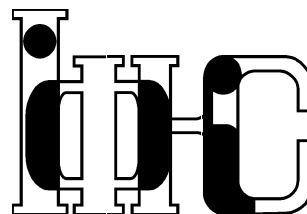


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

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/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

Михайло Павлович Козловський
Роман Васильович Романік

ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД РІДИНА-ГАЗ В КРИТИЧНІЙ ТОЧЦІ І НИЖЧЕ

Роботу отримано 27 грудня 2011 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом статистичної теорії
конденсованих систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-11-16U

М.П.Козловський, Р.В.Романік

ДО ОПИСУ КРИТИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ
ДВОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ
В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РОЗШАРУВАННЯ

ЛЬВІВ

УДК: 536.7, 539.6

PACS: 51.30.+i, 64.60.fd

До опису критичної поведінки двокомпонентної системи в околі критичної точки розшарування

М.П.Козловський, Р.В.Романік

Анотація. Запропонований підхід до опису критичної поведінки двокомпонентної системи в околі критичної точки розшарування. Система невзаємодіючих частинок використовується як система відліку. Розрахунок великої статистичної суми ведеться з використанням множини колективних змінних. Знайдений точний вираз для якобіана переходу від декартових до колективних змінних, а також представлення великої статистичної суми у вигляді функціонального інтегралу за колективними змінними. Отримано рівняння стану двокомпонентної системи в гаусовому наближенні

On a description of the critical behavior of a two-component system near the critical point of stratification

M.P.Kozlovskii, R.V.Romanik

Abstract. An approach is proposed for describing the critical behavior of a two-component system near the critical point of stratification. The system of non-interacting particles is used as a reference system. The calculation of the grand partition function is carried out using a set of collective variables. An exact expression is computed for the Jacobian of transition from Cartesian coordinates to the collective variables. The representation of the grand partition function is found in the form of a functional integral over collective variables. The equation of state is obtained for the two-component system in Gaussian approximation.

Подається в Український фізичний журнал
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2011
Institute for Condensed Matter Physics 2011

Вступ

Даній тематиці присвячені роботи [1, 2], де отримано форму базисного розподілу флуктуацій параметра порядку поблизу критичної точки розшарування та знайдена вільна енергія такої системи, ентропія та теплоємність. Останні містять виключно температурну залежність та розглядаються як такі, що належать до класу універсальності моделі Ізінга при відсутності зовнішнього поля. В роботі [2] розглядається випадок симетричної бінарної суміші, в якій частинки обох сортів мають однакові розміри $\sigma_{aa} = \sigma_{bb} = \sigma_{ab}$ (тут a та b вказують на належність до сорту a та сорту b) та однакові потенціали взаємодії $\Phi_{aa}(r) = \Phi_{bb}(r) = \Phi(r)$. Різним в такій системі є взаємодія між сортами $\Phi_{ab}(r) \neq \Phi(r)$. Більш цікавим є випадок реальних бінарних систем, де частинки різних сортів мають різні розміри $\sigma_{aa} \neq \sigma_{bb}$ та характеризуються своїми потенціалами взаємодії, які відрізняються один від іншого $\Phi_{aa}(r) \neq \Phi_{bb}(r)$. Зрозуміло, що в загальному випадку існують також взаємодії $\Phi_{ab}(r)$ між частинками різних сортів, які відрізняються від взаємодій односортих частинок. Подібне вивчення було предметом робіт [3, 4], де фазова поведінка двокомпонентних флюїдних систем розглянута для більш загального випадку ніж модель симетричної суміші, однак розрахунки виконані в наближенні RPA. Використання такого простого наближення зумовлено суттєвим наростанням труднощів математичного характеру при переході від моделі симетричної суміші до випадку, коли кожен сорт системи характеризується своїми особливими властивостями. Важливою є робота [5], де в гаусовому наближенні проведений розрахунок температури фазового переходу в двокомпонентній просторово-однорідній системі. Шляхом діагоналізації виразу для статистичної суми встановлено, що в такій системі можуть мати місце як явища розшарування, так і фазовий перехід рідина-газ, причому їхня черговість залежить від величини параметрів міжчастинкових потенціалів взаємодії. Недоліком використання гаусового наближення є неможливість опису властивостей систем нижче деякої температури T_G , оскільки при температурах $T < T_G$ дисперсія гаусового розподілу стає від'ємною і такий підхід перестає описувати фізичні процеси.

Подальші роботи в цьому напрямку [6, 7] стосувалися, здебільшого, дослідження двокомпонентних систем в рамках моделі симетричної суміші поблизу критичних точок фазових переходів розшарування. Тут, зокрема, побудовані залежності критичної густини та критичної температури бінарної симетричної суміші від мікроскопічних параметрів моделі.

Метою даної роботи є узагальнення отриманих раніше результатів на випадок більш реалістичних моделей бінарної суміші ніж симетрична. Таке узагальнення повинно, однак, дозволяти виконувати розрахунки із врахуванням негаусових флуктуацій параметра порядку.

1. Модель бінарної двокомпонентної системи нейтральних частинок

Вихідним моментом побудови моделі є робота [8], де запропоновано функціонал великої статистичної суми багатокомпонентної системи з виділеною системою відліку. Взаємодія в цій роботі умовно розбивається на дві частини

$$u_{\gamma\delta}(r_{ij}) = \Psi_{\gamma\delta}(r_{ij}) + \Phi_{\gamma\delta}(r_{ij}). \quad (1.1)$$

Тут індекси γ, δ нумерують сорти частинок, а запис (1.1) означає, що частинка сорту γ в точці \vec{r}_i взаємодіє з частинкою сорту δ , яка знаходиться в точці \vec{r}_j . Функція $\Psi_{\gamma\delta}(r)$ описує відштовхувальну частину потенціалу взаємодії і вибирається у вигляді взаємодії пружних кульок, діаметром σ_γ

$$\Psi_{\gamma\delta}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{\gamma\delta} \\ 0, & r \geq \sigma_{\gamma\delta}, \end{cases}$$

де $\sigma_{\gamma\delta} = \frac{1}{2}(\sigma_\gamma + \sigma_\delta)$, а $\Phi_{\gamma\delta}(r)$ є потенціалом притягнення [8]

$$\Phi_{\gamma\delta}(r_{ij}) = \epsilon_{\gamma\delta} \left\{ e^{-2(r-R_{\gamma\delta})/\alpha_{\gamma\delta}} - 2e^{-(r-R_{\gamma\delta})/\alpha_{\gamma\delta}} \right\}. \quad (1.2)$$

Тут параметр $\epsilon_{\gamma\delta}$ визначає глибину потенціальної ями, $R_{\gamma\delta}$ – координата мінімуму функції $\Phi_{\gamma\delta}(r)$, а величини $\alpha_{\gamma\delta}$ характеризують радіус дії потенціалу взаємодії частинок сорту γ та δ . Особливістю підходу, розвинутого в [8], є включення потенціалу відштовхування (1.2) до системи відліку – сукупності пружних кульок з діаметром σ_γ . Основні взаємодії притягувального характеру (1.2) приймалися до уваги з використанням множини колективних змінних. Якобіван переходу від множини індивідуальних координат частинок до множини колективних змінних (КЗ), розрахований з використанням системи відліку у вигляді пружних кульок, зображується у вигляді кумулянтного розкладу, причому кумулянти $\mathcal{M}_{\gamma_1}(k)$, $\mathcal{M}_{\gamma_1\gamma_2}(k_1, k_2)$, $\mathcal{M}_{\gamma_1\dots\gamma_n}(k_1, \dots, k_n)$ виражаються через фур'є-образи парціальних кореляційних функцій системи відліку і, таким чином, є складними функціями хвильових

векторів \vec{k}_i . При виконанні конкретних розрахунків вирази для кумулянтів спрощувалися шляхом використання різного роду наближень. Так в [8] і наступних роботах використовується та обставина, що при $k_1 = k_2 = \dots = k_n = 0$ кумулянти виражаються через термодинамічні функції системи відліку, які вважаються відомими [3]. Тому робиться припущення, що кумулянти можна замінити їхніми значеннями при $k_n = 0$, а залежність від хвильового вектора можна наближено врахувати через парціальні бінарні кореляційні функції.

В даній роботі до системи відліку не включаються жодні взаємодії і, як наслідок, якобіван переходу до КЗ розраховується з використанням системи невзаємодіючих частинок. Такий підхід має ряд відмінностей від використання системи відліку у вигляді пружних кульок. Перша з них пов'язана з використанням різних просторів змінних при розрахунку якобіану переходу та великої статистичної суми. Відомо, що якобіван переходу може бути розрахований лише в просторі індивідуальних координат, в той час як статсуму зручно обчислювати в просторі КЗ. Методи розрахунку в обох згаданих вище просторах є принципово різними, а отже вимагають використання різних наближень. Завданням теорії є або якимось чином досягти узгодження (визначити спільну точність) виконаних наближень, або ж на одному з етапів розрахунків виключити виконання будь-яких наближень. Виявляється, що забезпечити виконання цих умов неможливо для системи відліку у вигляді пружних кульок. Для цієї системи розрахунок впливу короткосяжних взаємодій здійснюється в просторі індивідуальних координат з використанням рівняння Орнштейна-Церніке. Відомо, що розв'язок цього рівняння суттєвим чином залежить від граничних умов (замикання). Для системи пружних кульок відомий розв'язок в наближенні Перкуса-Йєвіка [9]. Визначити якийсь малий параметр цього наближення проблематично. Хоча, таке наближення добре працює для малих густин [10]. Далекодія, точніше притягальна частина потенціалу $\Phi_{\gamma\delta}(r)$ враховується в просторі КЗ, де наближення пов'язані не з умовою замикання рівняння Орнштейна-Церніке, а із формою розподілу флуктуацій [11]. Якихось спільних критеріїв оцінки точності згаданих вище методів сформулювати не вдається. Уникнути цієї проблеми (неузгодженості точності) вдається при використанні в якості системи відліку невзаємодіючих частинок. Розрахунок якобіану переходу вдається виконати точно і цим самим проблема узгодження точності в різних просторах вирішується.

Інша відмінність полягає в формі виразів для кумулянтів, отриманих в рамках системи відліку у вигляді пружних кульок та систе-

ми відліку із сукупності не взаємодіючих частинок. Якщо у першому випадку формули для кумулянтів є наближеними і виражаються через фур'є-образи парціальних кореляційних функцій системи пружних кульок, то у другому випадку отримуємо точні (та принципово простіші) вирази для кумулянтів якобіану переходу.

В принципі, якщо при розрахунку фізичних властивостей деякої системи використовується система відліку, то вважається, що до її складу слід включити якомога більше взаємодій для врахування яких наявні точні або достатньо надійні методи розрахунку. По відношенню до решти взаємодій розвивається той чи інший наближений метод теоретичного розрахунку. З цієї точки зору система відліку у вигляді пружних кульок є суттєво загальнішою, ніж система не взаємодіючих частинок. Вона включає ефекти відштовхування, чого нема в не взаємодіючій системі відліку. Однак надлишкове ускладнення системи відліку (при відсутності для неї точного розв'язку) приводить до необґрунтованої складності врахування решти (основних, визначальних) взаємодій і створенню принципових проблем для знаходження розв'язку загальної задачі на мікроскопічному рівні.

Розглянемо систему нейтральних частинок m сортів поміщену в об'єм V при температурі T , причому маємо N_{a_1} частинок сорту a_1 , N_{a_2} частинок сорту a_2 , ... та N_{a_m} частинок сорту a_m . Велика статистична сума такої системи

$$\Xi = \sum_{N_{a_1}=0}^{\infty} \dots \sum_{N_{a_m}=0}^{\infty} \frac{1}{N_{a_1}!} \dots \frac{1}{N_{a_m}!} e^{\beta \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} N_{\gamma}} \int (d\Gamma) \exp(-\beta U_{N_{a_1} \dots N_{a_m}}). \quad (1.3)$$

Тут γ набуває значень a_1, a_2, \dots, a_m , $\beta = 1/k_B T$

$$(d\Gamma) = \prod_{\gamma} (d\Gamma_{\gamma}); \quad d\Gamma_{\gamma} = dr_1^{\gamma} \dots dr_{N_{\gamma}}^{\gamma},$$

$$\mu'_{\gamma} = \mu_{\gamma} + \beta^{-1} \ln \Lambda_{\gamma}^{-3}, \quad \Lambda_{\gamma} = h(2\pi m_{\gamma} \beta^{-1})^{-1/2}, \quad (1.4)$$

де k_B – стала Больцмана, m_{γ} – маса частинки сорту γ , μ_{γ} – хімічний потенціал частинок сорту γ , h – постійна Планка. Для спрощення розрахунків вважатимемо, що взаємодія в (1.3) має попарно адитивний характер [8]

$$U_{N_{a_1} \dots N_{a_m}} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \delta} \sum_{i=1}^{N_{\gamma}} \sum_{j=1}^{N_{\delta}} U_{\gamma\delta}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad \gamma, \delta = a_1, a_2, \dots, a_m.$$

Для розрахунку виразу (1.3) використаємо множину колективних змінних (КЗ) [10]. Розглянемо оператор густини числа частинок $\hat{n}(R)$

в точці простору \vec{R}

$$\hat{n}_{\gamma}(R) = \sum_{l=1}^{N_{\gamma}} \delta(R - R_l^{(\gamma)}). \quad (1.5)$$

Тут індекс сумування l нумерує частинки системи сорту γ , а $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l) = \delta(x - x_l)\delta(y - y_l)\delta(z - z_l)$ – дельта функція Дірака, для якої має місце представлення

$$\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l)},$$

Маємо

$$\begin{aligned} \hat{n}_{\gamma}(R) &= \sum_{l=1}^{N_{\gamma}} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_l} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \left(\sum_{l=1}^{N_{\gamma}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_l} \right) = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \end{aligned}$$

Таким чином, величина $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ є фур'є-образом оператора числа частинок $\hat{n}_{\gamma}(R)$:

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k},\gamma} = \sum_{l=1}^{N_{\gamma}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_l}; \quad \hat{\rho}_{0,\gamma} = N_{\gamma}. \quad (1.6)$$

Зауважимо, що означення (1.6) відрізняється¹ від аналогічної величини із [10] відсутністю доданка $(-\sqrt{N}\delta_{\mathbf{k},o})$ і співпадає із означенням, введеним в [8].

Введемо подібно до [10] колективні змінні $\rho_{\mathbf{k},\gamma} = \rho_{\mathbf{k},\gamma}^c - i\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s$

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k},\gamma}^c = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\mathbf{k},\gamma}^c \delta(\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c - \hat{\rho}_{\mathbf{k},\gamma}^c) d\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c$$

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k},\gamma}^s = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\mathbf{k},\gamma}^s \delta(\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s - \hat{\rho}_{\mathbf{k},\gamma}^s) d\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s$$

¹В роботі [10] використане наступне означення оператора КЗ

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_l} - \sqrt{N}\delta_{\mathbf{k},o},$$

який описує відхилення густини числа частинок сорту γ від середнього значення $\eta_{\gamma} = N_{\gamma}/V$. Оператор (1.5-4) має зміст оператора числа частинок сорту γ .

$$\hat{\rho}_{o,\gamma} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{o,\gamma} \delta(\rho_{o,\gamma} - N) d\rho_{o,\gamma}.$$

Величини $\rho_{k,\gamma}^c, \rho_{k,\gamma}^s, \rho_{o,\gamma}$ змінюються від плюс до мінус безмежності. Відповідно до означення (1.6) маємо наступні співвідношення

$$\hat{\rho}_{k,\gamma}^c = \hat{\rho}_{-k,\gamma}^c; \quad \hat{\rho}_{k,\gamma}^s = -\hat{\rho}_{-k,\gamma}^s.$$

Таких же властивостей будемо вимагати і від змінних $\rho_{k,\gamma}$ [10]. Означимо також символ Кронекера $\delta_{k,0} = \delta_{k_x,0} \delta_{k_y,0} \delta_{k_z,0}$ для дискретного аргумента k

$$\delta_{k,0} = \frac{1}{V} \int d\vec{R}_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} = \begin{cases} 1 & \text{при } k = 0 \\ 0 & \text{при } k \neq 0 \end{cases}$$

Внутрішня енергія багатосортної системи, що складається із N_γ частинок сорту a_γ має вигляд:

$$dE = TdS - pdV + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dN_{\gamma}$$

де p – тиск, S – ентропія та \bar{N}_γ – середнє число частинок сорту γ ($\gamma = a_1, \dots, a_m$) відповідно. Прийємо до уваги основне співвідношення

$$pV = kT \ln \Xi \quad (1.7)$$

причому для розрахунку основних термодинамічних величин маємо

$$\begin{aligned} p(T, \mu, V) &= kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu_{\gamma}}, \\ S(T, \mu, V) &= k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu_{\gamma}}, \\ \bar{N}_{\gamma_1}(T, \mu, V) &= kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_{\gamma_1}} \right)_{T, V, \mu_{\gamma'}}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

де $\mu_{\gamma'}$ означає, що серед значень $\mu_{a_1}, \mu_{a_2}, \dots, \mu_{a_m}$ нема μ_{γ_1} . Таким чином, основним завданням при теоретичному описі поведінки багатоконпонентної системи в околі критичної точки розшарування є розрахунок великої статистичної суми, яка в представленні колективних змінних має вигляд [8]

$$\Xi = \Xi_0 \int \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{\gamma, \delta} \frac{\beta}{V} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{\vec{k},\gamma} \rho_{-\vec{k},\delta} \right) J(\rho) (d\rho). \quad (1.9)$$

Тут Ξ_0 – велика статистична сума системи відліку із невзаємодіючих частинок

$$\Xi_0 = \sum_{N_{a_1}=0}^{\infty} \dots \sum_{N_{a_m}=0}^{\infty} \left[\prod_{\gamma} e^{\beta \mu_{\gamma} N_{\gamma}} \frac{1}{N_{\gamma}!} \left(\frac{V}{\Lambda_{\gamma}^3} \right)^{N_{\gamma}} \right] = \prod_{\gamma} e^{V z'_{\gamma}}, \quad (1.10)$$

де

$$z'_{\gamma} = \frac{z_{\gamma}}{\Lambda_{\gamma}^3}, \quad z_{\gamma} = e^{\beta \mu_{\gamma}}. \quad (1.11)$$

z_{γ} – активності частинок сорту γ . Елемент фазового простору

$$(d\rho) = \prod_{\gamma} \left\{ d\rho_{0,\gamma} \prod_k d\rho_{\vec{k},\gamma}^c d\rho_{\vec{k},\gamma}^s \right\}, \quad (1.12)$$

причому тут $k > 0$.

Величина $U_{\gamma\delta}(k)$ є фур'є-образом потенціалу взаємодії

$$\tilde{U}_{\gamma\delta}(r) = \tilde{\Psi}_{\gamma\delta}(r) + \tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(r), \quad (1.13)$$

де частина $\tilde{\Psi}_{\gamma\delta}(r)$ описує відштовхування частинок на малих відстанях і записується у вигляді

$$\tilde{\Psi}_{\gamma\delta}(r) = A_{\gamma\delta} e^{-(r-\sigma_{\gamma\delta})/\Delta_{\gamma\delta}}, \quad (1.14)$$

де $A_{\gamma\delta}$ описує інтенсивність взаємодії частинок сорту γ та сорту δ , $\sigma_{\gamma\delta}$ – параметр, що пов'язаний із власними розмірами частинок, а величина $\Delta_{\gamma\delta}$ характеризує ефективний радіус короткодії і приймає малі значення в порівнянні із $\sigma_{\gamma\delta}$:

$$\Delta_{\gamma\delta} \ll \sigma_{\gamma\delta}, \quad (1.15)$$

Умова (1.15) забезпечує різке зростання (1.14) при $r \ll \sigma_{\gamma\delta}$. Інша частина (1.13) описує притягання і має вигляд

$$\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(r) = \epsilon_{\gamma\delta} \left[e^{-s(r-R_{\gamma,\delta})/\alpha_{\gamma\delta}} - s e^{-(r-R_{\gamma,\delta})/\alpha_{\gamma\delta}} \right], \quad (1.16)$$

де величина $\epsilon_{\gamma\delta}$ характеризує глибину потенціальної ями, яка досягається при $r = R_{\gamma\delta}$ і рівна $(s-1)\epsilon_{\gamma\delta}$; параметр $\alpha_{\gamma\delta}$ характеризує ефективний радіус притягання, причому

$$\Delta_{\gamma\delta} \ll \alpha_{\gamma\delta} \leq \sigma_{\gamma\delta} \leq R_{\gamma\delta}. \quad (1.17)$$

Що стосується параметра s , то $s > 1$. Приймаючи до уваги (1.15) та (1.17), будемо вважати, що умови накладені на параметри потенціалів $\tilde{\Psi}(r)$ та $\tilde{\Phi}(r)$ забезпечують виконання рівностей:

$$\begin{aligned} R_{\gamma\delta} &= \sigma_{\gamma\delta} + \alpha_{\gamma\delta} \ln s / (s - 1), \\ \Phi_{\gamma\delta}(\sigma_{\gamma\delta}) &= 0 \\ \Phi_{\gamma\delta}(R_{\gamma\delta}) &= -(s - 1)\epsilon_{\gamma\delta} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Маємо наступні властивості потенціалу взаємодії

$$\tilde{U}(r) = \begin{cases} A_{\gamma\delta} e^{\sigma_{\gamma\delta}/\Delta_{\gamma\delta}} (\gg \epsilon_{\gamma\delta} e^{sR_{\gamma\delta}/\alpha_{\gamma\delta}}), & \text{при } r = 0, \\ A_{\gamma\delta} (\ll \epsilon_{\gamma\delta}), & \text{при } r = \sigma_{\gamma\delta}, \\ -(s - 1)\epsilon_{\gamma\delta} (\gg A_{\gamma\delta} e^{-\frac{\alpha_{\gamma\delta}}{\Delta_{\gamma\delta}} \frac{\ln s}{s-1}}), & \text{при } r = R_{\gamma\delta}, \\ -s e^{-r/\alpha_{\gamma\delta}} \rightarrow 0, & \text{при } r \gg R_{\gamma\delta}. \end{cases} \quad (1.19)$$

Зауважимо, що виконання (1.19) пов'язане як з умовами (1.17), так і умовою

$$A_{\gamma\delta} \ll \epsilon_{\gamma\delta}, \quad \frac{A_{\gamma\delta}}{\epsilon_{\gamma\delta}} \ll \exp\left(\frac{\alpha_{\gamma\delta}}{\Delta_{\gamma\delta}} \frac{\ln s}{s-1}\right), \quad (1.20)$$

яка фактично забезпечує перехід виразу $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(r)$ при $r \geq \sigma_{\gamma\delta}$ у вираз $\tilde{\Psi}_{\gamma\delta}(r)$ при $r < \sigma_{\gamma\delta}$.

Однією з необхідних умов використання методу КЗ є існування фур'є-образу потенціалу взаємодії для всіх можливих значень хвильового вектора. Відштовхувальна частина потенціалу має наступний фур'є-образ ($\Psi(k) = \int (dr) \Psi(r) \exp(-ikr)$)

$$\Psi_{\gamma\delta}(k) = 8\pi A_{\gamma\delta} \Delta_{\gamma\delta}^3 \frac{e^{\sigma_{\gamma\delta}/\Delta_{\gamma\delta}}}{(1 + \Delta_{\gamma\delta}^2 k^2)^2}. \quad (1.21)$$

Фур'є-образ повного потенціалу (1.13) має вигляд

$$\begin{aligned} U_{\gamma\delta}(k) &= 8\pi \epsilon_{\gamma\delta} \alpha_{\gamma\delta}^3 s \left[\frac{-e^{R_{\gamma\delta}/\alpha_{\gamma\delta}}}{(1 + \alpha_{\gamma\delta}^2 k^2)^2} + \frac{1}{s^4} \frac{e^{sR_{\gamma\delta}/\alpha_{\gamma\delta}}}{\left(1 + \left(\frac{\alpha_{\gamma\delta}}{s}\right)^2 k^2\right)^2} + \right. \\ &\left. + \frac{A_{\gamma\delta}}{\epsilon_{\gamma\delta}} \left(\frac{\Delta_{\gamma\delta}}{\alpha_{\gamma\delta}}\right)^3 \frac{1}{s} \frac{e^{\sigma_{\gamma\delta}/\Delta_{\gamma\delta}}}{(1 + \Delta_{\gamma\delta}^2 k^2)^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Важливе значення відіграє величина $U_{\gamma\delta}(k)$ при $k = 0$. Маємо

$$U_{\gamma\delta}(0) = 8\pi \epsilon_{\gamma\delta} \alpha_{\gamma\delta}^3 s e_{10}, \quad (1.23)$$

де

$$e_{10} = -e^{R_{\gamma\delta}/\alpha_{\gamma\delta}} + s^{-4} e^{sR_{\gamma\delta}/\alpha_{\gamma\delta}} + \frac{A_{\gamma\delta}}{\epsilon_{\gamma\delta}} \left(\frac{\Delta_{\gamma\delta}}{\alpha_{\gamma\delta}}\right)^3 \frac{1}{s} e^{\sigma_{\gamma\delta}/\Delta_{\gamma\delta}}. \quad (1.24)$$

Якобіан переходу $J(\rho)$, що входить до виразу (1.9), має вигляд

$$\begin{aligned} J(\rho) &= \frac{1}{\Xi_0} \prod_{\gamma} \sum_{N_{\gamma}=0}^{\infty} \frac{1}{N_{\gamma}!} e^{\beta \mu'_{\gamma} N_{\gamma}} \times \\ &\times \int (d\Gamma) \left\{ \delta(\rho_{0,\gamma} - \hat{\rho}_{0,\gamma}) \prod_k' \delta(\rho_{k,\gamma} - \hat{\rho}_{k,\gamma}) \right\}, \end{aligned} \quad (1.25)$$

де множник Ξ_0 введений виключно для зручності розрахунків, штрих біля знаку добутку означає, що $k \neq 0$, а для операторів $\hat{\rho}_{k,\gamma}$ (що є аргументами δ -функцій Дірака) маємо (1.6) Внаслідок наявності добутку δ -функцій у виразі для якобіану переходу (1.25) можна використовувати наступне перетворення у виразі (1.9)

$$\beta \mu_{\gamma} N_{\gamma} = \beta \mu_{\gamma} \rho_{0,\gamma}.$$

Таке перетворення є строгим і не вносить в обчислення жодного наближення. Результат використання такого перетворення приведений в кінці даного розділу, а зараз проведемо прямий розрахунок явного виразу (1.25).

Використаємо інтегральне представлення для δ -функцій:

$$\delta(\rho - \hat{\rho}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \exp[2\pi i(\rho - \hat{\rho})\nu]. \quad (1.26)$$

Тоді для великої статистичної суми (1.9) отримуємо

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \int (d\rho) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{\gamma,\delta} \frac{\beta}{V} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{\vec{k},\gamma} \rho_{-\vec{k},\delta}\right) \times \\ &\times \int (d\nu) \exp\left(2\pi i \sum_{\gamma} \sum_k \nu_{\vec{k},\gamma} \rho_{\vec{k},\gamma}\right) \bar{J}(\nu), \end{aligned} \quad (1.27)$$

де змінні $\nu_{\vec{k},\gamma}$ є спряженими до колективних змінних $\rho_{\vec{k},\gamma}$, причому для всіх $k \neq 0$ маємо

$$\nu_{\vec{k},\gamma} = \frac{1}{2} (\nu_{\vec{k},\gamma}^c + i\nu_{\vec{k},\gamma}^s),$$

де $\nu_{\vec{k},\gamma}^c$ та $\nu_{\vec{k},\gamma}^s$ – дійсні числа, які приймають значення від мінус до плюс безмежності

$$(d\nu) = \prod_{\gamma} \left\{ d\nu_{0,\gamma} \prod_k' d\nu_{\vec{k}}^c d\nu_{\vec{k}}^s \right\}.$$

Для $\bar{J}(\nu)$ із (1.27) знаходимо

$$\begin{aligned} \bar{J}(\nu) &= \frac{1}{\Xi_0} \prod_{\gamma} \sum_{N_{\gamma}=1}^{\infty} \frac{1}{N_{\gamma}!} e^{\beta \mu_{\gamma} N_{\gamma}} \int \left(dr_1^{(\gamma)} \dots dr_{N_{\gamma}}^{(\gamma)} \right) \times \\ &\times \exp(-2\pi i \sum_{\vec{k}} \nu_{\vec{k},\gamma} \hat{\rho}_{\vec{k},\gamma}). \end{aligned} \quad (1.28)$$

Зауважимо, що (1.28) принципово відрізняється від аналогічного виразу в [8], де в підінтегральному виразі містилася взаємодія внаслідок присутності множника

$$\exp(-\beta \Psi_{\gamma\delta}(r_{ij})),$$

Це спричинило суттєве ускладнення розрахунків $\bar{J}(\nu)$, хоча для потенціалу взаємодії $\Psi_{\gamma\delta}(r)$ використовувалася найпростіша залежність (1.2). В даному випадку розрахунок (1.28) можна здійснити точно, хоча результат зображається у вигляді безмежного кумулянтного ряду.

$$J(\nu) = \exp \left\{ \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\gamma_1, \dots, \gamma_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} \mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n} \nu_{k_1 \gamma_1} \dots \nu_{k_n \gamma_n} \right\}. \quad (1.29)$$

Тут величина n_0 прямує до безмежності, а $\mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(k_1, \dots, k_n)$ – n -тий кумулянт, який визначається із співвідношення

$$\mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(k_1, \dots, k_n) = \frac{\partial^n \ln \bar{J}(\nu)}{\partial \nu_{k_1, \gamma_1} \dots \partial \nu_{k_n, \gamma_n}} \Big|_{\nu_{k_i, \gamma_i} = 0}. \quad (1.30)$$

Оскільки при розрахунку (1.28) відсутня взаємодія² маємо

$$\mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(k_1, \dots, k_n) = (-2\pi i)^n V z_{\gamma}' \delta_{\gamma_1, \gamma_2} \dots \delta_{\gamma_1, \gamma_n} \delta_{\vec{k}_1 + \dots + \vec{k}_n}. \quad (1.31)$$

²Зауважимо, що запропонований тут підхід відрізняється від циклу попередніх робіт [1-9] не відсутністю чи наявністю системи відліку. Насправді система відліку присутня в обох підходах. Відмінність полягає в тому, що роботи [1-9] використовують систему відліку у вигляді системи пружних кульок із взаємодією (1.2), а підхід, який є запропонований в даній роботі використовує в якості системи відліку не взаємодіючу систему, для якої відомий точний вигляд великої статистичної суми (1.10).

де $z_{\gamma}' = z_{\gamma}/\Lambda_{\gamma}^3$. Внаслідок наявності символів Кронеккера $\delta_{\gamma_1 \gamma_n}$ всі перехресні кумулянти (типу \mathcal{M}_{ab} чи \mathcal{M}_{aab} тощо) обертаються в нуль. Зауважимо, що аналогічні кумулянти відмінні від нуля в роботі [8]. Там вони виражаються через фур'є-образи кореляційних функцій системи відліку. Відмінність від нуля перехресних кумулянтів приводить до наявності в показнику експоненти виразу (1.29) доданків, які створюють принципові проблеми при розрахунку інтегралів за змінними $(d\nu)$ при розрахунку великої статистичної суми (1.27) при виході за межі гаусового наближення.

Іншою особливістю виразів (1.31) є те, що для будь-якого значення n можна визначити знак кумулянта. Легко бачити, що знак мінус в показнику експоненти (1.29) буде для другого, шостого, десятого і т.д. кумулянтів. Для четвертого, восьмого та решти кумулянтів, кратних до чотирьох, будемо мати знак плюс біля відповідної степені змінної ν . Тому при виборі величини $n_0 > 2$ у виразі (1.29) слід обмежитись $n_0 = 6$, а не $n_0 = 4$, оскільки подальше інтегрування зі змінними ν в (1.27) приведе до нефізичних розбіжностей [14, 15]. Після завершення розрахунку Ξ слід виразити μ_{γ} через число частинок N_{γ} , знайдене із останньої умови (1.8).

Таким чином, маємо наступне представлення великої статистичної суми багатокомпонентної системи

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \int (d\rho) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\gamma, \delta} \frac{\beta}{V} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{\vec{k},\gamma} \rho_{\vec{k},\delta} \right] \times \\ &\times \int (d\nu) \exp \left[2\pi i \sum_{\gamma} \sum_k \nu_{\vec{k},\gamma} \rho_{\vec{k},\gamma} \right] \exp \left[\sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\gamma_1, \dots, \gamma_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} \times \right. \\ &\left. \times \mathcal{M}_{n\gamma}(k_1, \dots, k_n) \nu_{\vec{k}_1, \gamma_1} \dots \nu_{\vec{k}_n, \gamma_n} \right], \end{aligned} \quad (1.32)$$

де для Ξ_0 маємо вираз (1.10), $U_{\gamma\delta}(k)$ – фур'є-образи повної міжчастинкової взаємодії (1.22), кумулянти $\mathcal{M}_{n,\gamma}(k_1, \dots, k_n)$ виражаються через активності $z_{\gamma} = \exp(\beta \mu_{\gamma})$ та містять символи Кронеккера як за сортами, так і за хвильовими векторами, як це слідує із (1.31). Тому із (1.32) отримуємо

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \int (d\rho) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\gamma, \delta} \frac{\beta}{V} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{\vec{k},\gamma} \rho_{\vec{k},\delta} \right] \times \\ &\times \int (d\nu) \exp \left[2\pi i \sum_{\gamma} \sum_k \nu_{\vec{k},\gamma} \rho_{\vec{k},\gamma} \right] \exp \left[\sum_{n \geq 1} \frac{(-2\pi i)^n}{n!} \sum_{\gamma} \sum_{k_1, \dots, k_n} \times \right. \end{aligned}$$

$$\times V z'_\gamma \nu_{k_1, \gamma} \dots \nu_{k_n, \gamma} \delta_{\vec{k}_1 + \dots + \vec{k}_n}], \quad (1.33)$$

Далі є два шляхи для розрахунку (1.33). Перший з них полягає в інтегруванні за змінними $\nu_{k, \gamma}$, отриманню явного виразу відносно змінних $\rho_{k, \gamma}$ і подальшого поетапного розрахунку статистичної суми відповідно до методики, запропонованої в [16]. При цьому спосіб розрахунку термодинамічних величин слід змінити у відповідності до роботи [17], де запропоновано метод послідовного врахування зовнішнього поля, яке в даній задачі еквівалентне до наявності хімічних потенціалів μ_γ .

Щоб проінтегрувати за змінними $\nu_{k, \gamma}$, нам слід спочатку перейти від розгляду неперервної системи до моделі граткового газу. Для цього розіб'ємо об'єм системи V на \mathcal{B} комірок однакового розміру $v = c^3$, $V = \mathcal{B}v$; причому так, щоб розмір комірки приблизно відповідав розмірам частинок. Далі, перейдемо в (1.33) до змінних $\rho'_{k, \gamma} = \rho_{k, \gamma} / \sqrt{\mathcal{B}}$, $\nu'_{k, \gamma} = \sqrt{\mathcal{B}} \nu_{k, \gamma}$, і опустивши штрихи, введемо для них вузлове представлення

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}} \sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad \tilde{\rho}_1 = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (1.34)$$

Тепер хвильовий вектор \vec{k} буде змінюватися в межах першої зони Брілюєна

$$\mathcal{B} = \left\{ \vec{k} = (k_x, k_y, k_z); k_i = -\frac{\pi}{c} + \frac{\pi}{c} \frac{n_i}{L_i}; n_i = 0, 1, \dots, 2L_i; \right. \\ \left. L_i = \left(\frac{V}{v} \right)^{(1/3)}; i = x, y, z \right\} \quad (1.35)$$

що відповідає об'єму періодичності $V = \mathcal{B}c^3$

$$\Lambda = \left\{ \vec{l} = (l_x, l_y, l_z) | l_i = cn_i; n_i = 1, 2, \dots, L_i; L_i = \frac{V}{c^3}; i = x, y, z \right\} \quad (1.36)$$

в межах якого змінюється вектор \vec{l} .

В такому випадку, (1.33) набуває вигляду

$$\Xi = j \Xi_0 \int (d\rho) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\gamma \delta} \frac{\mathcal{B}}{V} \sum_{k \in \mathcal{B}} \beta U_{\gamma \delta}(k) \rho_{k, \gamma} \rho_{-k, \delta} \right] \prod_{\gamma} \prod_{l \in \Lambda} I_l(\rho) \quad (1.37)$$

де $j \prod I_l(\rho)$ відповідає інтегруванню по ν

$$I_l(\rho) = \int (d\nu_l) \exp(2\pi i \nu_l \rho_{l, \gamma}) \exp \left(\nu z \sum_{n=1}^{n_0} \frac{(-2\pi i)^n}{n!} \nu_{l, \gamma}^n \right) \quad (1.38)$$

Якщо обмежитися наближенням $n_0 = 6$ і ввести позначення

$$\phi(\nu) = 2\pi \nu_l - \frac{(2\pi)^3}{3!} \nu_l^3 + \frac{(2\pi)^5}{5!} \nu_l^5 \\ \Upsilon(\nu) = \frac{(2\pi)^2}{2!} \nu_l^2 - \frac{(2\pi)^4}{4!} \nu_l^4 + \frac{(2\pi)^6}{6!} \nu_l^6 \quad (1.39)$$

то $I_l(\rho)$ можна представити у вигляді

$$I_l(\rho) = e^{c_0} \exp \left(-\sum_{n=1}^{n_0} \frac{c_n}{n!} \rho_{l, \gamma}^n \right) \quad (1.40)$$

де величина c_n виражається через спецфункції

$$L_n = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \nu^n [\cos(\nu z \phi(\nu)) - i \sin(\nu z \phi(\nu))] e^{-\nu z \Upsilon(\nu)} \quad (1.41)$$

наступними співвідношеннями

$$e^{c_0} = L_0 \\ c_1 = -ie^{-c_0} 2\pi L_1 \\ c_2 = c_1^2 + e^{-c_0} (2\pi)^2 L_2 \\ c_3 = -c_1^3 + 3c_1 c_2 + ie^{-c_0} (2\pi)^3 L_3 \\ c_4 = c_1^4 - 6c_1^2 c_2 + 4c_1 c_3 + 3c_2^2 - e^{-c_0} (2\pi)^4 L_4 \\ c_5 = -c_1^5 + 10c_1^3 c_2 - 10c_1^2 c_3 + 5c_1 c_4 - 15c_1 c_2^2 + 10c_2 c_3 - ie^{-c_0} (2\pi)^5 L_5 \\ c_6 = c_1^6 - 15c_1^4 c_2 + 20c_1^3 c_3 - 15c_1^2 c_4 + 45c_1^2 c_2^2 - 60c_1 c_2 c_3 + 6c_1 c_5 - \\ - 15c_2^3 + 15c_2 c_4 + 10c_3^2 + e^{-c_0} (2\pi)^6 L_6$$

Тепер можемо записати велику статистичну суму у формі

$$\Xi = j \Xi_0 \int (d\rho) \left[-\sum_{\gamma} c_1 \sqrt{\mathcal{B}} \rho_{0, \gamma} - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \delta} \frac{\mathcal{B}}{V} \sum_{k \in \mathcal{B}} U_{\gamma \delta} \rho_{k, \gamma} \rho_{-k, \delta} \right. \\ \left. - \sum_{\gamma} \left(\frac{c_2}{2} \sum_{k \in \mathcal{B}} \rho_{k, \gamma} \rho_{-k, \delta} - \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}} \frac{c_3}{3!} \sum_{k_1, \dots, k_3} \rho_{k_1, \gamma} \dots \rho_{k_3, \gamma} \delta_{k_1 + \dots + k_3} \right) \right. \\ \left. - \frac{1}{\mathcal{B}} \frac{c_4}{4!} \sum_{k_1, \dots, k_4} \rho_{k_1, \gamma} \dots \rho_{k_4, \gamma} \delta_{k_1 + \dots + k_4} - \dots \right] \quad (1.42)$$

яка дозволяє дослідження методом, що був запропонований для розрахунку статистичної суми моделі Ізінга [16] і узагальнений на випадок наявності зовнішнього поля [17]

Другий шлях розрахунку (1.33) полягає в переході від сортових КЗ $\rho_{k,\gamma}$ до змінних, які б характеризували густинні та відносні концентраційні процеси. Наступний розділ присвячений саме такому способу розрахунку.

Отриманий вище вираз (1.33) із кумулянтами (1.31) є записом великої статистичної суми системи декількох сортів a_1, a_2, \dots, a_m нейтральних частинок із попарним потенціалом взаємодії (1.13), який містить відштовхувальну частину $\Psi_{\gamma\delta}(r)$ із (1.14) та притягальну складову (1.16). При цьому відштовхувальна частина $\Psi_{\gamma\delta}(r)$ містить параметр $\sigma_{\gamma\delta}$, який характеризує власні розміри частинок, а також параметри $A_{\gamma\delta}$ та $\Delta_{\gamma\delta}$, які характеризують індивідуальні особливості відштовхування частинок сортів γ та δ . Притягальна частина $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(r)$ містить параметр $R_{\gamma\delta}$ (значення r , при якому досягається мінімум $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(r)$), який пов'язаний із $\sigma_{\gamma\delta}$ співвідношенням (1.18) та параметри $\epsilon_{\gamma\delta}$, $\alpha_{\gamma\delta}$ та s , які описують особливості взаємодії частинок сорту γ та δ .

Крім представлення (1.33), яке слідує із формули (1.9) та форми якобіану переходу (1.25), має місце інше представлення великої статистичної суми n -компонентної системи нейтральних частинок. Воно слідує із виразу (1.25), який можемо записати у двох еквівалентних формах, використовуючи властивість

$$\exp\left(\sum_{\gamma} \beta \mu_{\gamma} N_{\gamma}\right) = \exp\left(\sum_{\gamma} \beta \mu_{\gamma} \hat{\rho}_{0,\gamma}\right). \quad (1.43)$$

Приймаючи до уваги наявність в (1.25) добутку δ -функції, маємо

$$\exp\sum_{\gamma} (\beta \mu_{\gamma} \hat{\rho}_{0,\gamma}) = \exp\sum_{\gamma} (\beta \mu_{\gamma} \rho_{0,\gamma}). \quad (1.44)$$

Використовуючи останню рівність, запишемо статсуму (1.9) у вигляді

$$\Xi = \int (d\rho) \exp\left[-\frac{\beta}{2V} \sum_{\gamma,\delta} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{k,\gamma} \rho_{-k,\delta} + \sum_{\gamma} \beta \mu_{\gamma} \rho_{0,\gamma}\right] J_0(\rho), \quad (1.45)$$

де величина $J_0(\rho)$ відрізняється від аналогічної величини із (1.25)

відсутністю залежності від хімічного потенціалу. Маємо

$$J_0(\rho) = \prod_{\gamma} \sum_{N_{\gamma}=0}^{\infty} \frac{1}{N_{\gamma}!} \int (d\Gamma_{\gamma}) \left\{ \delta(\rho_{0,\gamma} - \hat{\rho}_{0,\gamma}) \prod_{k \neq 0} \delta(\rho_{k,\gamma} - \hat{\rho}_{k,\gamma}) \right\}. \quad (1.46)$$

Використовуючи інтегральне представлення (1.26) знаходимо

$$\Xi = \int (d\rho) \exp\left[-\frac{\beta}{2V} \sum_{\gamma,\delta} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{\vec{k},\gamma} \rho_{-\vec{k},\delta} + \sum_{\gamma} \beta \mu_{\gamma} \rho_{0,\gamma}\right] \int (d\nu) \exp(2\pi i \sum_{\gamma} \sum_k \nu_{k,\gamma} \rho_{k,\gamma}) \bar{J}_0(\nu), \quad (1.47)$$

де

$$\bar{J}_0(\nu) = \prod_{\gamma} \sum_{N_{\gamma}=0}^{\infty} \frac{1}{N_{\gamma}!} \int (dr^{\gamma}) \exp(-2\pi i \sum_k [\nu_{k,\gamma} \hat{\rho}_{k,\gamma}]).$$

Зобразимо $\bar{J}_0(\nu)$ у вигляді кумулянтного ряду

$$\bar{J}_0(\nu) = \prod_{\gamma} \exp\left[\sum_{n=0}^{n_0} \frac{(-2\pi i)^n}{n!} \mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}^{(0)}(k_1 \dots k_n) \nu_{k_1 \gamma_1 \dots \nu_{k_n \gamma_n}\right]. \quad (1.48)$$

Знайдемо кумулянти $\mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}^{(0)}(k_1 \dots k_n)$ із умови (1.30). Для n -того кумулянта:

$$\mathcal{M}_{n\gamma}(k_1, \dots, k_n) = V \delta_{k_1 + \dots + k_n}. \quad (1.49)$$

Вираз не залежить від сорту частинки. Тому маємо альтернативу (1.33)

$$\Xi = \Xi_0 \int (d\rho) \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{\gamma,\delta} \frac{\beta}{V} \sum_k U_{\gamma\delta}(k) \rho_{k,\gamma} \rho_{-k,\delta} + \beta \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \rho_{0,\gamma}\right] \int (d\nu) \exp(2\pi i \sum_{\gamma} \sum_k \nu_{k,\gamma} \rho_{k,\gamma}) \prod_{\gamma} \exp\left[\sum_{n=1}^{n_0} \frac{(-2\pi i)^n}{n!} \sum_{k_1, \dots, k_n} V \nu_{k_1, \gamma_1 \dots \nu_{k_n, \gamma_n}} \delta_{k_1 + \dots + k_n}\right] \quad (1.50)$$

Зауважимо, що з математичної точки зору представлення (1.33) та (1.50) є еквівалентними. Який з них зручніший для використання, стане зрозуміло з подальшого розгляду.

2. Представлення великої статистичної суми двосортної неперервної системи поблизу критичних точок розшарування та переходу рідина-газ

Даний розділ буде присвячений розрахунку виразу (1.33) для випадку двосортної системи, для якої ми введемо концентраційні змінні, які відповідальні за фазовий перехід розшарування, і густинні, що відповідають фазовому переходу рідина-газ в системі.

Виконаємо в (1.33) заміну змінних $\rho_{k,\gamma}$ наступним чином

$$\rho_{\bar{k},a} = \frac{1}{2}\sqrt{\mathcal{B}}(\eta_{\bar{k}} + \sigma_{\bar{k}}), \quad \rho_{\bar{k},b} = \frac{1}{2}\sqrt{\mathcal{B}}(\eta_{\bar{k}} - \sigma_{\bar{k}}). \quad (2.1)$$

Для нових змінних $\eta_{\bar{k}}$ та $\sigma_{\bar{k}}$ маємо рівності

$$\eta_{\bar{k}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}}(\rho_{\bar{k},a} + \rho_{\bar{k},b}); \quad \sigma_{\bar{k}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}}(\rho_{\bar{k},a} - \rho_{\bar{k},b}). \quad (2.2)$$

Зміна $\eta_{\bar{k}}$ описує густинні ефекти, а змінна $\sigma_{\bar{k}}$ – концентраційні [2–4]. Поряд із (2.1) виконаємо в (1.33) також заміну змінних

$$\nu_{\bar{k},a} = \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{B}}}(\varphi_{\bar{k}} + \psi_{\bar{k}}); \quad \nu_{\bar{k},b} = \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{B}}}(\varphi_{\bar{k}} - \psi_{\bar{k}}). \quad (2.3)$$

Тут

$$\varphi_{\bar{k}} = \sqrt{\mathcal{B}}(\nu_{\bar{k},a} + \nu_{\bar{k},b}); \quad \psi_{\bar{k}} = \sqrt{\mathcal{B}}(\nu_{\bar{k},a} - \nu_{\bar{k},b}). \quad (2.4)$$

Елемент фазового простору

$$(d\rho)(d\nu) = (2)^{-4\mathcal{B}}(d\eta)^{\mathcal{B}}(d\sigma)^{\mathcal{B}}(d\varphi)^{\mathcal{B}}(d\psi)^{\mathcal{B}}. \quad (2.5)$$

Приймаючи до уваги (2.1) та (2.3), знаходимо

$$\Xi = (2)^{-4\mathcal{B}}\Xi_0 \int (d\eta)(d\sigma)J(\eta, \sigma) \times \exp \left\{ -\frac{1}{2}\beta \sum_{\bar{k} \in \mathcal{B}} \left[V(k)\eta_{\bar{k}}\eta_{-\bar{k}} + \Psi(k)\eta_{\bar{k}}\sigma_{-\bar{k}} + W(k)\sigma_{\bar{k}}\sigma_{-\bar{k}} \right] \right\}, \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} V(k) &= \frac{1}{4c^3} (U_{aa}(k) + 2U_{ab}(k) + U_{bb}(k)), \\ \Psi(k) &= \frac{1}{2c^3} (U_{aa}(k) - U_{bb}(k)), \\ W(k) &= \frac{1}{4c^3} (U_{aa}(k) - 2U_{ab}(k) + U_{bb}(k)). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Якобіан переходу $J(\eta, \sigma)$ має вигляд

$$J(\eta, \sigma) = \int (d\varphi)(d\psi) \exp \left[\pi i \sum_{k \in \mathcal{B}} (\varphi_{\bar{k}}\eta_{\bar{k}} + \psi_{\bar{k}}\sigma_{\bar{k}}) \right] J(\varphi, \psi). \quad (2.8)$$

Для $J(\varphi, \psi)$ маємо вираз

$$\begin{aligned} J(\varphi, \psi) &= \exp \left\{ -\pi i \sqrt{\mathcal{B}} n_{aa} \varphi_0 - \pi i \sqrt{\mathcal{B}} n_{ab} \psi_0 - \right. \\ &\quad - \frac{\pi^2}{2} \sum_{k \in \mathcal{B}} \left[n_{aa} (\varphi_{\bar{k}} \varphi_{-\bar{k}} + \psi_{\bar{k}} \psi_{-\bar{k}}) + 2n_{ab} \varphi_{\bar{k}} \psi_{-\bar{k}} \right] + \\ &\quad + \frac{(-\pi i)^3}{3!} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}} \sum_{k_1, \dots, k_3} \left[n_{aa} (\varphi_{\bar{k}_1} \varphi_{\bar{k}_2} \varphi_{\bar{k}_3} + 3\varphi_{\bar{k}_1} \psi_{\bar{k}_2} \psi_{\bar{k}_3}) + \right. \\ &\quad + n_{ab} (3\psi_{\bar{k}_1} \varphi_{\bar{k}_2} \varphi_{\bar{k}_3} + \psi_{\bar{k}_1} \psi_{\bar{k}_2} \psi_{\bar{k}_3}) \left. \right] \delta_{\bar{k}_1 + \bar{k}_2 + \bar{k}_3} + \\ &\quad + \frac{(\pi i)^4}{4!} \frac{1}{\mathcal{B}} \sum_{k_1, \dots, k_4} \left[n_{aa} (\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_4} + 6\varphi_{\bar{k}_1} \varphi_{\bar{k}_2} \psi_{\bar{k}_3} \psi_{\bar{k}_4} + \psi_{\bar{k}_1} \dots \psi_{\bar{k}_4}) + \right. \\ &\quad + n_{ab} (4\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_3} \psi_{\bar{k}_4} + 4\psi_{\bar{k}_1} \dots \psi_{\bar{k}_3} \varphi_{\bar{k}_4}) \left. \right] \delta_{\bar{k}_1 + \dots + \bar{k}_4} + \\ &\quad + \frac{(-i\pi)^5}{5!} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{B}}^{3/2}} \sum_{k_1, \dots, k_5} \left[n_{aa} (\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_5} + \right. \\ &\quad + 10\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_3} \psi_{\bar{k}_4} \psi_{\bar{k}_5} + 5\varphi_{\bar{k}_1} \psi_{\bar{k}_4} \dots \psi_{\bar{k}_5}) + \\ &\quad + n_{ab} (5\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_4} \psi_{\bar{k}_5} + 10\varphi_{\bar{k}_1} \varphi_{\bar{k}_2} \psi_{\bar{k}_3} \dots \psi_{\bar{k}_5} + \psi_{\bar{k}_1} \dots \psi_{\bar{k}_5}) \left. \right] \\ &\quad + \delta_{\bar{k}_1 + \dots + \bar{k}_5} - \frac{\pi^6}{6!} \frac{1}{\mathcal{B}^2} \sum_{k_1, \dots, k_6} \left[n_{aa} (\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_6} + \right. \\ &\quad + 15\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_4} \psi_{\bar{k}_5} \psi_{\bar{k}_6} + 15\varphi_{\bar{k}_1} \varphi_{\bar{k}_2} \psi_{\bar{k}_3} \dots \psi_{\bar{k}_6} + \psi_{\bar{k}_1} \dots \psi_{\bar{k}_6}) + \\ &\quad + n_{ab} (6\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_5} \psi_{\bar{k}_6} + 20\varphi_{\bar{k}_1} \dots \varphi_{\bar{k}_3} \psi_{\bar{k}_4} \dots \psi_{\bar{k}_6} + \\ &\quad + 6\varphi_{\bar{k}_1} \psi_{\bar{k}_2} \dots \psi_{\bar{k}_6}) \left. \right] \delta_{\bar{k}_1 + \dots + \bar{k}_6} \dots \left. \right\}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Тут

$$\begin{aligned} n_{aa} &\equiv \frac{V}{\mathcal{B}} (e^{\beta\mu'_a} + e^{\beta\mu'_b}) \equiv v(z'_a + z'_b) \\ n_{ab} &\equiv \frac{V}{\mathcal{B}} (e^{\beta\mu'_a} - e^{\beta\mu'_b}) \equiv v(z'_a - z'_b). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Підставляючи (2.9) в (2.8), а останній вираз в (2.6), одержуємо загальне представлення великої статистичної суми двокомпонентної

просторово- однорідної системи нейтральних частинок поблизу критичних точок фазового переходу розшарування та рідина-газ

$$\Xi = \Xi_0 2^{-4B} \int (d\eta)(d\sigma) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta \frac{B}{V} \sum_{k \in B} [V(k) \eta_{\vec{k}} \eta_{-\vec{k}} + \Psi(k) \eta_{\vec{k}} \sigma_{-\vec{k}} + W(k) \sigma_{\vec{k}} \sigma_{-\vec{k}}] \right\} \int (d\varphi)(d\psi) \exp \left[\pi i \sum_{k \in B} (\varphi_k \eta_k + \psi_k \sigma_k) \right] J(\varphi, \psi). \quad (2.11)$$

Подальшим завданням є розрахунок явного виразу (2.11). Виконаємо його в декілька етапів. Спочатку знайдемо гаусове наближення статистичної суми (2.11) та інших термодинамічних функцій. Зрозуміло, що такі розрахунки справедливі для області високих температур ($T > T_G$). Наступним етапом буде використання негаусових розподілів флуктуацій і опис критичної області.

Особливістю розрахунку є те, що після формального розрахунку Ξ слід знайти вирази для хімічних потенціалів як функцій середнього числа частинок, а лише тоді отримати рівняння стану.

3. Гаусове наближення для якобіану переходу в просторі густинних (η_k) та концентраційних (σ_k) змінних

Використаємо вираз (2.11) для розрахунку великої статистичної суми двокомпонентної системи нейтральних частинок, де для якобіану $J(\varphi, \psi)$ скористаємося гаусовим наближенням. Останнє полягає в нехтуванні доданками вище другого степеня змінних φ_k та ψ_k у виразі (2.9). Маємо

$$\Xi_G = \Xi_0 2^{-4B} \int (d\eta)(d\sigma) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta \sum_{k \in B} [V(k) \eta_k \eta_{-k} + \Psi(k) \eta_k \sigma_{-k} + W(k) \sigma_k \sigma_{-k}] \right\} J_G(\eta, \sigma). \quad (3.1)$$

Тут

$$J_G(\eta, \sigma) = \int (d\varphi)(d\psi) \exp(\pi i \sum_{k \in B} (\varphi_k \eta_k + \psi_k \sigma_k)) J(\varphi, \psi), \quad (3.2)$$

причому $J_G(\varphi, \psi)$ гаусове наближення виразу (2.9)

$$J_G(\varphi, \psi) = \exp \left\{ -\pi i \sqrt{B} (n_{aa} \varphi_0 + n_{ab} \psi_0) - \frac{\pi^2}{2} \sum_{k \in B} [n_{aa} (\varphi_k \varphi_{-k} + \psi_k \psi_{-k}) + 2n_{ab} \varphi_k \psi_{-k}] \right\}. \quad (3.3)$$

Зобразимо (3.2) у так званому вузловому представленні

$$J_G^{(1)}(\eta, \sigma) = j_\varphi j_\psi \prod_{l=1}^B \int_{-\infty}^{\infty} d\psi_l \exp(\pi i \psi_l \sigma_l - i \pi n_{ab} \psi_l - \frac{\pi^2}{2} n_{aa} \psi_l^2) J_\psi, \quad (3.4)$$

де

$$J_\psi = \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_l \exp \left\{ \pi i \varphi_l \eta_l - i \pi n_{aa} \varphi_l - \frac{\pi^2}{2} n_{aa} \varphi_l^2 - \pi^2 n_{ab} \varphi_l \psi_l \right\}. \quad (3.5)$$

Тут j_φ – якобіан переходу від φ_k до φ_l змінних, а j_ψ від ψ_k до ψ_l :

$$d\varphi_0 \prod_k d\varphi_k^e d\varphi_k^s = j_\varphi \prod_l \varphi_l; \quad j_\varphi = j_\psi = 2^{(B-1)/2}. \quad (3.6)$$

Результат розрахунку (3.5) наступний

$$J_\psi = \left(\frac{2}{\pi n_{aa}} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2n_{aa}} \eta_l^2 + \eta_l - \frac{n_{aa}}{2} - i \pi \frac{n_{ab}}{n_{aa}} \eta_l \psi_l + \frac{\pi^2}{2} \frac{n_{ab}^2}{n_{aa}} \psi_l^2 + i \pi n_{ab} \psi_l \right]. \quad (3.7)$$

Зауважимо, що останній доданок в показнику експоненти (3.7) скорочується із відповідним доданком в (3.4). Маємо

$$J_G(\eta, \sigma) = j_\varphi j_\psi \left(\frac{2}{\pi n_{aa}} \right)^{B/2} e^{-\frac{1}{2} B n_{aa}} \times \exp \left(-\frac{1}{2n_{aa}} \sum_l \eta_l^2 + \sum_l \eta_l \right) \prod_l I_l(\sigma, \eta), \quad (3.8)$$

де

$$I_l(\sigma, \eta) = \int_{-\infty}^{\infty} d\psi_l \exp \left(\pi i \psi_l \sigma_l - i \pi \frac{n_{ab}}{n_{aa}} \eta_l \psi_l - \frac{\pi^2}{2} n_{aa} \psi_l^2 \left(1 - \frac{n_{ab}^2}{n_{aa}^2} \right) \right). \quad (3.9)$$

Цей інтеграл обчислюється точно і для $\Xi_G^{(1)}$ отримуємо

$$\begin{aligned} \Xi_G^{(1)} &= \Xi_G^{(0)} \int (d\eta)(d\sigma) \exp \left\{ \sqrt{\mathcal{B}}\eta_0 - \frac{1}{2} \sum_{k \in \mathcal{B}} \left[D_\eta(k) \eta_{\bar{k}} \eta_{-\bar{k}} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + D_{\eta\sigma}(k) \eta_{\bar{k}} \sigma_{-k} + D_\sigma(k) \sigma_k \sigma_{-k} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

де введено позначення

$$\Xi_G^{(0)} = \Xi_0 2^{-(2\mathcal{B}+1)} \pi^{-\mathcal{B}} \exp \left[-\frac{1}{2} \mathcal{B} n_{aa} \right] (v^2 z'_a z'_b)^{-\frac{1}{2}\mathcal{B}}, \quad (3.11)$$

а також

$$\begin{aligned} D_\eta(k) &= \beta V(k) + \frac{1}{4v} \left(e^{-\beta\mu'_a} + e^{-\beta\mu'_b} \right) \\ D_{\eta\sigma}(k) &= \beta \Psi(k) + \frac{1}{2v} \left(e^{-\beta\mu'_a} - e^{-\beta\mu'_b} \right), \\ D_\sigma(k) &= \beta W(k) + \frac{1}{4v} \left(e^{-\beta\mu'_a} + e^{-\beta\mu'_b} \right). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Вираз (3.10) отриманий із (3.1) шляхом інтегрування за змінними $\psi_{\bar{k}}$, а згодом за змінними ψ_k . При розрахунку (3.2) можемо змінити порядок інтегрування: спочатку виконати розрахунок інтегралів за змінними ψ_k , а тоді за змінними φ_k . Результат від цього не зміниться.

Наступним кроком розрахуємо вираз (3.10), взявши спочатку інтеграл по змінних σ_k , а потім по η_k . Отримаємо

$$\begin{aligned} \Xi_G^{(1)} &= \Xi_0 (v^2 z'_a z'_b)^{-\mathcal{B}/2} \exp\left(-\frac{v\mathcal{B}}{2}(z'_a + z'_b)\right) \times \\ &\quad \times \exp\left(\frac{2\mathcal{B}D_\sigma(0)}{4D_\sigma(0)D_\eta(0) - D_{\eta\sigma}^2(0)}\right) \prod_k (4D_\sigma(k)D_\eta(k) - D_{\eta\sigma}^2(k))^{-1/2} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Знайшовши вираз для $\ln \Xi_G$, тепер можна записати рівняння стану

$$\begin{aligned} \frac{pV}{k_B T} &= \ln \Xi_0 - \frac{\mathcal{B}}{2} \ln(v^2 z'_a z'_b) - \frac{v\mathcal{B}}{2}(z'_a + z'_b) + \frac{2\mathcal{B}D_\sigma(0)}{4D_\sigma(0)D_\eta(0) - D_{\eta\sigma}^2(0)} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k \in \mathcal{B}} \ln(4D_\sigma(k)D_\eta(k) - D_{\eta\sigma}^2(k)) \end{aligned} \quad (3.14)$$

виразивши попередньо величини z'_γ ($\gamma = a, b$) через середні числа частинок різних сортів N_γ за допомогою рівняння

$$\bar{N}_\gamma = z_\gamma \frac{\partial}{\partial z_\gamma} \ln \Xi \quad (3.15)$$

Зауважимо, що рівняння (3.14) має місце лише для високих температур. Для опису системи в області низьких температур, яка включає рідку фазу, необхідно використовувати негаусові розподіли флуктуацій параметра порядку. При цьому, якщо температури низькі та значно менші за $T_c^{(G)}$, то можливо слід використати інверсний гаусовий режим, який утворюється в результаті виділення частини вільної енергії, пов'язаної з параметром порядку. Для низьких температур будемо мати знову гаусовий розподіл флуктуацій (інверсний), однак буде присутня вільна енергія впорядкування (енергія Ландау).

Якщо в (1.33) не робити перетворення (2.1 - 2.3), а проводити розрахунки в сортових змінних $\rho_{k,\gamma}$, то в гаусовому наближенні отримаємо наступний вираз

$$\begin{aligned} \Xi &= \exp\left(\frac{V}{2}(z'_a + z'_b)(v^2 z'_a z'_b)^{-\mathcal{B}/2}\right) \\ &\quad \times \exp\left(\frac{\mathcal{B}}{2} \frac{(d_a(0) + d_b(0) - 2d_{ab}(0))}{d_a(0)d_b(0) - d_{ab}^2(0)}\right) \prod_k (d_a(k)d_b(k) - d_{ab}^2(k))^{-1/2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

де для зручності введені наступні позначення

$$\begin{aligned} d_\gamma(k) &= \frac{1}{v} \left[\beta U_{\gamma\gamma}(k) + \frac{1}{z'_\gamma} \right], \quad \gamma = a, b; \\ d_{ab}(k) &= \frac{\beta U_{ab}(k)}{v} \end{aligned} \quad (3.17)$$

причому вирази (3.16) і (3.13) абсолютно однакові, якщо коефіцієнти (3.12) і (3.17) виразити через потенціал взаємодії між частинками $U_{\gamma\delta}(k)$ і величини z'_γ . Зокрема для рівняння стану маємо

$$\begin{aligned} \frac{pV}{k_B T} &= \frac{V}{2}(z'_a + z'_b) + \\ &\quad + \frac{Bv}{2} \frac{(z'_a + z'_b + z'_a z'_b \beta(U_{aa}(0) + U_{bb}(0) - 2U_{ab}(0)))}{(1 + \beta z'_a U_{aa}(0) + \beta z'_b U_{bb}(0) + z'_a z'_b \beta^2(U_{aa}(0)U_{bb}(0) - U_{ab}^2(0)))} - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k \in \mathcal{B}} \ln [1 + \beta z'_a U_{aa}(k) + \beta z'_b U_{bb}(k) + z'_a z'_b \beta^2(U_{aa}(k)U_{bb}(k) - U_{ab}^2(k))] \end{aligned}$$

де величини z'_a і z'_b мають бути визначеними за допомогою системи рівнянь

$$\langle N_\gamma \rangle = z_\gamma \frac{\partial}{\partial z_\gamma} \ln \Xi_G = \frac{V}{2} z'_\gamma + \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{V}{2} \frac{z'_\gamma (1 + z'_\delta \beta (U_{\gamma\gamma}(0) + U_{\delta\delta}(0) - 2U_{\gamma\delta}(0)))}{1 + z'_\gamma \beta U_{\gamma\gamma}(0) + z'_\delta \beta U_{\delta\delta}(0) + z'_\gamma z'_\delta \beta^2 (U_{\gamma\gamma}(0)U_{\delta\delta}(0) - U_{\gamma\delta}^2(0))} - \\
& - \frac{V z'_\gamma}{2} \frac{[z'_\gamma + z'_\delta + z'_\gamma z'_\delta \beta (U_{\gamma\gamma}(0) + U_{\delta\delta}(0) - 2U_{\gamma\delta}(0))]}{[1 + z'_\gamma \beta U_{\gamma\gamma}(0) + z'_\delta \beta U_{\delta\delta}(0) + z'_\gamma z'_\delta \beta^2 (U_{\gamma\gamma}(0)U_{\delta\delta}(0) - U_{\gamma\delta}^2(0))]^2} \\
& \times [\beta U_{\gamma\gamma}(0) + \beta^2 z'_\delta (U_{\gamma\gamma}(0)U_{\delta\delta}(0) - U_{\gamma\delta}^2(0))] - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{k \in B} \frac{z'_\gamma [\beta U_{\gamma\gamma}(k) + z'_\delta \beta^2 (U_{\gamma\gamma}(k)U_{\delta\delta}(k) - U_{\gamma\delta}^2(k))]}{1 + z'_\gamma \beta U_{\gamma\gamma}(k) + z'_\delta \beta U_{\delta\delta}(k) + z'_\gamma z'_\delta \beta^2 (U_{\gamma\gamma}(k)U_{\delta\delta}(k) - U_{\gamma\delta}^2(k))}
\end{aligned}$$

Тут $\gamma = a, b$, причому коли γ приймає значення сорту a , то $\delta = b$ і навпаки.

Розглянемо границю ідеального газу, $U \equiv 0$. Будемо мати наступні вирази

$$\frac{pV}{k_B T} = V(z'_a + z'_b) = \ln \Xi \quad (3.19)$$

і

$$\begin{aligned}
\langle N_a \rangle &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z_a} = V z'_a, \\
\langle N_b \rangle &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z_b} = V z'_b,
\end{aligned} \quad (3.20)$$

звідки знаходимо розв'язки для z'_a і z'_b

$$z'_a = \frac{\langle N_a \rangle}{V} \equiv \rho_a, \quad z'_b = \frac{\langle N_b \rangle}{V} \equiv \rho_b. \quad (3.21)$$

Підставляючи ці значення в вираз (3.19), отримуємо рівняння стану ідеального газу

$$pV = (\langle N_a \rangle + \langle N_b \rangle) k_B T \quad (3.22)$$

Зауважимо, що в рівнянні для ідеального газу (3.19) присутні лише лінійні члени по величині z . Для наступного наближення врахуємо квадратичні по z внески

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{k_B T} &= \frac{V(z'_a + z'_b)}{2} + \frac{V(z'_a + z'_b)/2}{1 + z'_a \beta U_{aa}(0) + z'_b \beta U_{bb}(0)} + \\
& + \frac{V}{2} z'_a z'_b [\beta U_{aa}(0) + \beta U_{bb}(0) - 2\beta U_{ab}(0)] - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + z'_a \beta U_{aa}(k) + z'_b \beta U_{bb}(k)]
\end{aligned} \quad (3.23)$$

Тоді вирази для середнього значення числа частинок сорту γ набуває вигляду

$$\begin{aligned}
\langle N_\gamma \rangle &= \frac{V z'_\gamma}{2} + \frac{V z'_\gamma / 2}{1 + z'_\gamma \beta U_{\gamma\gamma}(0) + z'_\delta \beta U_{\delta\delta}(0)} + \frac{V z'_\gamma (z'_\gamma + z'_\delta) \beta U_{\gamma\gamma}(0)}{2} \\
& + \frac{V}{2} z'_\gamma z'_\delta [\beta U_{\gamma\gamma}(0) + \beta U_{\delta\delta}(0) - 2\beta U_{\gamma\delta}(0)] - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{z'_\gamma \beta U_{\gamma\gamma}(k)}{1 + z'_\gamma \beta U_{\gamma\gamma}(k) + z'_\delta \beta U_{\delta\delta}(k)}
\end{aligned} \quad (3.24)$$

де як і раніше, $\gamma = a, b$, причому коли γ приймає значення сорту a , то $\delta = b$ і навпаки.

Підставимо вирази (3.24) в (3.23), а потім для одержаного виразу, подібно до методу послідовних наближень, використаємо розв'язки (3.21), які приймаємо за нульове наближення. Таким чином, остаточно в гаусовому наближенні рівняння стану набуває такої форми

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{k_B T} &= \langle N_a \rangle + \langle N_b \rangle + \frac{\langle N_a \rangle^2 \beta U_{aa}(0) + \langle N_b \rangle^2 \beta U_{bb}(0)}{2V} + \\
& + \frac{\langle N_a \rangle \langle N_b \rangle}{V} \beta U_{ab}(0) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle N_a \rangle \beta U_{aa}(k) + \langle N_b \rangle \beta U_{bb}(k)}{1 + \frac{\langle N_a \rangle}{V} \beta U_{aa}(k) + \frac{\langle N_b \rangle}{V} \beta U_{bb}(k)} - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + \frac{\langle N_a \rangle}{V} \beta U_{aa}(k) + \frac{\langle N_b \rangle}{V} \beta U_{bb}(k)]
\end{aligned} \quad (3.25)$$

Цей вираз легко зводиться до відповідного виразу для простої, однокомпонентної системи (наприклад, див. [18])

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{k_B T} &= \langle N \rangle + \frac{\langle N \rangle^2 \beta U(0)}{2V} + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\langle N \rangle \beta U(k)}{1 + \frac{\langle N \rangle}{V} \beta U(k)} - \\
& - \frac{V}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \ln [1 + \frac{\langle N \rangle}{V} \beta U(k)]
\end{aligned} \quad (3.26)$$

Тут ми перейшли від підсумовування за хвильовим вектором \mathbf{k} до інтегрування, $V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d\mathbf{k} / (2\pi)^3$.

4. Висновки

Запропонований підхід до опису критичної поведінки двокомпонентної системи в околі критичної точки розшарування. Його особливістю є використання системи відліку у вигляді невзаємодіючих ча-

стинок. Розрахунок великої статистичної суми проводиться з використанням множини колективних змінних. Відмова від використання системи відліку у вигляді твердих кульок обумовлена декількома причинами. Однією з них є використання різних методів розрахунку якобіана переходу та виразу для статистичної суми. Якщо якобіан переходу розраховується в просторі індивідуальних координат, то статистична сума обчислюється в просторі колективних змінних. Кожен з них вимагає використання різних наближень, які не вдається узгодити між собою. Використання системи не взаємодіючих частинок як системи відліку дозволяє знайти явний вигляд якобіана переходу без використання будь-яких наближень. При цьому кумулянти, які входять до складу якобіана переходу, є функціями хімічного потенціалу.

Іншою перевагою такої системи відліку є відсутність перехресних кумулянтів, які включають змінні $\nu_{k,\gamma}$ різних сортів. Наявність таких доданків в якобіані переходу для системи відліку твердих кульок створює принципові труднощі при подальшому розрахунку статистичної суми.

Ще однією особливістю використання системи відліку не взаємодіючих частинок є можливість визначення знаку будь-якого кумулянта. Причому цей знак не залежить від величини хімічного потенціалу, в той час, коли знак кумулянтів для системи відліку твердих сфер змінюється в залежності від густини останніх. Це створює незручності при виборі форми представлення якобіана переходу.

Головною перевагою використання системи відліку у вигляді не взаємодіючих частинок для опису фазового переходу розшарування чи переходу рідина-газ є можливість запису функціонального представлення великої статистичної суми для частинок різних розмірів та відмінними між собою потенціалами взаємодії, чого не вдається здійснити при використанні системи твердих кульок як системи відліку.

В роботі отримано рівняння стану двокомпонентної системи в гаусовому наближенні.

Література

1. Юхновский И.Р., Пацаган О.В. Базисная плотность меры в окрестности критической точки рассеяния двухкомпонентных систем. // УФЖ, т. 33, с. 459 (1988).
2. Пацаган О.В., Юхновский И.Р. Термодинамические функции двухкомпонентной пространственно-однородной системы в окрестности критической точки расслоения. // ТМФ, т. 81, с.455 (1989).

3. Пацаган О.В. Фазові переходи в бінарних системах. I. Наближення хаотичних фаз.// Препринт ІФКС-92-2У, Львів - 1992, 27с.
4. Пацаган О.В. Фазові переходи в бінарних системах. II. Поведінка критичних температур в наближенні RPA.// Препринт ІФКС-93-14У, Львів - 1993, 27с.
5. Пацаган О.В., Юхновский И.Р. Фазовые переходы в двухкомпонентных пространственно-однородных системах. I. Гауссово приближение функционала статистической суммы.// ТМФ, т. 71, с.452 (1987).
6. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Non-universal critical properties of a symmetrical binary fluid mixture// Condens. Matter Phys., v. 4, p. 1-9 (2001).
7. Kozlovskii M.P., Patsahan O.V., Melnyk R.S. Thermodynamic characteristics of binary symmetric mixture in the vicinity of the vapor- liquid critical point.// Ukr. J. Phys., v. 9, p. 55 (2004).
8. Пацаган О.В., Юхновский И.Р. Функционал большой статистической суммы в методу колективних перемінних с выделенной системой отсчета.// ТМФ. т.83, с.72 (1990).
9. Lebowitz J.L. Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres.// Phys. Rev. , v. 133, N4A, P. A895 (1964).
10. Юхновский И.Р., Головка М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем.- Киев: Наукова думка, 1980. - 372с.
11. Юхновський І.Р., Козловський М.П., Пилюк І.В. Мікроскопічна теорія фазових переходів у тривимірних системах.- Львів: Євро-світ, 2001. - 592с.
12. Юхновский И.Р. Метод колективних перемінних с системой отсчета для большого канонического ансамбля.// ТМФ, т. 79, с. 282 (1989).
13. Хилл Т. Статистическая механика. - М.: Иностранная литература, 1960, 488с.
14. Юхновский И.Р., Идзик И.М. Термодинамический предел вблизи критической точки жидкость-пар.// Препринт ИТФ-85-97Р, Киев, 1985. 25с.
15. Юхновский И.Р., Идзик И.М., Коломиец В.А. Постановка задачи о критической точке системы жидкость-газ в методе колективних перемінних.// Препринт ИТФ-81-16Р, Киев - 1987. 29с.
16. Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод колективних перемінних. - Киев: Наукова думка, с. 222 (1980).

-
17. Козловський М.П. Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід доугого роду: Метод опису критичної поведінки тривимірних систем. // УФЖ, Огляди. т. 5, № 1, с. 61-99 (2009).
 18. Вакарчук І.О. Вступ до проблеми багатъох тіл: Посібник. - Львів: Львівський національний університет ім. І.Франка, 1999.-220с.
-

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. Vavrukh, *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>