))$  – це вільна енергія Гельмгольца системи твердих сфер, що вибирається у наближенні локальної густини:  $f_h(\phi(\mathbf{x}), \rho^*(\mathbf{x})) = f_h(\phi, \rho^*)$ . Електро статична енергія  $U[\phi]$  представляється у вигляді:

$$\beta U[\phi] = \frac{\beta^*}{2} \int_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}(\mathbf{k}) \tilde{V}(k) \tilde{\phi}(-\mathbf{k}), \quad (3.14)$$

де  $\tilde{V}(k)$  – це фур'є-образ кулонівського потенціалу  $v_c(x)$ . Тоді  $\Delta \Omega^{MF}[\phi, \eta]$  у випадку малих полів  $\eta(\mathbf{x})$  і  $\phi(\mathbf{x})$  можна представити як

$$\Delta \Omega^{MF}[\phi, \eta] = \Omega_2[\phi, \eta] + \Omega_{int}[\phi, \eta], \quad (3.15)$$

де гаусова частина великого термодинамічного потенціалу  $\Omega_2[\phi, \eta]$  має вигляд:

$$\beta \Omega_2[\phi, \eta] = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \tilde{\phi}(\mathbf{k}) \tilde{C}_{\phi\phi}^0(k) \tilde{\phi}(-\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \tilde{\eta}(\mathbf{k}) \tilde{C}_{\eta\eta}^0(k) \tilde{\eta}(-\mathbf{k}). \quad (3.16)$$

В (3.16)  $\tilde{C}_{\phi\phi}^0(k) = (\rho_0^*)^{-1} + \beta^* \tilde{V}(k)$  і  $\tilde{C}_{\eta\eta}^0(k) = (\rho_0^*)^{-1} - c_h(\rho_0^*)$  – це прямі кореляційні функції заряд-заоряд і густина-густина в наближенні СП.

Частина термодинамічного потенціалу  $\Omega_{int}$  записується у вигляді ряду

$$\begin{aligned} \Omega_{int}[\phi, \eta] &= \sum_{2m+n>2} \int_{\mathbf{r}_1} \dots \int_{\mathbf{r}_{2m}} \int_{\mathbf{x}_1} \dots \int_{\mathbf{x}_n} \frac{\gamma_{2m,n}}{(2m)!n!} \\ &\times \phi(\mathbf{r}_1) \dots \phi(\mathbf{r}_{2m}) \eta(\mathbf{x}_1) \dots \eta(\mathbf{x}_n), \end{aligned} \quad (3.17)$$

де  $\gamma_{2m,n}$  позначає відповідну похідну від вільної енергії системи твердих сфер  $f_h$  (див. [53]):

$$\gamma_{2m,n} = \beta \left. \frac{\partial^{2m+n} f_h}{\partial \phi^{2m} \partial \rho^{*n}} \right|_{\phi=0, \rho^*=\rho_0}. \quad (3.18)$$

Використовуючи функціональне представлення (3.15)-(3.18), було досліджено фазову і критичну поведінку ґраткових версій RPM (LRPM) в залежності від параметра дискретизації, співвідношення між електростатичними взаємодіями і короткосяжним притяганням, тощо [24, 53–59]. Крім того, в наближенні середнього поля проаналізовано кореляційні функції заряд-заряд і густина-густина іонної моделі з короткосяжними взаємодіями, обговорені критична і фазова поведінка RPM [53, 60]. Недавно в рамках цього підходу почалось дослідження фазової поведінки сильно асиметричних іонних систем [61]. Особливої уваги заслуговують результати, присвячені дослідженню переходу до іонного кристалу в RPM. На цих результатах ми зупинимось більш детально.

Повна фазова діаграма RPM, що включає, поряд з фазовим розшаруванням в однорідні розведену і густу фази з відповідною критичною точкою типу газ-рідина, також фазовий перехід плин-тверде тіло, була вперше передбачена теоретично в [15, 62]. Згодом фазова рівновага рідина-тверде тіло у найпростішій моделі електроліту вивчалася методом функціоналу густини в [63], де було показано, що при низьких температурах найбільш енергетично вигідним є формування структури CsCl, а при високих температурах стійкою стає гранецентрована структура з хаотично розміщеними катіонами та аніонами. Така фазова поведінка була підтверджена пізніше в комп'ютерному експерименті [27–29] (див. Рис. 3). Слід відмітити, що на відміну від кристалів з щільною упаковкою, густина переходу рідина-іонний кристал демонструє значну залежність від температури.

Додатково до фазових переходів, що спостерігалися у комп'ютерному експерименті, в рамках різних теоретичних підходів було знайдено також лінію неперервних фазових переходів ( $\lambda$ -лінію)

[21, 24, 26, 62, 64, 65]. Виняток становить ССН (чи його аналоги), що не передбачає існування  $\lambda$ -лінії [21]. Вздовж  $\lambda$ -лінії кореляційна довжина на заряд-заряд розбігається. У деяких теоріях, що описують ґраткові версії RPM,  $\lambda$ -лінія є відокремлена від фазового переходу першого роду трикритичною точкою [24, 53, 66, 67]. В [62] ця лінія трактувалася як нефізична. Справді, положення  $\lambda$ -лінії на фазовій діаграмі є чутливим до регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору, що може вказувати на тісний зв'язок факту появи  $\lambda$ -лінії із наближеннями, які використовувалися в різних теоріях [51, 65]. З іншого боку, в [64] зроблено припущення, що розбіжна кореляційна довжина може вказувати на кристалізацію, проте не було запропоновано кількісних аргументів, які б підтвердили ці припущення. Тому роль  $\lambda$ -лінії у наближених середньопольових теоріях, як і сам факт її існування у RPM, залишалися донедавна відкритими питаннями.

Поблизу  $\lambda$ -лінії, де  $\tilde{C}_{\phi\phi}^0(k = k^*) \approx 0$ , у функціонал (3.15)-(3.18) стають важливими доданки, що описують флуктуації вищого порядку ніж гаусовий. В результаті, кореляційна функція заряд-заряд, отримана з врахуванням цих доданків, може значно відрізнитися від результатів, знайдених у гаусовому наближенні, а  $\lambda$ -лінія зазнати значного зсуву. Крім того, згідно теорії Ландау-Бразовського [68], якщо на лінії спінодалі фур'є-образ кореляційної функції заряд-заряд  $\tilde{G}(k) = \tilde{C}^{-1}(k) \rightarrow \infty$ , то перехід типу лад-безлад стає флуктуаційно-індукованим фазовим переходом першого роду, хоча наближення СП передбачає неперервний фазовий перехід.

В [69, 70], використовуючи теоретико-польовий формалізм, вивчався вплив флуктуацій зарядової густини на фазову поведінку RPM. Вклади від флуктуацій враховувалися в рамках узагальненої теорії Бразовського [68], яка виявилася успішною при описі фазового переходу та структури м'якої речовини [71, 72]. Важливою спільною рисою м'яких та іонних кристалів є те, що впорядкування у цих системах не є результатом щільного пакування частинок, а спричиняється головно потенціалом взаємодії.

Для того, щоб дослідити вплив флуктуацій на фазовий перехід у зарядо-впорядковану фазу, в [69] розглядався функціонал ВСС, що має вигляд (3.15)-(3.18). Перехід до зарядо-впорядкованої фази є пов'язаний з флуктуаціями зарядової густини, що описуються полями  $\phi(\mathbf{r})$ . Тоді ефективний гамільтоніан в наближенні моделі  $\phi^6(\mathbf{r})$  можна представити у вигляді:

$$\beta\mathcal{H}_{eff}[\phi] = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} \phi(\mathbf{r}) C_{\phi\phi}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') + \frac{\mathcal{A}_4}{4!} \int_{\mathbf{r}} \phi^4(\mathbf{r}) + \frac{\mathcal{A}_6}{6!} \int_{\mathbf{r}} \phi^6(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

В [69] було отримано явний вигляд коефіцієнтів  $\mathcal{A}_4$  і  $\mathcal{A}_6$  у випадку, коли система твердих сфер описується у наближенні Карнагана-Старлінга. Застосовуючи теоретико-польовий аналіз, запропонований Бразовським [68] і самоузгоджене однопетлевого наближення Гартрі [73], узагальнене в [59] на випадок моделі " $\phi^6$ ", в [69] отримано явний вираз для великого термодинамічного потенціалу, що є функцією температури і густини, а також функціоналом профіля зарядової густини у впорядкованій фазі  $\bar{\phi}(\mathbf{r})$ . Для фіксованих значень густини і температури, значення великого термодинамічного потенціалу у впорядкованій фазі визначався з умови мінімуму по відношенню до  $\bar{\phi}(\mathbf{r})$ . Такий підхід дозволив розрахувати великий термодинамічний потенціал неупорядкованої і впорядкованої фаз і отримати температуру фазового переходу першого роду з умови рівності термодинамічних потенціалів обох фаз.

Використовуючи вище описане наближення, було показано [69], що врахування флуктуацій приводить до того, що  $\lambda$ -лінія неперервних фазових переходів зникає, а натомість виникає флуктуаційно-індукований фазовий перехід першого роду до зарядовпорядкованої фази. Область температур і густин при фазовому переході першого роду до зарядо-впорядкованої фази є подібною до області температур і густин при фазовому переході рідина-іонний кристал, що була знайдена раніше в комп'ютерному експерименті [28]. На Рис. 3 показано залежність температури фазового переходу першого роду між рідиною і зарядо-впорядкованою фазою від середньої густини, отриману в наближенні моделі  $\phi^6$ . 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.

### 3.5. Теорія, що використовує метод колективних змінних. Зв'язок з іншими теоріями.

Метод колективних змінних (КЗ) був започаткований у 50-их роках минулого століття [74, 75] і потім здобув свій подальший розвиток у роботах І.Р.Юхновського із співавторами [76, 77] при вивченні фазового переходу 2-го роду. 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 фундаменталь-

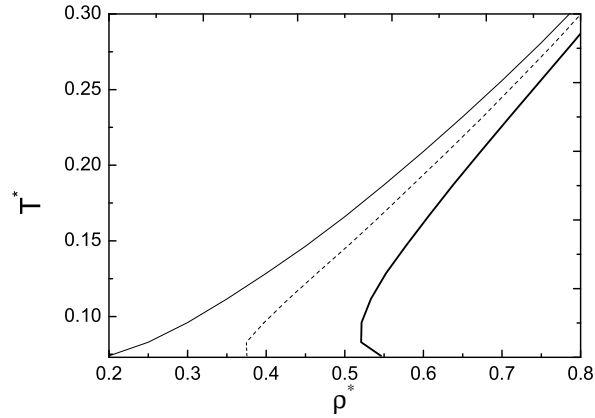


Рис. 4. Температура при фазового першого роду в теорії  $\phi^6$  як функція середньої густини для різних наближень для  $\rho^*$ . Суцільна лінія відповідає густині в наближенні СП, пунктирна і товста лінії отримані, відповідно з врахуванням першої і другої флуктуаційних поправок.

ною в теорії рідин.

В [25], використовуючи ідеї методу КЗ, сформульовано теорію для загального випадку багатокомпонентного іонного плинину. Тут ми обмежимо розгляд частковим випадком двокомпонентної системи, до складу якої входить  $N_1$  частинок сорту 1 і  $N_2$  частинок сорту 2. Іони сорту  $\alpha = 1$  характеризуються діаметром твердої сфери  $\sigma_1$  і електростатичним зарядом  $q_1 = +q_0$ , а частинки сорту  $\alpha = 2$  – діаметром  $\sigma_2$  і мають протилежний заряд  $q_2 = -zq_0$ , де  $z$  – це множник, що характеризує асиметрію в зарядах. Випадок  $z = 1$  відповідає RPM. Припускається, що міжчастинковий потенціал попарної взаємодії має вигляд:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \phi_{\alpha\beta}^{HS}(r) + \phi_{\alpha\beta}^C(r) + \phi_{\alpha\beta}^{SR}(r), \quad (3.20)$$

де  $\phi_{\alpha\beta}^{HS}(r)$  – це потенціал взаємодії між двома адитивними твердими сферами з діаметрами  $\sigma_\alpha$  і  $\sigma_\beta$ , який може розглядатися в рамках формалізму системи відліку (СВ).  $\phi_{\alpha\beta}^C(r)$  – потенціал Кулона:  $\phi_{\alpha\beta}^C(r) = q_\alpha q_\beta / r$ ,  $\phi_{\alpha\beta}^{SR}(r)$  – це потенціал короткосяжної взаємодії. Система містить як негативні, так і позитивні іони, однак при цьому ви-

конується умова електронейтральності,  $\sum_{\alpha=1}^m q_\alpha c_\alpha = 0$ , де  $c_\alpha$  є концентрація іонів сорту  $\alpha$ . Далі ми будемо розглядати випадок, коли діаметри твердих сфер мало відрізняються між собою. Тоді потенціал короткосяжної взаємодії  $\phi_{\alpha\beta}^{SR}(r)$  можна представити у вигляді суми двох доданків:  $\phi_{\alpha\beta}^{SR}(r) = \phi_{\alpha\beta}^R(r) + \phi_{\alpha\beta}^A(r)$ , де  $\phi_{\alpha\beta}^R(r)$  враховує асиметричне м'яке відштовхування. Для  $\phi_{\alpha\beta}^R(r)$  припускається існування фур'є-образу. Потенціал  $\phi_{\alpha\beta}^A(r)$  описує короткосяжне притягання вандерваальсівського типу.

Для цієї моделі в [78] отримано точний вираз для функціонального представлення ВСС

$$\Xi[\nu_\alpha] = \int \mathcal{D}\rho \mathcal{D}Q \mathcal{D}\omega \mathcal{D}\gamma \exp(-\mathcal{H}[\nu_\alpha; \rho, Q, \omega, \gamma]), \quad (3.21)$$

де для дії (ефективного гамільтоніану)  $\mathcal{H}[\nu_\alpha; \rho, Q, \omega, \gamma]$  маємо

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\nu_\alpha; \rho, Q, \omega, \gamma] = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{\Phi}_{NN}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \tilde{\Phi}_{QQ}(k) Q_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}} \\ & + 2\tilde{\Phi}_{NQ}(k) \rho_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}}] - i \sum_{\mathbf{k}} (\omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \gamma_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}}) - \ln \Xi_{HS}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega - iq_\alpha \gamma], \end{aligned} \quad (3.22)$$

а КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  і  $Q_{\mathbf{k}}$  описують, відповідно, флуктуації густини загального числа частинок і густини заряду. Змінні  $\omega_{\mathbf{k}}$  і  $\gamma_{\mathbf{k}}$  є змінними, спряженими до КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  і  $Q_{\mathbf{k}}$ , відповідно. Коефіцієнти  $\tilde{\Phi}_{AB}(k)$  ( $A, B = N, Q$ ) мають вигляд:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{NN}(k) &= \frac{1}{(1+z)^2} \left[ z^2 \tilde{\Phi}_{11}^{SR}(k) + 2z \tilde{\Phi}_{12}^{SR}(k) + \tilde{\Phi}_{22}^{SR}(k) \right], \\ \tilde{\Phi}_{QQ}(k) &= \frac{1}{(1+z)^2} \left[ \tilde{\Phi}_{11}^{SR}(k) - 2\tilde{\Phi}_{12}^{SR}(k) + \tilde{\Phi}_{22}^{SR}(k) \right] + \tilde{\Phi}^C(k), \\ \tilde{\Phi}_{NQ}(k) &= \frac{1}{(1+z)^2} \left[ z \tilde{\Phi}_{11}^{SR}(k) + (1-z) \tilde{\Phi}_{12}^{SR}(k) - \tilde{\Phi}_{22}^{SR}(k) \right], \end{aligned} \quad (3.23)$$

де  $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{X\dots}(k) = \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}_{\alpha\beta}^{X\dots}(k)$ , де  $\tilde{\phi}_{\alpha\beta}^{X\dots}(k)$  – це фур'є-образ відповідного потенціалу взаємодії.

$\Xi_{HS}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega - iq_\alpha \gamma]$  – це ВСС двокомпонентної системи твердих сфер з ренормалізованим хімічним потенціалом

$$\bar{\nu}_\alpha = \nu_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha}^{SR}(k) + \frac{q_\alpha^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}^C(k) \quad (3.24)$$

у присутності локального поля

$$\psi_\alpha(r_i) = -i\omega(r_i) - iq_\alpha\gamma(r_i). \quad (3.25)$$

Двокомпонантна система твердих сфер формує так звану систему відліку (СВ).

Записуючи КЗ як [78]

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{k}} &= \bar{\rho}\delta_{\mathbf{k}} + \delta\rho_{\mathbf{k}}, & Q_{\mathbf{k}} &= \bar{Q}\delta_{\mathbf{k}} + \delta Q_{\mathbf{k}}, \\ \omega_{\mathbf{k}} &= \bar{\omega}\delta_{\mathbf{k}} + \delta\omega_{\mathbf{k}}, & \gamma_{\mathbf{k}} &= \bar{\gamma}\delta_{\mathbf{k}} + \delta\gamma_{\mathbf{k}}, \end{aligned}$$

де величини з рискою – це середньопольові значення відповідних КЗ,  $\ln \Xi_{HS}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega - iq_\alpha\bar{\gamma}]$  можна представити у вигляді кумулянтного розкладу

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{HS}[\dots] &= \sum_{n \geq 0} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{i_n \geq 0} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \mathfrak{M}_n^{(i_n)}(k_1, \dots, k_n) \delta\gamma_{\mathbf{k}_1} \dots \delta\gamma_{\mathbf{k}_{i_n}} \\ &\quad \delta\omega_{\mathbf{k}_{i_n+1}} \dots \delta\omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

В (3.26)  $n$ -тий кумулянт  $\mathfrak{M}_n^{(i_n)}(k_1, \dots, k_n)$  є лінійною комбінацією фур'є-образів парціальних  $n$ -частинкових зв'язаних кореляційних функцій. Після підстановки (3.26) в (3.21) отримується вираз для функціоналу ВСС

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_{MF} \int (d\rho)(dQ)(d\omega)(d\gamma) \exp \left\{ -\frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \tilde{\Phi}_{NN}(k) \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{-\mathbf{k}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2\tilde{\Phi}_{NQ}(k) \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta Q_{-\mathbf{k}} + \tilde{\Phi}_{QQ}(k) \delta Q_{\mathbf{k}} \delta Q_{-\mathbf{k}} - 2i(\delta\omega_{\mathbf{k}} \delta\rho_{\mathbf{k}}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \delta\gamma_{\mathbf{k}} \delta Q_{\mathbf{k}} \right\} + \sum_{n \geq 2} \sum_{i_n \geq 0} \mathcal{H}_n^{(i_n)}(\delta\omega, \delta\gamma) \}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

на основі якого можна розвивати теорію збурень, наприклад петлевої розклад.

Слід відмітити, що обчислення кореляційних функцій СВ є окремою задачею. У випадку системи твердих сфер однакового діаметру, що характеризуються локальним хімічним потенціалом виду  $\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega} - iq_\alpha\bar{\gamma}$  для кумулянтів отримуються такі рекурентні формули

$$\mathfrak{M}_n^{(0)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n) = \tilde{G}_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n), \quad (3.28)$$

$$\mathfrak{M}_n^{(1)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n) = 0, \quad (3.29)$$

$$\mathfrak{M}_n^{(2)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n) = q_\alpha^2 c_\alpha \tilde{G}_{n-1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots), \quad (3.30)$$

$$\mathfrak{M}_n^{(3)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n) = q_\alpha^3 c_\alpha \tilde{G}_{n-2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots), \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_n^{(4)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n) &= 3 [q_\alpha^2 c_\alpha]^2 \tilde{G}_{n-2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots) \\ &+ \left( q_\alpha^4 c_\alpha - 3 [q_\alpha^2 c_\alpha]^2 \right) \tilde{G}_{n-3}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots), \end{aligned} \quad (3.32)$$

де  $\tilde{G}_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n)$  – це фур'є-зображення  $n$ -частинкової зв'язаної кореляційної функції ( $n$ -частинковий структурний фактор) однокомпонентної системи твердих сфер. В (3.28)-(3.32) передбачається сумування за індексами, що повторюються. Як видно з (3.28)-(3.32), зарядова асиметрія проявляється, починаючи з кумулянта  $\mathfrak{M}_3^{(3)}$ . Очевидно, що у випадку зарядово-симетричної моделі ( $z = 1$ ) вирази (3.28)-(3.32) значно спростуються ( $\mathfrak{M}_n^{(3)} \equiv 0$ ).

Встановимо тепер зв'язок теорії, що використовує ідеї методу КЗ, з іншими теоріями, розвинутими для дослідження систем з далекосяжними взаємодіями. Для цього розглянемо РМ із зарядовою асиметрією, яким відповідає таке наближення у функціональному інтегралі (3.21)

$$\tilde{\Phi}_{NN}(k) = 0, \quad \tilde{\Phi}_{NQ}(k) = 0, \quad \tilde{\Phi}_{QQ}(k) = \tilde{\Phi}^C(k). \quad (3.33)$$

Обмежуючись в (3.27) тільки  $n \leq 2$ , отримуємо відомий вираз для вільної енергії в наближенні хаотичних фаз (або в однопетлевому наближенні)

$$\beta f_{RPA} = \beta f_{MF} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + \kappa_D^2 \phi^C(k)), \quad \kappa_D^2 = 4\pi\rho\beta q_0^2 z, \quad (3.34)$$

де  $f_{MF}$  – це вільна енергія в наближенні середнього поля. У випадку точкових зарядів з (3.34) отримується граничний закон ДГ. З іншого боку, використання в (3.34) оптимізованої регуляризації для потенціалу Кулона всередині твердого кору приводить до вільної енергії у ССН (див. р-ня (3.4)).

Розглянемо точне представлення для ВСС (3.21). При умові (3.33) дія в (3.21) не включає прямої взаємодії між модами загальної густини. Інтегрування за  $\delta\rho_{\mathbf{k}}$  і  $\delta\omega_{\mathbf{k}}$  стає тривіальним і приводить, після інтегрування за КЗ  $\delta Q_{\mathbf{k}}$ , до виразу для дії (3.7), отриманого в рамках теорії KSSHE.

Тепер розглянемо двокомпонентну модель іонного плинину, для якої потенціал попарної взаємодії задається рівнянням (3.20) при умові  $\phi_{11}^{SR}(r) = \phi_{22}^{SR}(r) = \phi_{12}^{SR}(r) = \phi^{SR}(r)$  і  $q_1 = |q_2|$  ( $z = 1$ ). Це є найпростіша модель іонного плинину або RPM, доповнена короткосяжною

взаємодією. У цьому випадку з (3.23) отримуємо

$$\tilde{\Phi}_{NN}(k) = \tilde{\Phi}^{SR}(k), \quad \tilde{\Phi}_{NQ}(k) = 0, \quad \tilde{\Phi}_{QQ}(k) = \tilde{\Phi}^C(k). \quad (3.35)$$

В [79] було показано, що здійснення ряду наближень у точному функціональному представленні (3.21) для моделі (3.35) приводить до мезоскопічної теорії, запропонованої Цях і Стеллом, що у випадку RPM ( $\phi^{SR}(r) = 0$ ) співпадає з виразами (3.15)-(3.18).

## 4. Критична поведінка “кулонівських” систем

### 4.1. Критична поведінка RPM: комп’ютерний експеримент

Сучасні дослідження параметрів критичної точки газ-рідина для RPM за допомогою методів комп’ютерного моделювання здійснюються, як правило, в рамках підходу скінченно-мірного скейлінгу. Цей метод базується на припущенні, що модель, яка розглядається, належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга [34, 36, 37, 40, 44].

В [38] запропоновано аналіз скінченно-мірного скейлінгу без використання припущення про ізінгівський характер критичної поведінки, так званий “неупереджений” скінченно-мірний скейлінг. Тут отримано такі оцінки для коефіцієнта універсального моменту Біндера  $Q^* \simeq 0.63 \pm 0.01$  і критичного показника кореляційної довжини  $\nu \simeq 0.66 \pm 0.03$  для плинну твердих сфер, що взаємодіють з потенціалом прямокутної ями. Ці значення добре узгоджуються із відповідними значеннями для тривимірної моделі Ізинга ( $Q^* \simeq 0.623$ ,  $\nu \simeq 0.63$ ). В роботі [43] методом МК у великому канонічному ансамблі досліджувалась ґраткова версія RPM (LRPM) з використанням екстраполяційного методу “неупередженого” скінченно-мірного скейлінгу. Автори показали, що LRPM з параметром дискретизації  $\xi = 5$  демонструє критичну точку газ-рідина при  $T_c^* = 0.05069 \pm 0.00002$ ,  $\rho_c^* = 0.079 \pm 0.0025$ . Розраховані ефективна сприйнятливність і кореляційні показники, а також інші універсальні характеристики однозначно вказують на критичну поведінку тривимірної моделі Ізинга.

У роботі [44] обчислено ізохорну питому теплоємність  $C_V$ , але отримані результати відрізнялись від тих, які можна було б очікувати для систем з ізінгівською критичною поведінкою. Нагадаємо, що при наближенні до критичної точки ізінгівського типу,  $C_V$  має розбігатися як  $|T - T_c|^{-\alpha}$  з  $\alpha = 0.11$ . У комп’ютерному експерименті, де розмір системи є скінченним, теплоємність  $C_V$  має звичайно максимум, який зсувається, зростає за висотою і вужчає з ростом

розміру системи. В дослідженнях [44] виявлено лише зсув і слабке звуження піку.

У [39] для LRPM, використовуючи флуктуаційну формулу і метод МК у великому канонічному ансамблі з  $\xi = 5$ , обчислювалась теплоємність  $C_V$ . Отримані результати також вказують на критичну поведінку ізінгівського типу. Фактично, вздовж критичної ізохори (точніше в її близькому околі,  $\rho^* = 0.068$ )  $C_V$  демонструє  $N$ -залежні максимуми відразу нижче  $T_c$ . Ці спостереження значно відрізняються від результатів, отриманих раніше методом МК в канонічному ансамблі [80, 81], а також результатів, нещодавно опублікованих у [44]. В роботі [81] також розраховувалась теплоємність  $C_V$ , використовуючи Паде-апроксиманту для вільної енергії, але вздовж критичної ізохори жодного піку не було отримано.

Для того, щоб внести ясність в ці суперечливі результати, Дауб, Кемп і Пейті здійснили детальний аналіз питомої теплоємності при постійному об’ємі для найпростіших моделей електроліту: неперервної (RPM) і ґраткової (LRPM) моделей, застосовуючи метод МК як для канонічного (NVT-МС), так і великого канонічного ансамблю (GCMC) [82]. В результаті систематичного дослідження зроблено такі висновки: системи RPM і LRPM мають ідентичну поведінку в межах того ж самого ансамблю і це пояснює чому результати для  $C_V$ , отримані в [80] і [39], так сильно відрізняються між собою; обчислення  $C_V$  для малих систем, як в рамках GCMC так і NVT-МС, не можуть бути надійною базою для твердого висновку стосовно критичної поведінки.

Результати, отримані в рамках методу МК [83] з “неупередженим” скінченно-мірним скейлінгом у ВКА на ґратках з різним ступенем дискретизації  $\zeta = 5 \div 20$  ( $\zeta = \sigma/a_0$ , де  $a_0$  – постійна ґратки) засвідчують, що критична поведінка RPM належить до класу універсальності 3D моделі Ізинга. Тут також були розраховані параметри критичної точки:  $T_c^* \simeq 0.04933$ ,  $\rho_c^* \simeq 0.075$ .

### 4.2. Теоретичні дослідження критичної поведінки RPM

**Температура Гінзбурга.** Критична поведінка RPM вивчалася також теоретичними методами, зокрема, використовуючи критерій, який базується на трьох коефіцієнтах у розкладі Ландау для вільної енергії неоднорідної системи. Цей критерій відомий в літературі як критерій Леванюка-Гінзбурга [84, 85], або просто як критерій Гінзбурга. Вважається, що критерій Гінзбурга дає розумну оцінку для області температур, у якій має місце кросовер. Щоб визначити тем-

пературу Гінзбурга, потрібно оцінити коефіцієнт [86]

$$E_{LG} = \frac{|\int_V d^d \mathbf{r} G(r)|}{\int_V d^d \mathbf{r} [m(r)]^2},$$

де  $V = [\xi(T)]^d$  – це кореляційний об'єм і  $G(r)$  – парна зв'язана кореляційна функція густина-густина. Теорія Ландау є застосовною, якщо  $E_{LG}$  є малим. З умови  $E_{LG} \ll 1$  можна отримати оцінку для температури Гінзбурга в термінах коефіцієнтів розкладу Ландау, а саме [87, 88]:

$$t_G \gg \frac{9u_4^2}{8\pi^2 c_2} \left( \frac{\sigma}{b_2} \right)^6, \quad (4.1)$$

де  $\sigma$  – діаметр твердої сфери. При температурі Гінзбурга нерівність (4.1) стає рівністю і  $t_G$  визначає нижню границю температурної області, у якій (на критичній ізохорі) є застосовною теорія Ландау. Числовий множник у (4.1) є, до певної міри, довільним і в літературі були використані різні його значення (див. [89, 90]).

Спроби обчислити температуру Гінзбурга  $t_G$  для найпростішої моделі електроліту були зроблені в роботах [87, 88, 90, 91]. В [87] критерій Гінзбурга досліджувався, використовуючи узагальнене середньосферичне наближення (УССН). Коефіцієнт біля квадрату градієнта був обчислений з формули

$$b_2^2 = \frac{\rho}{6} \int dr r^2 c(r),$$

де  $c(r) = c_s(r) \equiv (c_{++}(r) + c_{+-}(r))/2$  – це пряма кореляційна функція в критичній точці. При цьому для температури Гінзбурга RPM отримано значення, що є типовими для звичайного плинину. Зокрема, тут проведено порівняння з результатами розрахунків для моделі твердих сфер, що взаємодіють через потенціал прямокутної ями (модель ТСПЯ) з  $\lambda = 1.5$ , де  $\lambda$  – ширина ями.

Аналогічні дослідження проводились також Фішером і Лі [88]. При цьому RPM розглядалася в рамках узагальненої теорії ДГ [20], а для обчислення величини  $b_2$  автори розвинули теорію ДГ на випадок просторово-неоднорідної системи. Для випадку чистої теорії ДГ (без врахування іонного спарення, див. Ф-ли (3.1)) отримано такі значення для коефіцієнтів ефективного гамільтоніану ([88]):

$$c_2 = 1/64\pi, \quad u_4 = 1/3072\pi, \quad b_2^2/a^2 = \left( 1 + \frac{20}{3} \ln 2 - 6 \ln \frac{7}{3} \right) / 64\pi.$$

Також були розраховані коефіцієнти розкладу Ландау для RPM з врахуванням іонного спарювання в рамках теорії ДГБ, а також з врахуванням взаємодії диполь-іон (ДГБ+ДІ). В результаті, виявилось, що температура Гінзбурга лежить в інтервалі від  $10^{0.3}$  до  $10^{1.4}$  і є значно більшою ніж для звичайного плинину, що моделювався системою ТСПЯ. Результати цих досліджень представлені у таблиці 2.

Табл. 2. Температура Гінзбурга  $t_G$  і критичні параметри для моделі ТСПЯ (в наближенні хаотичних фаз) і для RPM у наближеннях УССН, ДГ, ДГБ, ДГБ+ДІ (пояснення аббревіатур дається в тексті).

Теорія	$T_c^*$	$\rho_c^*$	$t_G$
ТСПЯ	1.2667	0.2457	1.57
УССН	0.07858	0.01448	1.08
ДГ	0.0625	0.004974	12.90
ДГБ	0.0625	0.0451	12.9
ДГБ+ДІ	0.0574	0.0277	5.3

На відміну від цих результатів, Шроер і Вейс [90] в рамках підходу, який базується на теорії ван дер Ваальса для визначення поверхневого натягу, знайшли температуру Гінзбурга для RPM, що є на два порядки по величині меншою за температуру Гінзбурга для звичайного плинину. З іншого боку, застосування розширеної теорії ван дер Ваальса, основною відмінністю якої є включення до розгляду залежності парної функції розподілу від густини [91], привело до результатів для температури Гінзбурга, що узгоджуються з результатами Фішера і Лі.

В усіх описаних вище теоріях, на відміну від неіонних і неполярних плиннів, результати є дуже чутливими до наближень, що використовуються при розрахунках коефіцієнта  $b_2$ . Це пов'язано з тим, що у випадку неіонних систем доданок  $\phi(r) = \phi_{++}(r) + \phi_{--}(r) + 2\phi_{+-}(r)$  є домінуючим, а в РМ іонних систем він зникає [14].

Підсумовуючи, можна стверджувати, що в рамках вищезгаданих теорій не вдалося пояснити кросоверну поведінку іонних плиннів, яка спостерігається на експерименті. Пояснення цьому можна шукати як у наближеннях, що використовувались у цих теоріях, так і, очевидно, спрощеністю самої моделі, що вивчалася.

**Ефективний гамільтоніан RPM в околі критичної точки газ-рідина.** Згідно принципу універсальності критичної точки, різні системи, що описуються ефективним гамільтоніаном однакової симетрії, демонструють однакоvu критичну поведінку. Тому знання ефективного гамільтоніану є важливим для розуміння критичної поведінки системи.

В [92] у рамках теорії, що використовує метод КЗ, вперше було отримано ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона для RPM, записаний в просторі КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$ , що пов'язані з параметром порядку

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{GLW} = & a_1 \rho_0 - \frac{1}{2! \langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} a_2 \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \\ & + \frac{1}{3! \langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} a_3 \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} \\ & + \frac{1}{4! \langle N \rangle^4} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} a_4 \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Всі коефіцієнти гамільтоніану (4.2) складаються з двох частин: частини, яка залежить виключно від характеристик СВ через  $n$ -частинкові структурні фактори СВ у довгохвильовій границі (див. р-ня (3.28)-(3.32) при  $\mathfrak{M}_n^{(3)} \equiv 0$ ), і частини змішаного типу, що має вигляд ряду за структурними факторами заряд-заряд і виникає внаслідок інтегрування за КЗ  $Q_{\mathbf{k}}$ . Зокрема, для коефіцієнту при другій степені КЗ отримується вираз:

$$\begin{aligned} a_2(k) &= \bar{a}_{2,0} + \frac{1}{2} k^2 a_{2,2} + \dots \\ a_{2,2} &= \frac{1}{2 \langle N \rangle} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{G}(q) \frac{\partial^2 \tilde{G}(q)}{\partial q^2} + \dots \end{aligned} \quad (4.3)$$

де  $\tilde{G}(q)$  – це структурний фактор заряд-заряд, визначений в гаусовому наближенні. Як видно з (4.3), врахування зарядових кореляцій приводить до появи додаткового вкладу  $a_{2,2}$  у коефіцієнт  $a_2(k)$ , який описує ефективне притягання короткосяжного характеру. В результаті, отриманий гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона набирає вигляду, що є типовим для класу моделей типу тривимірної моделі Ізинга в зовнішньому магнітному полі. На цій основі в [92] зроблено висновок, що критична поведінка моделі біля критичної точки газ-рідина належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга.

### 4.3. Кореляції заряд-заряд в моделях іонного плинну

Одне з важливих питань, що стосується критичної поведінки іонних плиннів, є поведінка двочастинкової зв'язаної кореляційної функції заряд-заряд  $G_{QQ}(r)$  поблизу критичної точки газ-рідина, де флуктуації густини розбігаються, а поведінка фур'є-образу (зв'язаної) кореляційної функції густини-густина  $G_{NN}(r)$  має типові особливості [89]

$$\tilde{G}_{NN}(k=0; T, \rho_c) \sim \tau^{-\gamma}, \quad \tilde{G}_{NN}(k; T_c, \rho_c) \sim \frac{1}{k^{2-\eta}}. \quad (4.4)$$

Пошуку відповіді на це питання, яке, у свою чергу, тісно пов'язане з питанням про виконання правил Стіллінжера Ловетта (СЛ) [15] у критичній точці газ-рідина, було присвячено цілу низку робіт [21, 93–95]. Зокрема, у роботі [94] вивчався клас моделей, що мають точний розв'язок, а саме: симетрична і несиметрична версії однаково зарядженої іонної ґраткової моделі. Було показано, що в першому випадку двочастинкові кореляції заряд-заряд залишаються короткосяжними і обидва правила СЛ задовільняються як далеко від критичної точки, так і в самій критичній точці. Для випадку несиметричної моделі отримано, що друге правило СЛ не виконується у критичній точці.

Для того, щоб відповісти на питання, якою є поведінка кореляційної функції заряд-заряд в критичній точці, в [95] досліджувалася неперервна асиметрична (у розмірах та зарядах) модель іонного плинну з потенціалом взаємодії (3.20) Тут у наближенні хаотичних фаз отримано такий вираз для  $G_{QQ}(r)$  на критичній ізохорі

$$\tilde{G}_{QQ}(k) = \frac{k^2}{4\pi\beta q_0^2} \left( 1 - \frac{k^2}{\bar{\kappa}_D^2} \right) + \frac{(\tilde{\Phi}_{NQ}(0))^2 k^4}{16\pi^2 q_0^4} \frac{1}{a(k^2 + \xi^{-2})} + \mathcal{O}(k^6), \quad (4.5)$$

де  $\xi$  – це кореляційна довжина густини-густина,  $\bar{\kappa}_D^2$  – квадрат оберненого ефективного радіуса Дебая,  $\bar{\kappa}_D^2 = \kappa_D^2 / (1 + \beta \tilde{\Phi}_{QQ}(0) \rho z)$  і  $a$  – величина, залежна від параметрів моделі, критичної густини і критичної температури. Рівняння (4.5) справджується як далеко так і поблизу критичної точки при малих  $k$ .

Поза критичною точкою ( $T > T_c, \rho = \rho_c$ ) з рівняння (4.5) отримується

$$\tilde{G}_{QQ}(k) \sim k^2 / 4\pi\beta q_0^2,$$

а це означає, що обидва правила СЛ задовільняються. Цей результат узгоджується з результатами, отриманими в [96] в наближенні хаотичних фаз.

У загальному випадку в критичній точці ( $T = T_c, \rho = \rho_c$ ),  $\xi^{-1} = 0$  і  $\tilde{G}_{QQ}(k)$  приймає вигляд

$$\tilde{G}_{QQ}(k) = k^2 \left( \frac{1}{4\pi\beta q_0^2} + \frac{(\tilde{\Phi}_{NQ}(0))^2}{16\pi^2 q_0^4} \frac{1}{a} \right) + \mathcal{O}(k^4). \quad (4.6)$$

Як видно з (4.6), у випадку симетричної моделі ( $\tilde{\Phi}_{NQ} = 0$ ) обидва правила СЛ задовільнюються. Проте, у загальному випадку асиметричного іонного плин ( $\tilde{\Phi}_{NQ} \neq 0$ ) друге правило СЛ порушується, що підтверджується результатами інших авторів.

Є очевидним, що вивчення поведінки кореляційної функції заряд-заряд у критичній точці вимагає врахування флуктуаційних поправок вищого порядку ніж гаусовий, що, в свою чергу, передбачає вихід за межі наближення хаотичних фаз. В [95] було проведено феноменологічне узагальнення рівняння (4.5) на основі врахування законів скейлінгу. Це привело до такого вигляду для  $\tilde{G}_{QQ}(k)$

$$\tilde{G}_{QQ}(k) = \frac{k^2}{4\pi\beta q^2} + \mathcal{O}(k^{2+\eta}), \quad (4.7)$$

де  $\eta$  – це малий критичний індекс. Рівняння (4.5) дозволило авторам зробити передбачення, що друге правило СЛ буде виконуватися для асиметричних моделей і в критичній точці, якщо належним чином врахувати флуктуації.

#### 4.4. Кросоверна поведінка моделі іонного плин з короткосяжними взаємодіями

Хоча, як можна судити з експериментальних спостережень [11, 14], фазові діаграми газ-рідина і рідина-рідина частини електролітів (зокрема, 1:1 електролітів, що належать до “кулонівських” систем) можуть бути приведені до вигляду фазової діаграми найпростішої моделі іонного плин, є очевидним, що її застосовність до опису реальних іонних плин є сильно обмеженою. Для того, щоб наблизити цю модель до реальних систем, необхідно враховувати ефекти асиметрії у розмірах та зарядах компонентів, а також короткосяжні взаємодії. Експериментальні результати показують, що для “кулонівських” систем типовою є набагато вужча область кросоверного режиму порівняно з неіонними системами [13]. Зокрема, для системи Na – NH<sub>3</sub> [5] (див. також [7, 97, 98]) виявлено дуже вузьку область температур, у якій спостерігається кросовер. Аналіз експериментальних даних для різних іонних розчинів підтвердив, що

такі системи у своїй більшості демонструють кросовер (чи принаймні тенденцію до кросоверу) від ізингоподібної поведінки асимптотично близько біля критичної точки до середньопольової поведінки, що спостерігається з ростом відстані від критичної точки [8].

Якщо розглядати реальний іонний плин у контексті його критичної поведінки, то цікавим є дослідити гру короткосяжних і далекосяжних взаємодій. Зокрема, питання, яке тут природньо виникає, стосується впливу співвідношення між короткосяжною (вандербальсьською) і далекосяжною (кулонівською) взаємодіями на таку неуніверсальну характеристику як розмір критичної області. Експериментально це питання вивчалось в роботах Вейнгартнера, Шроера та інших [11], де було здійснено системне дослідження іонної рідини, а саме іонної системи тетра-*n*-бутил амоній пікрат (Bu<sub>4</sub>NPic), розчинником для якої служили спирти (10 спиртів) із діелектричними постійними, що змінювались від 3.6 (1-тетрадеканол) до 16.8 (2-пропанол). При цьому для спирту з найнижчим значенням діелектричної сталості спостерігалася “кулонівська” межа для критичних параметрів. Водночас, коли діелектрична постійна розчинника зростала, було відмічено неперервну тенденцію від “кулонівського” механізму фазового розділення до “некулонівського”. Крім того, виявлено, що у випадку розчинів Bu<sub>4</sub>NPic в 1-алканолах, температура верхніх критичних точок розчинення лінійно зростає зі зменшенням діелектричної постійної розчинника (ростом довжини ланцюга алканола). Експериментальні дані для критичних точок і діелектричних постійних для розчинів Bu<sub>4</sub>NPic в 1-алканолах є представлені в таблиці 3.

Табл. 3. Експериментальні параметри критичних точок (критична температура  $T_c$ , критична масова доля  $w_c$ ) і відповідні діелектричні постійні  $\epsilon$  для розчинів Bu<sub>4</sub>NPic в 1-алканолах [11].

Розчинник	$\epsilon(T_c)$	$T_c/K$	$w_c$
1-oktanol	9.5	298.55	0.336
1-nonanol	7.9	308.64	0.325
1-decanol	6.4	318.29	0.3152
1-undecanol	5.4	326.98	0.303
1-dodecanol	4.7	335.91	0.2951
1-tridecanol	4.3	342.35	0.284
1-tetradecanol	3.6	351.09	0.2721



Вперше питання кросоверу в іонних плинах з короткосяжною і далекосяжною взаємодіями досліджувалося теоретично в роботі Мореїра, Тело да Гама і Фішера в 1999 році [99]. Автори використали ґраткову модель плинину, що демонструє критичну поведінку типу Ізинга. Додатково в цій моделі враховувалася симетрична електростатична взаємодія. Автори розраховували ефективний гамільтоніан моделі поблизу критичної точки та використали критерій Гінзбурга для вивчення кросоверу між середньопольовою і ізинґоподібною поведінкою. Температуру Гінзбурга було обчислено для різних значень параметра іонності, що визначає силу кулонівської взаємодії по відношенню до короткосяжної. Отримані результати продемонстрували слабу залежність температури Гінзбурга від іонності, що знову ж таки погано узгоджується з експериментом.

В [100] також було досліджено температуру Гінзбурга в залежності від відношення інтенсивностей коротко- і далекосяжних взаємодій. Проте, у цьому випадку іонний плин моделювався неперервною зарядово-асиметричною системою. Без кулонівської взаємодії у такій моделі існує критична точка газ-рідина, що належить до класу універсальності моделі Ізинга. Тут було отримано явний вираз для ефективного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона всієї моделі в околі критичної точки газ-рідина. Коефіцієнти цього гамільтоніану, подібно до того як в [99], мають вигляд розкладів за степенями іонності. На основі отриманих виразів було обчислено температуру Гінзбурга в залежності від параметра іонності для моделі заряджених твердих сфер однакового діаметру, що взаємодіють через потенціал прямокутної ями з шириною  $\lambda$ . Для того, щоб дослідити вплив конкуренції коротко- і далекосяжних сил, крім іонності, змінювався ще й параметр  $\lambda$ .

Порівняння отриманих у роботі 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 таблиці 4. Системи (а)-(с) відповідають однаковим іонним сортам  $\text{Cu}_4\text{NPic}$  з розчинниками, що відрізняються діелектричними сталими. Як видно, отримані в [100] числові оцінки для температури Гінзбурга демонструють добре якісне і задовільне кількісне співпадіння з експериментальними даними для розчину солі  $\text{Cu}_4\text{NPic}$  в  $n$ -алканах, що підтверджує експериментальні спостереження про суттєвий вплив конкуренції сольвофобних і кулонівських взаємодій на температурну область кросоверного режиму. Зокрема, це вказує на те, що зростання іонності, яке може бути пов'язане зі зменшенням

Табл. 4. Експериментально отримана температура кросоверу  $t_x$  для низки іонних систем (взята з роботи [99]): (а) тетра- $n$ -бутиламоній пікрат ( $\text{Cu}_4\text{NPic}$ ) в 1- тридеканолі; (b)  $\text{Cu}_4\text{NPic}$  в 1-додеканолі; (c)  $\text{Cu}_4\text{NPic}$  в 75% 1-додеканол плюс 25% 1,4-бутандіол; (d)  $\text{Na}$  в  $\text{NH}_3$ ; (e) тетра- $n$ -пентиламоній бромід у воді і редукована температура Гінзбурга, обчислена теоретично в роботі [99] ( $t_G^\dagger$ ) і в роботі [100] ( $t_G^\diamond$ ).

Система	Іонність, $\mathcal{I}$	$t_x$	$t_G^\dagger$	$t_G^\diamond$
незаряд.плин	0	$\mathcal{O}(\mathcal{I})$	1	$\sim 0.09$
(a)	17.9	$\sim 10^{-3}$	$\sim 0.712$	$2.7 \times 10^{-3}$
(b)	16.8	$\sim 0.9 \times 10^{-2}$	$\sim 0.717$	$0.38 \times 10^{-2}$
(c)	8.9	$\sim 3 \times 10^{-2}$	$\sim 0.777$	$2.5 \times 10^{-2}$
(d)	6.97	$\sim 0.6 \times 10^{-2}$	$\sim 0.807$	$3.7 \times 10^{-2}$
(e)	$\sim 1.4$	$\mathcal{O}(\mathcal{I})$	1	$\sim 0.09$

діелектричної сталої, приводить до зменшення області кросоверу.

## 5. Фазова поведінка асиметричних моделей іонного плинину: примітивні моделі із зарядовою асиметрією

Останнім часом особлива увага приділяється вивченню впливу зарядової асиметрії на критичну точку газ-рідина. При цьому іонний плин представляється РМ із зарядовою асиметрією, для якої потенціал взаємодії має вигляд (3.20), (3.23) при умові (3.33). Для критичної температури і критичної густини використовуються такі безрозмірні величини:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad \varepsilon = \frac{zq^2}{D\sigma}, \quad \rho^* = \rho\sigma^3. \quad (5.1)$$

Моделювання методом МК, здійснене для РМ із зарядовою асиметрією, показало, що ця модель має критичну точку газ-рідина і критична температура моделі знижується з ростом множника зарядової асиметрії  $z$ , а критична густина різко росте, коли  $z$  збільшується [101].

Щодо теорії, то на жаль, результати, отримані в рамках звичайної теорії ДГ і ССН для безрозмірних критичних параметрів, заданих в (5.1), не залежать від  $z$ . Результати, отримані в рамках інших теоретичних підходів, є наступними. Так, симетрична теорія Пуассона-

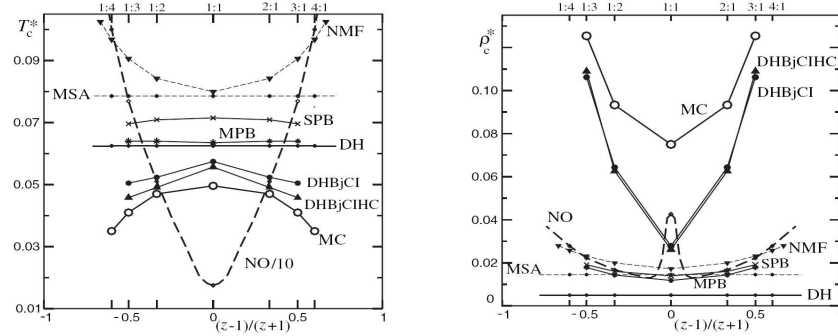


Рис. 5. Безрозмірні критичні температури (зліва) і густини (справа) для зарядово-асиметричної  $1:z$  примітивної моделі: метод МК (MC) [105–107]; теорія Дебая-Гюккеля (DH); теоретико-польові підходи [104] (з множителем  $1/10$ ) і ОСП (NMF) [23]; ССН (MSA) [47]; симетрична (SPB) і модифікована (MPB) теорії Пуассона-Больцмана [102, 103]; теорія ДГБ-КІ-ТК з врахуванням твердого кору (DHBjCI-CNC) і без нього (DHBjCI) [108].

Больцмана [102] передбачає правильний хід для обох критичної температури і критичної густини, проте характер зміни цих величин не узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання. Крім того, модифіковане наближення Пуассона-Больцмана [103], яке можна вважати наступним кроком теорії, що мало б давати надійніші результати, приводить до неправильної поведінки критичної температури, демонструючи її незначне підвищення зі збільшенням  $z$ . Ця модель вивчалась також в рамках теоретико-польових підходів, теорії KSSHE [23] і теорії, запропонованої Нетцом і Орландом [104]. Проте, результати отримані тут є такими, що суперечить результатам, отриманим методом МК [101]. Зокрема, критична температура, обчислена в роботі [23] на основі вільної енергії у двопетлевому наближенні, зростає з ростом  $z$ , а критична густина має поведінку, яка узгоджується з результатами МК. У роботі Нетца і Орланда [104] теоретико-польовий аналіз застосовувався до системи точкових заряджених частинок, а ефект твердого кору розглядався опосередковано шляхом обрізання верхньої границі в інтегралах за хвильовим вектором. Окрім того, теорія збурень будувалася виключно на флуктуаціях густини заряду.

З іншого боку, в [101] був розвинутий підхід (теорія ДГБ-КІ), що є узагальненням на випадок  $z \neq 1$  теорії ДГБ-ДІ, запропонованої

раніше для RPM. Припускаючи існування в системі заряджених і нейтральних кластерів (димерів, тримерів і тетрамерів в залежності від величини  $z$ ), а також враховуючи взаємодію кластер-іон (КІ), автори отримали залежності критичної температури і критичної густини від  $z$  для  $z = 2$  і  $z = 3$ , які якісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання. Слід відмітити, що ця теорія, як і у випадку RPM, є дуже чутливою до наближень, що використовуються для опису твердого кору. Зокрема, включення у розгляд вільної енергії системи твердих сфер у наближенні вільного об'єму (теорія ДГБ-КІ із врахуванням твердого кору – теорія (ДГБ-КІ-ТК)) погіршує кількісні результати для критичної густини. На рисунках 5, взятих зі статті [101], є підсумовані результати для залежності критичної температури і критичної густини від  $z$ , отримані в рамках теорій, згаданих вище, і в комп'ютерному експерименті.

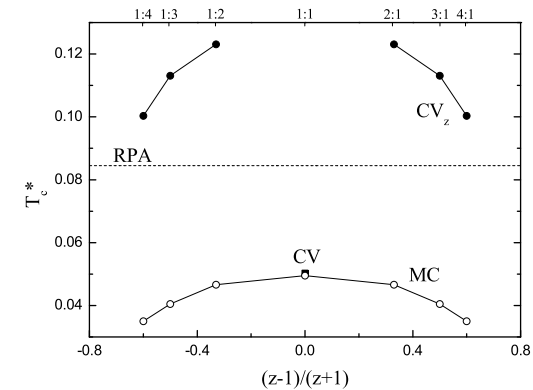


Рис. 6. Залежність критичної температури від величини параметра зарядової асиметрії  $z$  для SPM. Чорними кружечками позначені результати, розраховані на основі ізотерм хімічних потенціалів (5.3). Білі кружечки позначають результати, отримані методом МК ( $z = 1$  [40],  $z = 2-3$  [109],  $z = 4$  [105]). Чорний квадрат – це результат для  $z = 1$ , отриманий в рамках методу КЗ [110].

Інший підхід [78], який дозволив отримати якісне узгодження з результатами комп'ютерного моделювання, використовує метод колективних змінних (див ф-ли (3.20)-(3.32)). Він ґрунтується на більш точному визначенні хімічного потенціалу, спряженого до загальної

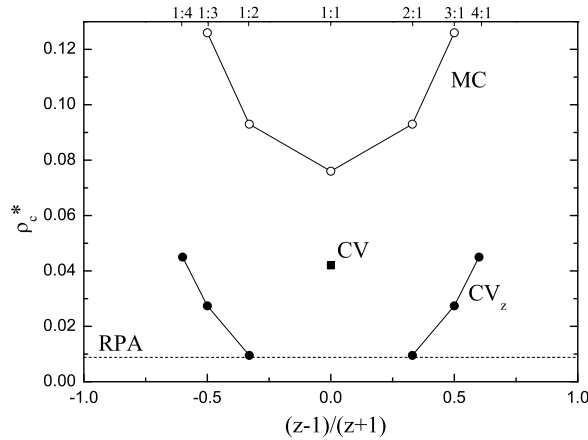


Рис. 7. Залежність критичної густини від величини параметра зарядової асиметрії  $z$  для РМ. Чорними кружечками позначені результати, розраховані на основі ізотерм хімічних потенціалів (5.3). Білі кружечки позначають результати, отримані методом МК ( $z = 1$  [40],  $z = 2 - 3$  [109]). Чорний квадрат – результат розрахунків для  $z = 1$ , отриманий в рамках методу КЗ [110].

густини в системі, яка є сильно флуктуючою величиною в околі критичної точки газ-рідина. Розглядаючи примітивну модель із зарядовою асиметрією, взаємодія в якій описується потенціалом (3.20) при умові (3.33), автори здійснили перехід в (3.27) від сортових хімічних потенціалів  $\nu_\alpha$  до їх лінійних комбінацій, а саме:

$$\nu_N = \frac{1}{1+z} (z\nu_1 + \nu_2), \quad \nu_Q = \frac{1}{q_0(1+z)} (\nu_1 - \nu_2), \quad (5.2)$$

де нові хімічні потенціали  $\nu_N$  і  $\nu_Q$  є спряженими, відповідно, до загальної густини і зарядової густини системи. В [78] на основі виразу для ВСС в гаусовому наближенні запропонована самоузгоджена процедура знаходження розв'язку рівнянь для хімічних потенціалів. В результаті, у найнижчому наближенні, в якому проявляється зарядова асиметрія, отримано такий вираз для хімічного потенціалу  $\nu_N$

$$\nu_N = \nu_N^0 - \frac{1}{\mathfrak{m}_2^{(0)}} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(\mathbf{k}) \mathfrak{m}_3^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(\mathbf{k}) \mathfrak{m}_4^{(3)} \Delta \nu_Q \right],$$

$$+ \frac{1}{2} \mathfrak{m}_3^{(2)} \Delta \nu_Q^2 + \frac{1}{3!} \mathfrak{m}_4^{(3)} \Delta \nu_Q^3 \Big], \quad (5.3)$$

де  $\nu_N^0$  – це середньопольове значення хімічного потенціалу  $\nu_N$ ,

$$\Delta \nu_Q = - \frac{\mathfrak{m}_3^{(3)}}{2\mathfrak{m}_2^{(2)}} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(\mathbf{k}), \quad (5.4)$$

і  $\tilde{g}(\mathbf{k})$  – фур'є-образ екранованого потенціалу. В (5.3) ефект непрямої кореляції між флуктуаціями густини враховано через зарядову підсистему, про що свідчить присутність кумулянтів вищого порядку ніж другий. Використовуючи (5.3)-(5.4), було розраховано параметри критичної точки газ-рідина для декількох значень параметра  $z$ , а саме  $z = 2, 3, 4$ . При цьому для потенціалу Кулона всередині твердого кору використовувалася регуляризація ВЧА. Результати представлено на рисунках 6 і 7.

В результаті, авторам вдалося, без використання додаткових припущень, зокрема про існування в системі асоціатів (кластерів), отримати 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. Рис. 5 і 6). Використання вище описаної схеми розрахунку хімічного потенціалу для знаходження критичних параметрів РМ (випадок  $z = 1$ ) дозволило отримати значення  $T_c^* = 0.050294$ , і  $\rho_c^* = 0.0420$  [110], які на даний час найкраще кількісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання.

## 6. Висновки

Акцентуючи основну увагу на теоретичних дослідженнях проблеми фазової і критичної поведінки в іонних плинах, ми водночас намагалися окреслити загальну картину в цій ділянці фізики, представляючи також основні експериментальні результати, які стали сильним поштовхом для розвитку як теорії, так і методів комп'ютерного моделювання. Слід відмітити, що, починаючи з 1993 року, в англійській науковій літературі появились огляди експериментальних і теоретичних робіт, які висвітлювали, в тій чи іншій мірі, біжучий стан досліджень даної проблеми (див. [3, 14, 18, 21, 111]). Тому, як правило, ми уникали надмірної деталізації, зокрема, методів дослідження, що розвивалися в 90-х роках минулого століття, фокусуючи свою увагу

значною мірою на недавніх досягненнях теорії і комп'ютерного експерименту. Очевидно, що в такому стислому огляді не можливо було охопити результати всіх робіт по даній проблемі. Зокрема, сюди не ввійшли більшість теоретичних результатів, що стосуються ґраткових версій примітивних моделей іонних систем, зокрема LRPM. Як відомо, фазова поведінка LRPM і RPM відрізняються якісно. З іншого боку, дослідження, про які тут іде мова, далі продовжуються, а отже ситуація в цій ділянці науки динамічно змінюється.

Підсумовуючи, слід відмітити, що незважаючи на успіхи, досягнуті теорією впродовж останніх десятиліть в розумінні природи фазової поведінки і критичності в іонних плинах, ціла низка проблем все ще потребує подальшого вивчення. Зокрема, це стосується навіть такої, здавалося б на перший погляд, простотої моделі як RPM, яка на практиці виявилася достатньо складною як для теорії, так і для комп'ютерного експерименту. З одного боку, тут існує група теорій середньополового типу, що використовують ідею асоціації. В рамках цих теорій, розглядаючи різні наближення, що дозволяють змінювати параметр, який визначає силу асоціації, можна добитися непоганого узгодження з комп'ютерним експериментом, як це було зроблено, наприклад в [50]. З іншого боку, останнім часом було розвинуто теоретичні підходи, які використовують функціональні методи і дозволяють з перших принципів отримувати функціональні ефективні гамільтоніани, що враховують кореляційні поправки вищих порядків. Такою теорією є, зокрема, теорія, що використовує метод КЗ. Застосовуючи цю теорію, вдалося отримати достатньо добре узгодження з результатами комп'ютерного експерименту для критичної температури моделі, проте отримане тут значення для критичної густини є заниженим. Стосовно критичної поведінки RPM, то досі не зроблено ренормгрупового аналізу для критичної точки газ-рідина цієї моделі.

Подальшого теоретичного вивчення потребує фазова поведінка асиметричних моделей. З одного боку, тут вже є результати, правда небагаточисленні, отримані методами комп'ютерного моделювання для моделей із асиметрією в розмірах і зарядах [105–107, 109, 112, 113]. З іншого боку, наявні теоретичні результати стосуються в основному моделей із зарядовою асиметрією, особливо, якщо мова йде про критичні параметри критичної точки газ-рідина. Одночасно вже зроблено перші кроки у вивченні моделей із асиметрією як у зарядах, так і в розмірах. Це насамперед роботи Цяч та ін. [61, 114], в яких здійснено середньопольовий аналіз стійкості функціоналу великого термодинамічного потенціалу, отриманого в рамках мезоскопічної польової

теорії для примітивної моделі із асиметрією у розмірах і зарядах.

## Література

1. Earle M. J., Seddon K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – Vol. 72, No. 7, P. 1391–1398.
2. *Ionic Liquids Today* (www.iolitec.com). – 2007. – Issue 03-07. – P. 3.
3. Levelt Sengers J.M.H., Given J.A. Critical behaviour of ionic fluids // *Mol. Phys.* – 1993. – Vol. 80, No. 4. – P. 899-913.
4. Buback M., Franck E.U. Measurements of vapor pressure and critical data of ammonium halides // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1972. – Vol. 76. – P. 350-354.
5. Chieux P., Sienko M.J. Phase separation and the critical index for liquid-liquid coexistence in the sodium-ammonia system // *J.Chem.Phys.* – 1970. – Vol. 53, No. 2. – P. 566-570.
6. Singh R.R., Pitzer K.S. Near-critical coexistence curve and critical exponent of an ionic fluid // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 92, No. 11. – P. 6775-6778.
7. Anisimov M.A., Jacob J., Kumar A., Agayan V.A, Sengers J.V. Novel phase transition behavior in an aqueous electrolyte solution // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – P. 2336-2339.
8. Gutkowski K., Anisimov M.A., Sengers J.V. Crossover criticality in ionic solutions // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114. – P. 3133-3148.
9. Weingärtner H., Kleemeier M., Wiegand S., Schröer W. Coulombic and non-coulombic contributions to the criticality of ionic fluids. An experimental approach // *J.Stat. Phys.* – 1995. – Vol. 78, Nos. 1/2. – P. 169-198.
10. Wiegand S., Berg R.F., Levelt Sengers J.M.H. Critical viscosity of the ionic mixture triethyl *n*-hexyl ammonium triethyl *n*-hexyl borat in diphenyl ether // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109, No. 11. – P. 4533-4545.
11. Kleemeier M., Wiegand S., Schröer W., Weingärtner H. The liquid-liquid phase transition in ionic solutions: Coexistence curves of tetra-*n*-butylammonium picrate in alkyl alcohols // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110, No. 6. – P. 3085-3099.
12. Weingärtner H. Corresponding states for electrolyte solutions // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol. 73, No. 11. – P. 1733-1748.
13. Schröer W., Weingärtner H. Structure and criticality of ionic fluids // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – Vol. 76, No. 1. – P. 19-27.
14. Schröer W. Criticality of ionic liquids in solution // *Ionic Soft Mat-*

- ter: Modern Trends and Applications, D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk, eds. – Dordrecht: NATO ASI Series II, Springer. – 2004. – P. 143-180.
15. Stillinger F.H., Jr., Lovett R. Ion-pair theory of concentrated electrolytes. I. Basic concepts // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48, No. 9. – P. 3858-3868.
  16. Воронцов-Вельяминов П.Н., Часовских В.П. Критическая точка в ионной системе по результатам математического эксперимента: Сопоставление с расплавами солей // *Теплофизика высок. температур.* – 1975. – Т. 13, No. 6. – С. 1153-1159.
  17. Stell G., Wu K.C., Larsen B. Critical point in a fluid of charged hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Vol. 37, No. 21. – p. 1369-1372.
  18. Fisher M.E. The story of coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – P. 1-36.
  19. Fisher M.E. The nature of criticality in ionic fluids // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – Vol. 8. – P. 9103-9109.
  20. Levin Y., Fisher M.E. Criticality in the hard-sphere ionic fluids // *Physica A.* – 1996. – Vol. 225. – P. 164-220.
  21. Stell G. Criticality and phase transitions in ionic fluids // *J. Stat. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – P. 197-238.
  22. Stell G. Phase separation in ionic fluids // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – Vol. 8. – P. 9329-9333.
  23. Caillol J.-M. New mean-field theories for the liquid-vapour transition of charged hard spheres // *Mol. Phys.* – 2005. – Vol. 103, No. 9. – P. 1271-1283.
  24. Ciach A., Stell G. Field-theoretical approach to ionic systems: Criticality and tricriticality // *J. Mol. Liq.* – 2000. – Vol. 87. – P. 253-273.
  25. 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
  26. Ciach A., Gózdź W.T., Evans R. Effect of a nearby charge-ordered phase on correlation functions in ionic systems // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 111, No. 8. – P. 3702-3710.
  27. Bresme F., Vega C. J., Abascal J.L.F. Order-disorder transition in the solid phase of a charged hard sphere model // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85, No. 15. – P. 3217-3220.
  28. Vega C. J., Abascal J.L.F., McBride C., Bresme F. The fluid–solid equilibrium for a charged hard sphere model revisited // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119, No. 2. – P. 964-971.
  29. Hynninen A.P., Leunissen M. E., van Blaaderen A., Dijkstra M.

- CuAu structure in the restricted primitive model and oppositely charged colloids // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – P. 018303-4.
30. Valleau J. The Coulombic phase transition: Density-scaling Monte Carlo // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95, No. 1. – P. 584-589.
  31. Panagiotopoulos A.Z. Molecular simulation of phase equilibria: simple, ionic and polymeric fluids // *Fluid Phase Equilib.* – 1992. – Vol. 76. – P. 97-112.
  32. Orkoulas G., Panagiotopoulos A.Z. Free energy and phase equilibria for the restricted primitive model of ionic fluids from Monte Carlo simulations // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101, No. 2. – P. 1452-1459.
  33. Caillol J.M. A Monte Carlo study of the dielectric constant of the restricted primitive model of electrolytes on the vapor branch of the coexistence line // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 100. – P. 2161-2169.
  34. Caillol J.M., Levesque D., Weis J.J. Critical behavior of the restricted primitive model // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 4039-4042.
  35. Caillol J.M., Levesque D., Weis J.J. A Monte Carlo finite size scaling study of charged hard-sphere criticality // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 107. – P. 1565-1575.
  36. Yan Q., de Pablo J.J. Hyper-parallel tempering Monte Carlo: application to the Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111. – P. 9509-9516.
  37. Orkoulas G., Panagiotopoulos A.Z. Phase behavior of the restricted primitive model // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110. – P. 1581-1590.
  38. Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids // *Phys. Rev. E.* – 2001. – Vol. 63, No. 5. – P. 051507-14.
  39. Luijten E., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z. The heat capacity of the restricted primitive model electrolyte // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114. – P. 5468-5471.
  40. Panagiotopoulos A.Z. Critical parameters of the restricted primitive model // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 3007-3011.
  41. Privman V. Finite size scaling and numerical simulation in statistical systems. – Singapore. – World Scientific. – 1990.
  42. Cardy J.L. Finite size scaling. – Amsterdam. – North Holland. – 1988.
  43. Luijten E., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z. Universality class of criticality in the restricted primitive model electrolyte // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88. – P. 185701-1.

44. Caillol J.-M., Levesque D., Weis J.-J. Critical behavior of the restricted primitive model // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 10794-10800.
45. Debye P., Hückel E. The theory of electrolytes // *Phys. Z.* – 1923. – Vol. 24. – P. 185-206.
46. Bjerrum N.B. Ionic association. I. Influence of ionic association on the activity of ions at moderate degrees of association // *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd.* – 1927. – Vol. 7. – P. 1-48.
47. Waisman E., Lebowitz J.L. Mean spherical model integral equation for charged hard-spheres. I. Method of solutions // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 56, No. 6. – P. 3086-3093.
48. Ebeling W. Theory of ion-pair formation in electrolytes // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* – 1972. – Vol. 249. – P. 140-142.
49. Kalyuzhnyj Yu.V., Cummings P.T. Multicomponent mixture of charged hard-sphere chain molecules in the polymer mean-spherical approximation // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 115, No. 1. – P. 540-551.
50. Jiang J., Blum L., Bernard O., Praushitz J.M., Sandler S.I. Criticality and phase behavior in the restricted-primitive model electrolyte: Description of ion association // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116, No. 18. – P. 7977-7982.
51. Caillol J.-M. Sine-Gordon theory for the equation of state of classical hard-core Coulomb systems. III. Loopwise expansion // *J. Stat. Phys.* – 2004. – Vol. 115, Nos. 5/6. – P. 1461-1504.
52. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54, No. 12. – P. 5237-5247.
53. Ciach A., Stell G. Mesoscopic field theory of ionic systems // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 2005. – Vol. 19, No. 21. – P. 3309-3343.
54. Ciach A., Stell G. Criticality and tricriticality in ionic systems // *Physica A.* – 2002. – Vol. 306. – P. 220-229.
55. Ciach A., Stell G. Why the Ising and continuous-space model of ionic systems exhibit essentially different critical behavior // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114, No. 1. – P. 382-386.
56. Ciach A., Stell G. Effect of competition between Coulomb and dispersion forces on phase transitions in ionic systems // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114, No. 8. – P. 3617-3630.
57. Ciach A., Stell G. Effect of space discretization on phase diagrams in ionic systems: a field-theoretic approach // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91, No. 6. – P. 060601-4.

58. Ciach A., Stell G. Criticality, tricriticality, and crystalization in discretized models of electrolyte // *Phys. Rev. E.* – 2004. – Vol. 70. – P. 016114-11.
59. Ciach A. Effect of charge-density fluctuations on the order-disorder transition in the lattice restricted primitive models of electrolytes // *Phys. Rev. E.* – 2004. – Vol. 70. – P. 046103-12.
60. Ciach A. Universality class of the critical point in the restricted primitive model of ionic systems // *Phys. Rev. E.* – 2006. – Vol. 73. – P. 066110.
61. Ciach A., Gózdź W.T., Stell G. Mesoscopic theory for size- and charge-asymmetric ionic systems: I. The case of extreme asymmetry // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – P. 1629-1648.
62. Stillinger F. H., Kirkwood J. G., Wojtowicz P. J. Theory of fused salts // *J. Chem. Phys.* – 1960. – Vol. 32, No. 6. – P. 1837-1845.
63. Barrat J.-L. A density functional calculation of the liquid-solid phase diagram of a charged-hard-spheres model of a salt // *J. Phys.: Solid State Phys.* – 1987. – Vol. 20. – P. 1031-1041.
64. Outhwaite C.W. Equilibrium theory of electrolyte solutions in *Statistical Mechanics* // *Specialist Periodical Reports*, K.Singer ed. – The Chemical Society. – London. – 1975. – Vol. 2. – Chapter 3. – P. 188-255.
65. 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.
66. Dickman R., Stell G. // *Simulation and theory of electrostatic interactions in solution*, L. Pratt, G. Hummer eds. – AIP Conf. Proceedings. – Melville, NY. – Vol. 492. – 1999.
67. Kobelev V., Kolomeisky A. B., Fisher M. Anisotropic lattice models of electrolytes // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117, No. 19. – P. 8879-8885.
68. Бразовский С.А. Фазовый переход изотропной системы в неоднородное состояние // *Журн. эксп. и теор. физ.* – 1975. – Т.68, вып.1. – С.175-185.
69. Ciach A., Patsahan O. Field-theoretical description of ionic crystalization in the restricted primitive model // *Phys. Rev. E.* – 2006. – Vol. 74. – P. 021508-13.
70. 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.
71. Fredrickson G.H., Helfand E. Fluctuation effect in the theory of mi-

- crophase separation in block copolymers // J.Chem. Phys.– 1987.– Vol. 87, No. 1.– P. 697-705.
72. Podneps V.E., Hamley I.W. Landau-Brazovskii theory for the  $1a\bar{3}d$  structure // JETP Lett.– 1996.– Vol. 64, No. 8.– P. 617-624.
  73. Chaikin P.M., Lubensky T.C. Principles of Condensed Matter Physics.–Cambridge Univ. Press, 1995.–411 p.
  74. Бом Д. Общая теория коллективных переменных. Изд-во “Мир”. – М.– 1964.– 152 С.
  75. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // Докл. АН СССР. – 1954. – Т. 95, No. 4. – С. 757-760.
  76. Юхновский И.Р. Применение коллективных переменных и учет короткодействующих сил в теории систем заряженных частиц // Журн. эксп. и теор. физ. – 1958. – Т. 34, No. 2. – С. 379-389.
  77. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем.– К.: Наукова думка, 1980.–372 с.
  78. 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.
  79. 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.
  80. Valleau J., Torrie G. Heat capacity of the restricted primitive model near criticality // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 108. – P. 5169-5172.
  81. Valleau J., Torrie G. Further remarks on the heat capacity of the restricted primitive model // J. Chem. Phys. – 2002.– Vol. 117. – P. 3305-3309.
  82. Daub C.D., Camp P.J., Patey G.N. The constant-volume heat capacity of near-critical fluids with long-range interactions: A discussion of different Monte Carlo estimates // J. Chem. Phys. – 2003.– Vol. 118. – P. 4164-4168.
  83. Kim Y.C., Fisher M.E. Discretization dependence of criticality in model fluids: a hard-core electrolyte // Phys. Rev. Lett.–2004.– V. 92, No. 18.– P. 185703-4.
  84. Amit D.J. The Ginzburg criterion-rationalized // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1959. – Vol. 7, No. 18.– P. 3369-3377.
  85. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков // Физика тв. тела. –1960. – Т. 2, вып. 9. – С.2031-2043.
  86. Goldenfeld N. Lectures on phase transitions and the renormalization group. – Addison-Wesley Publishing Company. –389 p.

87. Leote de Carvalho J.F., Evans R. Criticality of ionic fluids: the Ginzburg criterion for the restricted primitive model // J. Phys.: Condens. Matter. – 1995. – Vol. 7.– P. L57-L65.
88. Fisher M.E., Lee B.P. Ginzburg criterion for Coulombic criticality // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, No. 11.– P. 3561-3564.
89. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: “Наука”. – 1982. –382 с.
90. Weiss V.C., Schröer W. On the Ginzburg temperature of ionic and dipolar fluids // J. Chem. Phys.. – 1997. – Vol. 106. – P. 1930-1940.
91. Schröer W., Weiss V.C. Ginzburg criterium for the crossover behavior of model fluids // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109. – P. 8504-8513.
92. Patsahan O.V., Mryglod I.M. Critical behaviour of the restricted primitive model // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. – Vol. 16. – P. L235-L241.
93. Stafiej J., Badiali J. P. A simple model for Coulombic systems. Thermodynamics, correlation functions and criticality // J. Chem. Phys.– 1997.– Vol. 106, No. 20.– P. 8579-8586.
94. Aqua J.-N., Fisher M. E. Ionic criticality: An exactly soluble model // Phys. Rev. Lett.– 2004. – Vol. 92, No. 13.– P.135702-4.
95. 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.
96. Evans R., Sluckin T.J. A density functional theory for inhomogeneous charged fluids // Mol. Phys. –1980. – Vol. 40, No. 2.– P. 413-435.
97. Narayanan T., Pitzer K.S. Critical behavior of ionic fluids // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, No. 37. – P. 9170-9174.
98. Narayanan T., Pitzer K.S. Critical phenomena in ionic fluids: A systematic investigation of the crossover behavior // J. Chem. Phys. – 1995.– Vol. 102. – P. 8118-8130.
99. Moreira A.G., Telo de Gama M.M., Fisher M.E. Crossover scales at the critical points of fluids with electrostatic interactions // J. Chem. Phys.– 1999.– Vol. 110, No. 20.– P. 10058-10066.
100. Patsahan O.V., Caillol J.-M., Mryglod I.M. Crossover behavior in fluids with Coulomb interactions //Europ. Phys. Journal B. – 2007.–Vol. 58. – P. 449-459.
101. Fisher M.E., Aqua J.-N., Banerjee S. How multivalency controls ionic criticality // Phys. Rev. Lett. –2005.– Vol. 95. – P. 135701-4.
102. Sabir A.K., Bhuiyan L. B., Outhwaite C. W. Influence of ion size and valence on classical ionic criticality // Mol. Phys.–1998.–

- Vol. 93, No. 3.– P. 405-409.
103. Outhwaite C. W. A modified Poisson-Boltzmann approach to homogeneous ionic solutions // *Condens. Matter Phys.* –2004.– Vol. 7, No. 4(40).– P. 719-734.
  104. Netz R. R., Orland H. Field theory for charged fluids and colloids // *Europhys. Lett.* – 1999. – Vol. 45, No. 6. – P. 726-732.
  105. Camp P.J., Patey G.N. Ion association and condensation in primitive models of electrolyte solutions // *J. Chem. Phys.*– 1999.– Vol. 111, No. 19.– P. 9000-9008.
  106. Yan Q., de Pablo J.J. Phase equilibria of charge-, size-, and shape-asymmetrical models of electrolytes // *Phys. Rev. Lett.* – 2002.– Vol. 88. – P. 095504-4.
  107. Panagiotopoulos A.Z., Fisher M.E. Phase transitions in 2:1 and 3:1 hard-core model electrolytes // *Phys. Rev. Lett.*– 2002. – Vol. 88, No. 4.– P. 045701-4.
  108. Aqua J.-N., Banerjee S., Fisher M.E. Criticality in charge-asymmetric hard-sphere ionic fluids // *Phys. Rev. E.*– 2005.– Vol. 72.– P. 041501.
  109. Kim Y.C., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z. Universality of ionic criticality: size- and charge-asymmetric electrolytes // *Phys. Rev. Lett.*–2005.– Vol. 95, No. 19.– P. 195703.
  110. Patsahan O.V. Phase behaviour of the restricted primitive model // *Condens. Matter Phys.*– 2004.– Vol. 7, No. 1(37).– P. 35-52.
  111. Guillot B., Guissani I. Towards a theory of coexistence and criticality in real molten salts // *Mol. Phys.* – 1996. – Vol. 87, No. 1. – P. 37-86.
  112. Panagiotopoulos A.Z. Simulations of phase transitions in ionic systems // *J. Phys.: Condens. Matter*–2005.– Vol. 175, –P. S3205-S3213..
  113. Hynnien A.-P., Dijkstra M., Panagiotopoulos A.Z. Critical point of electrolyte mixtures // *J. Chem. Phys.*– 2005.– Vol. 123.– P. 084903-10.
  114. Ciach A., Gózdź W.T., Stell G. Field theory for size- and charge-asymmetric primitive model of ionic systems: Mean-field stability analysis and pretransitional effects // *Phys. Rev. E.* – 2007. – Vol. 75. – P. 051506-19.

## CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

---

### ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
  - ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
  - INSPEC
  - Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
  - “Referativnyi Zhurnal”
  - “Dzherelo”
- 

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

### CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>

---