

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

МЕЛЬНИК Роман Степанович

УДК 538.9

**Опис неуніверсальних критичних характеристик
бінарної симетричної суміші
на мікроскопічному рівні**

01.04.02 – теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 2004

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

- Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Козловський Михайло Павлович**, провідний науковий співробітник Інституту фізики конденсованих систем НАН України
- Офіційні опоненти – Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Головко Мирослав Федорович**, завідувач відділу теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем НАН України
- кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Понеділок Григорій Володимирович**, заступник директора Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, доцент кафедри вищої математики Національного університету “Львівська політехніка”
- Провідна організація – Інститут теоретичної фізики імені М.М. Боголюбова НАН України, м. Київ, відділ математичного моделювання.

Захист відбудеться “__” _____ 2004 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д **35.156.01** при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011, м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

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

Автореферат розіслано “__” _____ 2004 року.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01

кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фазова поведінка і критичні явища у флюїдних сумішах є надзвичайно різноманітними. В той час, як однокомпонентні рідини демонструють лише криву фазової рівноваги газ-рідина, що закінчується в критичній точці, на фазових діаграмах бінарних флюїдних сумішей існують цілі лінії критичних точок газ-рідина і змішування-незмішування, лінії азеотропних і трифазних рівноваг, кінцеві критичні і трикритичні точки (Schneider G.M., *Advan. Chem. Phys.* **17**, (1970)). Основними факторами, що призводять до такої різноманітності фазової і критичної поведінки в рідких сумішах є відносна інтенсивність взаємодії між компонентами суміші і співвідношення між розмірами частинок.

Ван Конінберг і Скотт (Van Konynenburg P.H., Scott R.L. *Phyl. Trans. Roy. Soc.* **298A**, 495 (1980)) на основі узагальненого на випадок бінарних сумішей рівняння стану Ван дер Ваальса здійснили класифікацію можливої топології фазових діаграм бінарних флюїдів. Однак, до сьогодні залишається без відповіді принципове для розуміння властивостей рідких сумішей питання про зв'язок між мікроскопічними параметрами системи та її макроскопічною фазовою поведінкою. Навіть на рівні середньопольових підходів залишається невирішеним питання, котра з мікроскопічних характеристик є визначальною для кожного типу діаграм. Невідомо також, якою мірою врахування критичних флюктуацій параметра порядку вплине на структуру фазових діаграм і оцінку неуніверсальних критичних параметрів сумішей. Тому розвиток теорій, які з перших принципів дозволяють передбачати фазову поведінку багатокомпонентних сумішей (бінарних, зокрема) і описувати термодинаміку системи в околі точки фазового переходу є актуальною задачею. Важливим етапом реалізації цього завдання є побудова теорії для простих модельних систем. Саме для таких систем існує можливість порівняння теоретичних результатів з даними числового та реального експерименту, що створює передумови побудови на мікроскопічному рівні фазових діаграм складних систем.

Необхідність проведення такого роду розрахунків зумовлена тим, що незважаючи на велику кількість теоретичних робіт і комп'ютерних експериментів,

присвячених вивченню бінарних симетричних сумішей, їхні термодинамічні властивості поблизу точок фазових переходів не досліджувались.

Для вирішення поставленого завдання застосовується мікроскопічний підхід, що базується на методі колективних змінних з виділеною системою відліку (Юхновский И.Р., Головкин М.Ф., *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1984)), узагальнений на випадок багатокomпонентної системи. Даний підхід дозволяє на мікроскопічному рівні визначити явну форму гамільтоніана Гінзбурга-Ландау-Вільсона, провести розрахунок великої статистичної суми в околі точки фазового переходу другого роду з врахуванням ренормгрупової симетрії, дослідити залежність термодинамічних функцій від мікроскопічних параметрів моделі. З іншого боку, в рамках єдиного підходу метод колективних змінних дозволяє поряд з неуніверсальними характеристиками системи провести розрахунок універсальних величин, якими є критичні показники, відношення критичних амплітуд (Юхновський І.Р., Козловський М.П., Пиллюк І.В. *Мікроскопічна теорія фазових переходів у тривимірних системах* (Євросвіт, Львів, 2001)).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України згідно з планами робіт за темами: № 0199U000668 “Дослідження фазових переходів в об'ємних і просторово-обмежених статистичних системах та опис на мікроскопічному рівні їх термодинамічних та структурних характеристик” та № 0102U000218 “Розвиток кількісної теорії фазових переходів у конденсованих системах”.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є дослідження поведінки неуніверсальних критичних характеристик моделі бінарної симетричної суміші як функцій мікроскопічних параметрів системи. Дослідження включає в себе розрахунок параметрів критичної точки газ-рідина і точки фазового переходу змішування-незмішування, а також отримання явних виразів для термодинамічних характеристик моделі в околі критичної точки газ-рідина із використанням негаусового розподілу флюктуацій параметра порядку. *Об'єктом досліджень* є бінарні флюїдні системи поблизу точок фазових переходів. *Предмет дослідження* даної роботи становить вивчення поведінки моделі бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина і точки фазового переходу змішування-незмішування. *Методом дослідження* обрано метод колективних змінних з виділеною системою відліку, узагальнений на

випадак великого канонічного ансамблю для багатокomпонентних неперервних систем.

Наукова новизна одержаних результатів. В дисертаційній роботі запропоновано спосіб опису поведінки бінарної симетричної суміші як в околі критичної точки газ-рідина, так і поблизу точки фазового переходу змішування-незмішування. Такий розрахунок вперше проведено на мікроскопічному рівні шляхом поетапного врахування вкладів до статистичної суми моделі бінарної симетричної суміші від короткохвильових флюктуацій. Використовуючи відоме наближення моделі φ^4 , отримані явні вирази для статистичної суми моделі, які, на відміну від гаусового наближення, не містять нефізичних розбіжностей поблизу критичної точки.

Показано, що за умови рівності хімічних потенціалів різних сортів частинок $\mu_a = \mu_b$ поведінка термодинамічних функцій бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина є подібною до поведінки термодинамічних функцій тривимірної моделі Ізинга поблизу критичної точки, однак, отримані інші значення критичних амплітуд.

В дисертаційній роботі побудовані залежності критичної густини і критичної температури бінарної симетричної суміші від мікроскопічних параметрів досліджуваної моделі, що значно доповнює небагаточисельні відомі на сьогодні значення параметрів критичних точок і дозволяє уточнити фазові діаграми такої моделі.

Вперше для моделі бінарної симетричної суміші проведений прямий розрахунок термодинамічних функцій поблизу критичної точки газ-рідина. На мікроскопічному рівні отримано явні вирази для термодинамічних характеристик, які є функціями температури, густини і мікроскопічних параметрів моделі. Встановлено характер поведінки ентропії, питомої теплоємності, ізотермічної стисливості бінарної симетричної суміші поблизу критичної точки газ-рідина.

Практичне значення одержаних результатів. Результати, отримані в дисертаційній роботі, сприяють глибшому розумінню природи бінарних неперервних систем. Вони можуть бути використані для подальшого розвитку теорії, а також інтерпретації експериментальних даних, отриманих при дослідженні неуніверсальних критичних характеристик бінарних сумішей, магнітних рідин та простих однокомпонентних флюїдів. Отримані залежності параметрів критичної

точки, питомої теплоємності та ізотермічної стисливості від мікроскопічних параметрів дозволяють передбачити поведінку системи при підході до критичної області температур в експериментальних дослідженнях та чисельному моделюванні.

Дослідження, проведені в даній роботі, мають також методологічне значення для розвитку теорії рідкого стану, оскільки бінарна симетрична суміш є доброю тестовою моделлю, яка дозволяє аналізувати також поведінку простих флюїдних систем.

Особистий внесок здобувача. В спільних публікаціях автору належить:

- розрахунок поправок до кумулянтів наступних моделей бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина: 1) моделі твердих сфер, що взаємодіють через потенціал типу прямокутної ями [1-3]; 2) моделі твердих сфер, що взаємодіють через потенціал Морзе [2];
- розрахунок параметрів критичної точки газ-рідина для моделей бінарної симетричної суміші, згаданих в п.1. [1-3];
- розрахунок поправок до кумулянтів модельної бінарної симетричної суміші твердих сфер, що взаємодіють через потенціал типу прямокутної ями в околі точки фазового переходу змішування-незмішування [4];
- числовий розрахунок температури фазового переходу змішування-незмішування для моделей бінарної симетричної суміші твердих сфер, що взаємодіють через потенціал типу прямокутної ями [4];
- розрахунок вкладів до великої статистичної суми від критичного, граничного гаусового та інверсного гаусового режимів [5].

Автор приймав участь в отриманні виразів для розрахунку термодинамічних характеристик моделі бінарної симетричної суміші твердих сфер, що взаємодіють через потенціал типу прямокутної ями і їхньому дослідженні як функцій мікроскопічних параметрів [5]. Автор також приймав безпосередню участь в аналізі та інтерпретації усіх результатів, отриманих в даній роботі.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідались на таких наукових зустрічах:

- Міжнародна конференція “Особливі проблеми фізики рідин” (Одеса, 31.05-4.06, 1999р.),

- III міжнародний конгрес з математичної фізики “ICMP 2000” (Лондон, Великобританія, 17.07-22.07, 2000р.),
- Міжнародна робоча нарада з сучасних проблем теорії м'якої речовини (Львів, 27.08-31.08, 2000р.),
- II Смакуловий симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики” (Тернопіль, 6.09-9.09, 2000р.),
- II міжнародна конференція “Фізика рідкого стану: сучасні проблеми” (Київ, 12.09-15.09, 2003р.),

а також доповідались та обговорювались на семінарах відділів статистичної теорії конденсованих станів та теорії нерівноважних процесів Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 робіт. Основні результати відображено в 5 статтях в наукових журналах, що зазначені в переліку ВАК України, чотирьох препринтах та п'яти тезах конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота викладена на 131 сторінці, складається зі вступу, літературного огляду, трьох розділів оригінальних досліджень, висновків і списку цитованої літератури із 123 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми, визначається мета роботи, практичне і наукове значення отриманих результатів, коротко викладено зміст оригінальної частини роботи, сформульовано особистий внесок здобувача в даній роботі.

В першому розділі проведено короткий огляд основних результатів теоретичних робіт, присвячених дослідженню фазових діаграм і критичної поведінки бінарних флюїдних систем, моделі бінарної симетричної суміші, зокрема. Викладені основи методу колективних змінних з виділеною системою відліку.

В другому розділі описана модель бінарної симетричної суміші та її функціональне представлення в методі колективних змінних, подані результати розрахунку великої статистичної суми бінарної симетричної суміші в гаусовому наближенні. Для дослідження моделі в околі критичної точки газ-рідина побудована негаусова базисна густина міри в наближенні моделі ρ^4 . На основі методу

поетапного інтегрування отримані явні вирази для великої статистичної суми в критичній області температур при $T \geq T_c$ і $T \leq T_c$, (T_c - критична температура газ-рідина).

Двокомпонентна система нейтральних частинок описується в рамках моделі бінарної симетричної суміші. На потенціал взаємодії, що представляється у вигляді суми відштовхуючої частини $\Psi(r)$ (система відліку) та деякого короткодіючого потенціалу притягання $\Phi(r)$

$$U_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Psi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \Phi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

накладаються наступні умови :

$$\Psi_{aa}(r) = \Psi_{bb}(r) = \Psi_{ab}(r) = \Psi(r), \quad (1)$$

$$\Phi_{aa}(r) = \Phi_{bb}(r) = \Phi(r) \neq \Phi_{ab}(r). \quad (2)$$

Для дослідження поведінки такої моделі використане функціональне представлення великої статистичної суми бінарної неперервної системи (Пацаган О.В., Юхновский И.Р. ТМФ **83**, № 1 72 (1990)). Для випадку бінарної симетричної суміші (БСС) маємо

$$\Xi = \Xi_0 \int \left\{ (d\rho)(dc) \exp \beta \mu_1^+ \rho_0 + \beta \mu_1^- c_0 - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{V}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \tilde{W}(k) c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}] \right\} J(\rho, c). \quad (3)$$

Ξ_0 описує систему відліку. Аналіз гаусових форм функціоналу показує, що змінні ρ_0 , c_0 пов'язані з параметрами порядку, які виникають в системі нижче критичної точки газ-рідина і точки фазового переходу змішування-незмішування (Yukhnovskii I.R., Patsahan O.V. *J. Stat. Phys.* **81** 647 (1995)). Опис системи проведений в фазовому просторі колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}}$, $c_{\mathbf{k}}$, які, в свою чергу, є комбінаціями сортових колективних змінних $\rho_{\mathbf{k},a}$ та $\rho_{\mathbf{k},b}$

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\rho_{\mathbf{k},a} + \rho_{\mathbf{k},b}), \quad c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\rho_{\mathbf{k},a} - \rho_{\mathbf{k},b}).$$

Ефективні хімічні потенціали μ_1^+ , μ_1^- системи виражаються також через хімічні потенціали сортів μ_1^a і μ_1^b

$$\mu_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_1^a + \mu_1^b), \quad \mu_1^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_1^a - \mu_1^b). \quad (4)$$

В дисертаційній роботі розглянутий симетричний випадок $\mu_a = \mu_b$ або $\mu_1^- = 0$.

В околі критичної точки газ-рідина змінні ρ_k відіграють основну роль. Відносно цих змінних побудована базисна густина міри в наближенні моделі ρ^4 . Вклади до великої статистичної суми від змінних c_k враховані в гаусовому наближенні. Така операція приводить до перенормування основних кумулянтів $M_n^{(0)}$.

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^c \int (d\rho) \exp \left\{ \beta \mu_1^+ \rho_0 - \frac{\beta}{2} \sum_k \tilde{V}(k) \rho_k \rho_{-k} \right\} J(\rho), \quad \text{де}$$

$$J(\rho) = \int (d\omega) \exp \left\{ i2\pi \sum_k \omega_k \rho_k + \sum_{n \geq 1} \frac{(-i2\pi)^n}{n!} \left(\frac{1}{2} \right)^{n/2} \sum_{k_1 \dots k_n} M_n(0) \omega_{k_1} \dots \omega_{k_n} \delta_{k_1 + \dots + k_n} \right\}.$$

Якобіан переходу $J(\rho)$ усереднюється за системою відліку і має форму кумулянтного ряду. Основні кумулянти $M_n^{(0)}(0)$ виражаються через n -частинкові структурні фактори системи відліку $S_n(0)$.

Знайдені вирази для поправок ΔM_n , в яких міститься інформація про вплив λ -лінії (лінії точок фазового переходу змішування-незмішування) на фазову поведінку газ-рідина.

$$M_n(0) = M_n^{(0)}(0) + \Delta M_n.$$

Для проведення кількісних розрахунків в роботі використано ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина. Він має вигляд

$$E_4(\rho) = \mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{|k| < B'} d_2(k) \rho_k \rho_{-k} - \frac{a_4}{4! \langle N_{B'} \rangle} \sum_{|k_1 \dots k_4| < B'} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta_{k_1 + \dots + k_4} \quad (5)$$

і за формою співпадає з гамільтоніаном Гінзбурга-Ландау-Вільсона тривимірної моделі Ізинга в зовнішньому полі μ^* . Відмінність від останньої полягає в тому, що коефіцієнти $d_2(k)$, a_4 виразу (5) є функціями температури, густини і мікроскопічних параметрів моделі. Проведені в роботі розрахунки на мікроскопічному рівні підтвердили належність бінарної симетричної суміші до ізингівського класу універсальності.

В околі критичної точки неперервній системі ставилася у відповідність блочна ґратка з N_B вузлами в об'ємі V . Величина B виступала в якості границі першої півзони Бріллюена. При обчисленні великої статистичної суми Ξ використано метод поетапного інтегрування.

В обох випадках, як при $T \geq T_c$ так і при $T \leq T_c$, розрахунок Ξ проводився з врахуванням різних типів флюктуаційних процесів, які надалі називатимемо режимами. Перший режим (критичний) відповідає області сильно-корельованих флюктуацій, для коефіцієнтів у рекурентних співвідношеннях характерною є ренормгрупова симетрія. В другому режимі (гаусовому) флюктуації мають гаусовий характер і описуються на основі гаусової густини міри. При $T \leq T_c$ в гаусовому режимі виділено енергію впорядкування, яка виникає в системі при даному $\tau < 0$ ($\tau = |T - T_c| / T_c$). Третій режим - інтеграл за макроскопічною змінною ρ_0 , яка пов'язана з параметром порядку системи і дає основний вклад до великої статистичної суми при $T \leq T_c$. В результаті, для великої статистичної суми бінарної симетричної суміші отримано явні вирази. При $T \geq T_c$

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^{(1)} \exp \left\{ a_0 + \frac{\mu^{*2}}{2P} + s_0^{-3} N \left(\gamma_0' + \gamma_1 \tau + \gamma_2 \tau^2 + \gamma_3 c_v^{3\nu} \tau^{3\nu} + \gamma_4 c_v^{3\nu} c_\Delta \tau^{3\nu+\Delta} \right) \right\}.$$

Для області температур $T \leq T_c$ маємо

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^{(1)} \exp \left\{ a_0 + \mu^* \bar{\rho} + B \bar{\rho}^2 - G \bar{\rho}^4 + s_0^{-3} N \left(\gamma_0' + \gamma_1 \tau + \gamma_2 \tau^2 + \gamma_5 c_v^{3\nu} (-\tau)^{3\nu} + \gamma_6 c_v^{3\nu} c_\Delta (-\tau)^{3\nu+\Delta} \right) \right\}.$$

Величина τ описує відносне відхилення температури від критичної, $\bar{\rho}$ - параметр порядку, що виникає в системі нижче від температури критичної точки газ-рідина. Розраховані явні вирази для коефіцієнтів γ_i .

Третій розділ присвячений дослідженню бінарної симетричної суміші в околі точки фазового переходу змішування - незмішування. Зокрема, побудові базисної густини міри, розрахунку і аналізу поведінки температури фазового переходу.

При фазовому переході змішування-незмішування основну роль відіграють довгохвильові флюктуації концентрації системи. В даному випадку фазовим простором, що містить змінну, пов'язану з параметром порядку, є фазовий простір колективних змінних c_k . В наближенні моделі c^4 побудовано базисну густину міри. Інтегрування за колективними змінними ρ_k проведене в гаусовому наближенні.

Встановлено, що наслідком врахування густинних змінних є виникнення поправок ΔM_2 , ΔM_4 до основних кумулянтів $M_n^{(n)}(0)$ в якобіані переходу, де

$$\Delta M_2 = \frac{M_4^{(2)}(0)}{24} \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|),$$

$$\Delta M_4 = \frac{(M_3^{(2)}(0))^2}{6} \frac{1}{\langle N \rangle} \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2|) + \frac{(M_4^{(2)}(0))^2}{96} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}_5} \tilde{g}(|\mathbf{k}_5|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_5|),$$

$$\tilde{g}(k) = - \frac{\beta \langle N \rangle \tilde{W}(k)}{\frac{1}{2} \beta \tilde{W}(k) M_2^{(2)}(0) + 1}. \quad (6)$$

Здійснено перехід від неперервної системи до ґраткової і показано, що поведінка моделі БСС поблизу точки фазового переходу змішування-незмішування є ізоморфною до поведінки тривимірної моделі Ізинга. Записане функціональне представлення для великої статистичної суми

$$\Xi = C \int \exp[E_4(c)] (dc)^{N_B},$$

$$E_4(c) = - \frac{1}{2} \sum_{|\mathbf{k}| < B'} d_2(k) c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4}{\lambda} \sum_{\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_4} \delta_{\mathbf{c}_1 + \dots + \mathbf{c}_4, 0}.$$

Знайдено залежність коефіцієнтів ефективного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона в околі точки фазового переходу змішування-незмішування від температури, зведеної густини і параметрів потенціалу взаємодії.

На прикладі бінарної симетричної суміші твердих

сфер, що взаємодіють через потенціал типу прямокутної ями обчислені залежності температури фазового переходу змішування-незмішування як функції параметра

неподібної взаємодії $\delta = \frac{\tilde{\Phi}_{ab}(0)}{\tilde{\Phi}(0)}$ і ширини області притягання λ . Показано, що

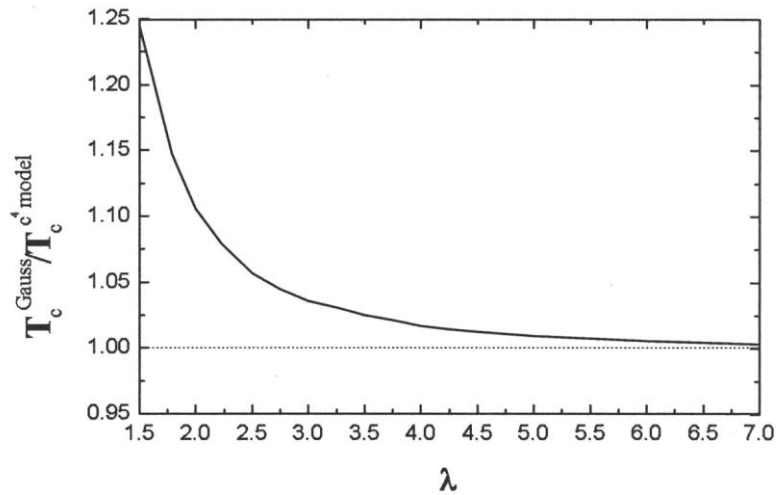


Рисунок 1. Поведінка критичної температури змішування-незмішування БСС як функція мікроскопічного параметра λ ($\delta = 0.0, \eta = 0.268$).

при значеннях $\delta = 0.0$ і $\lambda = 1.5$ температура фазового переходу, розрахована в наближенні моделі c^4 , є на $\approx 25\%$ нижчою від результатів, отриманих у гаусовому наближенні (рис.1).

З ростом параметра моделі δ ця різниця зменшується. Залежності $T_c(\delta)$ і $T_c(\eta)$ є майже лінійними функціями δ (рис.2). При збільшенні ширини потенціальної ями критична температура прямує до свого гаусового значення (рис.1). При

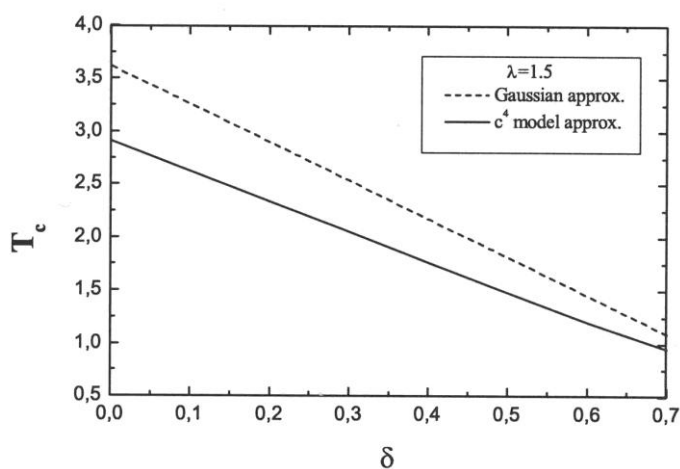


Рисунок 2. Поведінка температури фазового переходу змішування-незмішування як функція мікроскопічного параметра δ ($\eta=0.268$).

$\lambda = 1.5$, $\delta = 0.0$, $\eta = 0.268$ в роботі (Green D.G., Jackson G., de Miguel E., Rull L.F.J. *Chem. Phys.* **101**, № 4 3190 (1994)) автори з допомогою методу

Монте-Карло отримали значення для критичної температури змішування-незмішування $T_c = 2.770(44)$. Отриманий в роботі результат - $T_c = 2.908$.

В четвертому розділі виконаний розрахунок неуніверсальних характеристик бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина. Для проведення конкретних розрахунків в даному розділі використаний як потенціал Морзе, так і потенціал типу прямокутної ями. Якісної зміни в залежність параметрів критичної точки БСС від мікроскопічних характеристик вибір потенціалу взаємодії не вносить. Показано, що при зростанні параметра δ критична густина системи зменшується, а критична температура - зростає.

Таблиця 1. Критичні температури і критичні густини при різних значеннях мікроскопічного параметра δ . T_{c1} -приведена критична температура $k_B T_c / \varepsilon$ (гаусове наближення), T_{c2} -приведена критична температура $k_B T_c / \varepsilon$ (наближення моделі ρ^4).

δ	T_{c1}	T_{c2}	$\eta_{кр.}$
1.0	0.926	0.848	0.1287
1.2	1.019	0.936	0.1276
1.5	1.157	1.081	0.1231
1.7	1.248	1.182	0.1207
2.0	1.386	1.340	0.1195

Встановлено, що врахування вищого, ніж середньопольове наближення понижує значення критичної температури. На прикладі бінарної симетричної суміші твердих сфер з потенціалом Морзе ми показали, що відмінність між критичними температурами газ-рідина, обчисленими в гаусовому наближенні і наближенні моделі ρ^4 , складає $\approx 3-10\%$ в залежності від значення δ (див.табл. 1).

Показано, що нехтування поправками до кумулянтів, які виникають внаслідок відінтегровування за несуттєвими колективними змінними і свідчать про можливість реалізації в системі фазового переходу змішування-незмішування, понижує значення критичної температури газ-рідина (рис. 3).

На прикладі БСС з потенціалом взаємодії типу прямокутної ями показано, що вибір того чи іншого виразу для системи відліку (Карнагана-Старлінга чи Перкуса-Йєвіка) є несуттєвим при розрахунку T_c і змінює критичну густину на $\approx 3\%$.

При розрахунку великої статистичної суми використовується наступна апроксимація потенціалу $\tilde{V}(k)$

$$\tilde{V}(k) = \begin{cases} \tilde{V}(0)(1-pk^2), & \text{при } k \leq B' \\ \tilde{V}(0)\bar{V}, & \text{при } B' < k \leq B \end{cases}, \quad (7)$$

де

$$p = \frac{1}{2\tilde{V}(0)} \left. \frac{\partial^2 \tilde{V}(k)}{\partial k^2} \right|_{k=0},$$

\bar{V} - величина, що дозволяє оптимально зменшити різницю між апроксимованим потенціалом і потенціалом взаємодії.

В роботі показано, що врахування \bar{V} якісно змінює

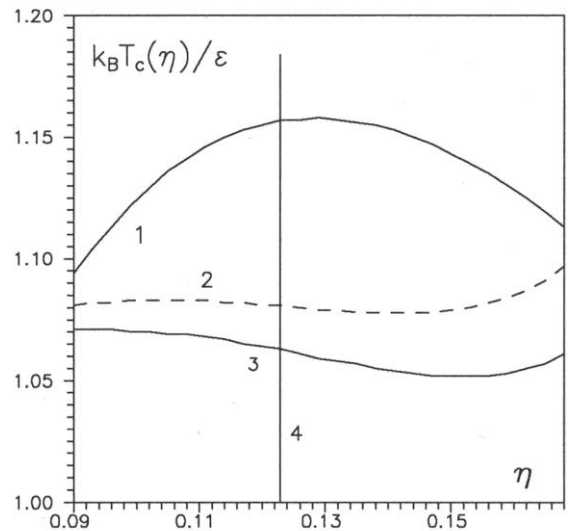


Рисунок 3. Критична точка газ-рідина БСС. ($\delta = 1.5$). 1 - гаусове наближення, 2 - наближення моделі ρ^4 з врахуванням ΔM_n , 3 - наближення моделі ρ^4 без врахування ΔM_n , 4 - лінія критичної густини системи ($\eta_c = 0.123$).

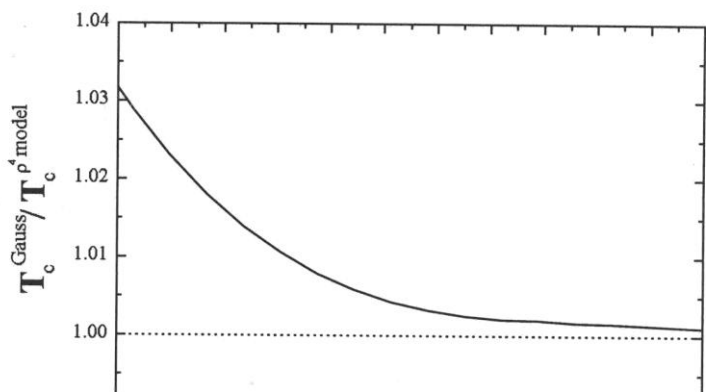


Рисунок 4. Критична температура газ-рідина в залежності від зміни параметра потенціалу λ

поведінку кривої $T_c^{Gauss} / T_c^{\rho^4}$ як функції λ (ширина потенціальної ями) і забезпечує правильну асимптотичну поведінку моделі в границі $\lambda \rightarrow \infty$ (рис. 4). При великих значеннях λ критична температура прямує до значення T_c^{Gauss} .

Порівняльний аналіз критичних температур (табл. 2) показує, що результати роботи добре узгоджуються з результатами розрахунків інших теоретичних підходів та комп'ютерних симуляцій. Критична густина, розрахована в роботі при $\lambda=1.5$, $\delta=1.0$ рівна $\eta_c = 0.129$. Автори Vega L., de Miguel E., Rull L.F., Jackson G., McLure I.A. (*J. Chem. Phys.* **96**, 2296 (1992)) з допомогою числових розрахунків отримали значення $\eta_c = 0.123(43)$.

Таблиця 2. Критичні температури газ-рідина при різних значеннях мікроскопічних параметрів δ і λ . $T_c^{K3}(\bar{V} = 0)$ - зведені критичні температури $k_B T_c / \varepsilon$, отримані в роботі без врахування величини \bar{V} , $T_c^{K3}(\bar{V} \neq 0)$ - з врахуванням \bar{V} . $T_c^{c.u.}$, $T_c^{теор.}$ - критичні температури, отримані за допомогою комп'ютерних симуляцій та на основі теоретичних підходів, відповідно.

δ	λ	$T_c^{K3}(\bar{V} = 0)$	$T_c^{K3}(\bar{V} \neq 0)$	$T_c^{сим.}$	$T_c^{теор.}$
0.72	1.5	1.055	1.058	1.06(1) ^[a]	–
1.0	1.5	1.216	1.229	1.218(2) ^[b] 1.226 ^[c] 1.27 ^[e]	1.209 ^[f] 1.249 ^[g] 1.33 ^[j]
1.0	2.0	2.735	2.934	2.61 ^[e] 2.730(14) ^[d]	2.506 ^[g] 2.661 ^[f] 2.79 ^[j]
1.0	3.0	9.10	10.03	9.87(1) ^[b] 9.961 ^[k]	9.891 ^[f]

[a] Willding N.B., Schmid F., Nielaba P. *Phys. Rev. E.* **58**, 2201 (1998).

[b] Orkoulas G., Panagiotopoulos A.Z. *J. Chem. Phys.* **110**, 1581 (1999).

[c] Brilliantov N.V., Valleau J.P. *J. Chem. Phys.* **108**, 1115 (1998).

[d] de Miguel E. *Phys. Rev. E* **55**, 1347 (1997).

[e] Elliot J.R., Hu L. *J. Chem. Phys.* **110**, 3043 (1999).

[f] Reiner A., Kahl G. *J. Chem. Phys.* **117**, 4925 (2002).

[g] Heyes D.M., Aston P.J. *J. Chem. Phys.* **97**, 5738 (1992).

[j] Chang J., Sandler St.I. *Mol. Phys.* **81**, 745 (1994).

[k] Kiselev S.B., Ely J.F., Lue L., Elliott, Jr. J.R. *Fluid Phase Equilibria* **200**, 121 (2002).

Запропонований в роботі підхід до опису фазових переходів в БСС дозволяє в рамках єдиного підходу розрахувати як універсальні, так і неуніверсальні критичні

характеристики. Універсальні критичні характеристики бінарної симетричної суміші (критичні індекси, відношення критичних амплітуд) для випадку $\mu_a = \mu_b$ є аналогічними до характеристик тривимірної моделі Ізинга. Отримані неуніверсальні характеристики БСС як функції мікроскопічних параметрів моделі.

Друга частина розділу 4 присвячена розрахунку термодинамічних характеристик і аналізу їхньої поведінки при зміні мікроскопічних параметрів. Отримано явні вирази для великого термодинамічного потенціалу, вільної енергії, ентропії, питомої теплоємності, ізотермічної стисливості в околі критичної точки газ-рідина при $T \geq T_c$ і $T \leq T_c$.

На рисунку 5 представлена температурна поведінка ентропії бінарної симетричної суміші з потенціалом взаємодії типу прямокутної ями при різних значеннях параметра δ . Зауважимо, що ентропійна функція при $\delta < 1$ є більшою ніж ентропія однокомпонентної системи ($\delta=1$). Залежність $S(\delta)$ помітно слабшає з ростом δ . Характер температурної залежності ентропії є характерним для систем, де має місце фазовий перехід

другого роду. Порівняльний аналіз різних типів вкладів до ентропії показує, що визначальний внесок в хід її температурної залежності дає врахування довгохвильових флюктуацій.

Поведінка питомої

теплоємності C_v в околі критичної точки газ-рідина

визначається сингулярним доданком $\sim |\tau|^{-\alpha}$ ($\alpha=0.176$). Збільшення ширини потенціальної ями λ приводить до зменшення C_v (рис.6). Зміна δ і λ є відчутнішою для питомої теплоємності у випадку $\tau < 0$. Для відношення основних критичних амплітуд теплоємності отримуємо значення:

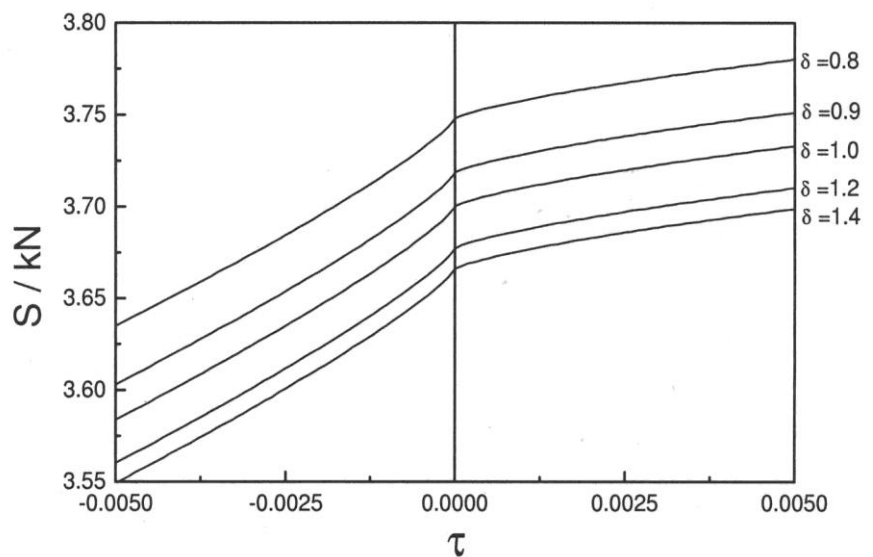


Рисунок 5. Температурна поведінка ентропії при $\lambda=1.5$.

$$\frac{C_3^{(+)}}{C_3^{(-)}} = 0.418. \quad (9)$$

Для розрахунку ізотермічної стисливості в околі критичної точки газ-рідина використане співвідношення Кірквуда-Баффа (Kirkwood J.K., Buff F.P. *J. Chem. Phys.* **19**, № 6 774 (1951)), яке у випадку бінарної системи $\mu_a = \mu_b = \mu$ набуває вигляду

$$\rho k_B T \chi_T = \frac{1}{\eta \left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \eta} \right)_{v,T}}$$

Температурна поведінка ізотермічної стисливості при різних значеннях мікроскопічного параметра δ приведена на рисунку 7.

Зростанню мікроскопічних параметрів δ і λ відповідають вищі значення ізотермічної стисливості. Вплив параметра неподібної взаємодії на $\rho k_B T \chi_T$ стає відчутнішим в бінарній симетричній суміші при $\delta < 1$ (коли в системі існує тенденція до розшарування). Температурна поведінка ізотермічної стисливості в

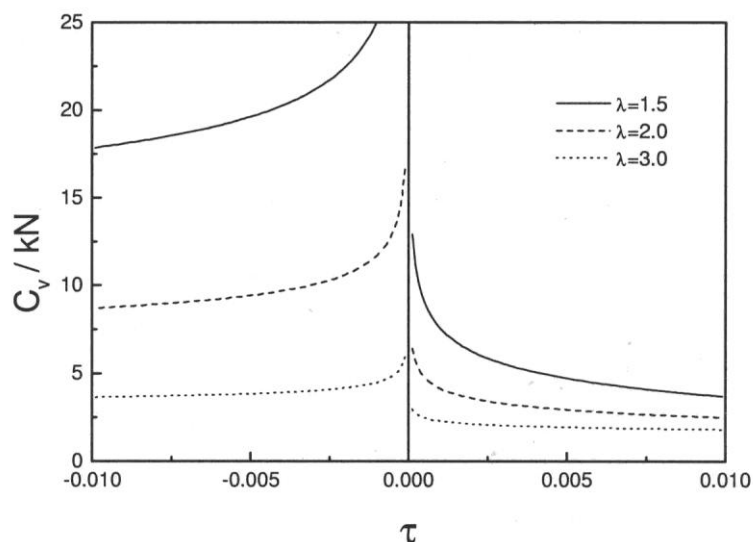


Рисунок 6. Температурна залежність теплоємності при різних значеннях λ ($\delta=0.9$).

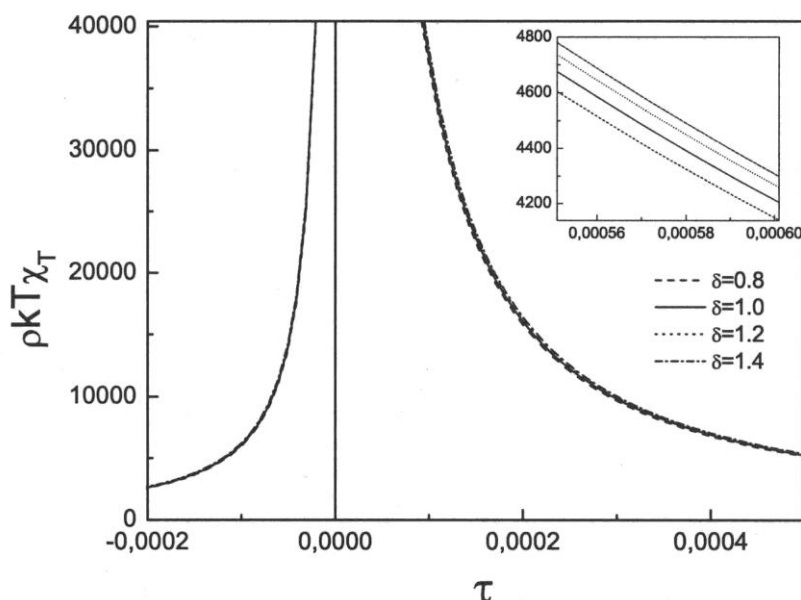


Рисунок 7. Температурна поведінка ізотермічної стисливості ($\lambda = 1.5$).

околі критичної точки газ-рідина визначається сингулярним доданком $\sim |\tau|^{-\gamma}$ ($\gamma=1.216$). Відношення критичних амплітуд сприйнятливості ϵ

$$\frac{\Gamma_0^{(+)}}{\Gamma_0^{(-)}} = 6.217. \quad (10)$$

Значення (9) та (10) є універсальними величинами, оскільки не залежать від мікроскопічних параметрів моделі.

Основні результати та висновки

- Розраховано вирази для кумулянтів, що містять вклади, які характеризують вплив флюктуацій концентрації на поведінку системи в околі критичної точки газ-рідина, а також вплив густинних флюктуацій на фазовий перехід змішування-незмішування.
- Проведено аналітичний розрахунок виразу для великої статистичної суми моделі бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина з використанням негаусової густини міри. При обчисленнях застосовано модифіковану процедуру поетапного інтегрування, яка дозволяє самоузгодженим чином врахувати необхідну кількість доданків при проміжному інтегруванні.
- Для моделі бінарної симетричної суміші твердих сфер з потенціалом притягання типу прямокутної ями отримана залежність критичної температури і критичної густини від параметра неподібної взаємодії δ і ширини потенціальної ями λ . Показано, що зростання ролі взаємодії між частинками неподібних сортів призводить до росту критичної температури.
- В роботі вперше в околі критичної точки газ-рідина отримані термодинамічні характеристики бінарної симетричної суміші твердих сфер з потенціалом притягання типу прямокутної ями як функції мікроскопічних параметрів моделі. Встановлено, що при збільшенні δ ентропійна функція спадає; питома теплоємність та ізотермічна стисливість, навпаки, зростають. Розширення області притягання λ призводить до пониження питомої теплоємності і росту ізотермічної стисливості.
- З використанням негаусових розподілів флюктуацій параметра порядку, пов'язаного з концентраційною змінною отримано рівняння для температури фазового переходу змішування-незмішування та знайдені його розв'язки. Досліджена залежність температури фазового переходу змішування-незмішування від мікроскопічних параметрів для моделі бінарної симетричної

суміші твердих сфер, що взаємодіють через потенціал типу прямокутної ями. Показано, що зростання параметра неподібної взаємодії δ призводить до пониження температури фазового переходу змішування-незмішування.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Ab initio study of the vapour-liquid critical point of a symmetrical binary fluid mixture. // J. Phys.: Condens. Matter - 2000. - **12**. - P. 1595-1612.
2. Козловський М.П., Пацаган О.В., Мельник Р.С. Дослідження критичної точки газ-рідина бінарної симетричної суміші. // УФЖ. - 2000. - **45**. - С. 381-388.
3. Patsahan O.V., Melnyk R.S. Vapour-liquid critical point properties of a symmetrical binary fluid mixture. // Theor. Math. Phys. - 2000. - **124**. - P. 1145-1156.
4. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Non-universal critical properties of a symmetrical binary fluid mixture. // Condens. Matter Phys. - 2001. - **4**, № 2. - P. 1-9.
5. Kozlovskii M.P., Patsahan O.V., Melnyk R.S. Thermodynamic characteristics of binary symmetric mixture in the vicinity of the vapor-liquid critical point // Ukr. J. Phys. - 2004. - **49**, № 1. - С. 55-65.
6. Козловський М.П., Пацаган О.В., Мельник Р.С. Базисна густина міри для дослідження критичної точки газ-рідина бінарної суміші. - Львів. - 1997. - 31с. - (Препринт НАН України; ІФКС-97-30U).
7. Пацаган О.В., Мельник Р.С. Фазова поведінка бінарної симетричної суміші. Ізінгівські читання-99. - Львів. - 1999. - 8с. - (Препринт НАН України; ІФКС-99-16).
8. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Ab initio study of the vapour-liquid critical point of a symmetrical binary fluid mixture. - Lviv. - 2000. - 24p. - (Preprint/ Ukr. Acad. Sci. Inst. Cond. Matt. Phys: ICMP-00-01E).
9. Козловський М.П., Пацаган О.В., Мельник Р.С. Термодинамічні характеристики бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина. - Львів. - 2002. - 38с. - (Препринт НАН України; ІФКС-02-05U).
10. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Application of the collective variables method of the critical point in binary mixtures. - In: Int. Conf. "Special Problems in Physics of Liquids", Odessa, 31.05-4.06. 1999, Abstracts, P. 97.

11. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Microscopic approach to the study of the critical properties of a symmetrical binary fluid mixture. In: III Intern. Congress on Math. Phys. "ICMP 2000", London, 17.07-22.07, 2000, Book of Abstracts, P. 14.
12. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. Non-universal critical properties of a symmetrical binary fluid mixture. In: Workshop "Modern Problems of Soft Matt. Theory", Lviv, 27.08-31.08, 2000, Book of Abstracts, P. 92.
13. Kozlovskii M.P., Patsahan O.V., Melnyk R.S. A microscopic approach to description of binary symmetrical mixture critical points: gas-liquid and mixing-demixing. - In: Proc. Of 2nd Int. Smakula Symp. "Fundamental And Applied Problems of Modern Physics", Ternopil, 6.09-9.09, 2000, P. 50.
14. Kozlovskii M.P., Patsahan O.V., Melnyk R.S. The thermodynamic characteristics of a binary symmetrical mixture in the vicinity of the vapour-liquid critical point. - In: Proc. Of 2nd Int. Conf. "Physics of liquid matter: modern problems", Kyiv, 12.09-15.09, 2003, P. 69.

Мельник Р.С. Опис неуніверсальних критичних характеристик бінарної симетричної суміші на мікроскопічному рівні. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2004.

У дисертаційній роботі проведено дослідження залежності неуніверсальних критичних характеристик від мікроскопічних параметрів, що описують взаємодію. Предметом досліджень є модель бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина і точки фазового переходу змішування-незмішування. Дослідження проводяться в рамках методу колективних змінних з виділеною системою відліку. При описі моделі розраховано поправки до кумулянтів, які ефективним чином дозволяють врахувати наявність іншого фазового переходу в системі. На основі побудованого негаусового розподілу флюктуацій параметра порядку (модель ϕ^4) проведено аналітичний розрахунок великої статистичної суми як в області температур $T \geq T_c$, так і при $T \leq T_c$, де T_c - критична температура газ-рідина. Для бінарної симетричної суміші твердих сфер з потенціалом притягання Морзе та потенціалом типу прямокутної ями отримана залежність критичної температури і

критичної густини від параметра неподібної взаємодії і ширини області притягання в околі критичної точки газ-рідина. Отримано явні вирази та проведено аналіз поведінки термодинамічних характеристик (ентропії, питомої теплоємності, ізотермічної стисливості) при зміні мікроскопічних параметрів в околі критичної точки газ-рідина.

Ключові слова: *бінарна симетрична суміш, критична точка газ-рідина, точка фазового переходу змішування-незмішування, велика статистична сума, термодинамічні функції.*

Мельник Р.С. Описание неуниверсальных критических характеристик бинарной симметрической смеси на микроскопическом уровне. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2004.

В диссертационной работе произведено исследование зависимости неуниверсальных критических характеристик от микроскопических параметров, описывающих взаимодействие. Объектом исследований является модель бинарной симметрической смеси в окрестности критической точки пар-жидкость и точки фазового перехода смешивание-несмешивание. Исследования проводятся в рамках метода коллективных переменных с выделенной системой отсчета. При описании модели рассчитаны поправки к кумулянтам, которые эффективным образом позволяют учесть наличие другого фазового перехода в системе. На основании построенного негауссового распределения флуктуаций параметра порядка (модель φ^4) произведен аналитический расчет большой статистической суммы как в области температур $T \geq T_c$, так и при $T \leq T_c$, где T_c - критическая температура пар-жидкость. Для бинарной симметрической смеси твердых сфер с потенциалом притяжения Морзе и потенциалом типа прямоугольной ямы получена зависимость критической температуры и критической плотности от параметра непохожего взаимодействия и ширины области притяжения в окрестности критической точки пар-жидкость. Получены явные выражения и произведен анализ поведения термодинамических характеристик (энтропии, удельной теплоемкости, изотермической сжимаемости) при

изменении микроскопических параметров в окрестности критической точки пар-жидкость.

Ключевые слова: бинарная симметрическая смесь, критическая точка пар-жидкость, точка фазового перехода смешивание-несмешивание, большая статистическая сумма, термодинамические функции.

Melnyk R.S. Description of the non-universal critical characteristics of a binary symmetrical mixture on a microscopic level. – Manuscript.

Thesis for the defending of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 – theoretical physics. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2004.

The dependence of the non-universal critical characteristics on microscopic parameters that describe interparticle interaction is studied. A model of a binary symmetrical mixture in the vicinity of the gas-liquid critical point and mixing-demixing phase transition point is an object of the study. The investigations are carried out in the frame of the collective variables method with a reference system, the method of shell-by-shell integration of a grand partition function is used.

The corrections to the main cumulants which allow one to take into account in effective way the influence of another phase transition are calculated. The explicit expressions for the effective Ginzburg-Landau-Wilson Hamiltonians which allow to describe binary symmetrical mixture in the vicinity of the gas-liquid critical point and mixing-demixing phase transition point on microscopic level are obtained. It is shown that the second order phase transitions, which take place in the system under consideration, belong to the three-dimensional Ising model universality class.

On the basis of the constructed non-Gaussian distribution of the order parameter fluctuations the analytical expressions of the grand partition function is calculated at both $T \geq T_c$ and $T \leq T_c$ temperature regions, where T_c is a gas-liquid critical temperature point.

For the hard-sphere binary symmetrical mixture with a Morse and square well attractive tails the dependences of a critical temperature and a critical density on the strength of interactions between the particles of dissimilar and similar species and the width of the potential well are obtained. Thermodynamic characteristics such as entropy, heat

capacity, isothermic compressibility are analyzed as functions of the model microscopic parameters.

Key words: *binary symmetrical mixture, gas-liquid critical point, mixing-demixing phase transition point, grand partition function, thermodynamic function.*