Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–01–08U

О.В.Пацаган, М.Ф. Головко

До теорії фазових переходів у флюїдах в пористих середовищах

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 536.7

PACS: 05.70.Fh, 05.70.Jk, 64.60.Fr

До теорії фазових переходів у флюїдах в пористих середовищах

О.В.Пацаган, М.Ф. Головко

Анотація. Вивчається фазова поведінка флюїдів в пористому середовищі. Система описується з допомогою частково замороженої моделі і для того щоб отримати велику статистичну суму відповідної повністю рівноважної системи використовуються метод реплік. Для рівноважної багатокомпонентної неперервної системи отримано функціонал великої статистичної суми, заданий в просторі "польових" змінних, спряжених до "густинних" змінних. В ґаусовому наближенні отримано критичну точку газ-рідина (при відсутності притягання між частинками матриці), а також вирази для великого термодинамічного потенціалу і хімічних потенціалів. Аналіз вищих наближень наводить на думку про можливість існування двох фазових переходів у флюїді в пористому середовищі. Однак, даний результат не є остаточний і потребує подальшої перевірки.

On the theory of phase transitions of fluids in porous media

O.V.Patsahan, M.F.Holovko

Abstract. The phase behaviour of fluids in porous media is studied. The system is described by means of the party quenched model and the replica method is used in order to obtain a grand partition function of a corresponding fully equilibrium system. For an equilibrium multi-component continuous system a functional of the grand partition function given in the phase space of "field" variables conjugated to "density" variables is obtained. In the Gaussian approximation the expressions for a grand thermodynamic potential and chemical potentials as well as the gas-liquid critical point are found. The analysis of the higher approximation implies the possibility of the two phase transitions in a fluid absorbed in porous media. However, this result is not a final one and needs further consideration.

Подається в Український фізичний журнал
Submitted to Ukrainskii fizychnyi zhurnal

© Інститут фізики конденсованих систем 2001
Institute for Condensed Matter Physics 2001

1. Вступ

На протязі останнього десятиріччя багато експериментальних і теоретичних робіт було присвячено вивченню впливу невпорядкованого пористого середовища на фазові діаграми флюїдів і флюїдних сумішей. Експерименти показали, що фазова поведінка таких систем в пористому матеріалі і при його відсутності (далі – в об'ємному флюїді) значно відрізняється [1]-[7]. Зокрема, показано [2,3], що в однокомпонентних флюїдах таких як He^4, N_2 у високопористому аерогелі спостерігається сильне звуження кривої співіснування газ-рідина і зсув її вниз по відношенню до об'ємної системи.

Фазова рівновага флюїдів і флюїдних сумішей також вивчалась методами моделювання Монте Карло (наприклад, див. [8]-[11]). Отримані фазові діаграми показали пониження критичної температури газ-рідина порівняно з об'ємним випадком, звуження кривої співіснування, а також для однокомпонентного флюїду в пористому середовищі передбачили наявність другого фазового переходу типу флюїд-флюїд.

Щоб зрозуміти механізм фазових переходів в невпорядкованих пористих середовищах необхідно одночасно розглядати такі ефекти як просторове обмеження (флюїд), невпорядкованість структури (пористе середовище) і явище змочування. Наявні теоретичні підходи роблять, як правило, акцент на одному з цих аспектів, а саме, модель Ізінга у випадковому полі [12], модель одної пори [13,14].

Є необхідність в таких підходах, які б об'єднували випадковість, обмеженість і зв'язування між порами. Підхід, який в принципі може включати всі особливі фізичні ефекти невпорядкованих середовищ, був запропонований Мадденом і Гландтом [15,16] і базується на частково-замороженій моделі. В цій моделі частинки флюїду рухаються в невпорядкованій матриці, яка утворилася в результаті замороження рівноважної конфігурації матричних частинок, яка була згенерована без присутності флюїдних частинок. Цей підхід використовує методи статистичної механіки рідин для того щоб отримати строгі кластерні розклади для структурних і термодинамічних властивостей рухомого флюїду, який знаходиться у рівновазі з жорсткою матрицею (заморожені частинки). Застосування методу реплік [17,18] дозволило значно спростити цю теорію (репліковане рівняння Орнштейна-Церніке (РОЦ)). Ідеї цього підходу були використані в [19] для передбачення фазової рівноваги флюїдів в невпорядкованих пористих матеріалах. Авторами було отримано криві співіснування, які завжди знаходяться всередині кривих співіснування об'ємних флюїдів, а для певних значень густини матриці і параметрів взаємодії в наближенні оптимізованих хаотичних фаз і другого віріального коефіцієнта (ОХФ+B_2) передбачено існування другого фазового переходу. Однак, на відміну від випадку об'ємного флюїду, отримані результати є чутливими до вибраного наближення: ні середньосферичне наближення, ні наближення ОХФ+B_2+B_3 не передбачають другої критичної точки при вибраних наборах параметрів.

Дана робота є ініційована розбіжністю в результатах, які дають різні наближення. Нашою метою є теоретично дослідити вплив пористого середовища на фазову поведінку простого флюїду. Ми розглядаємо частково заморожену модель і розвиваємо підхід, який базується на ідеях методу колективних змінних (КЗ) з виділеною системою відліку [20,21], використовуючи при цьому метод реплік.

2. Метод

Розглянемо двосортну систему частинок в об'ємі V, в якій N_0 частинок сорту "0" (матриця) є заморожені, а N_1 частинок сорту "1" (флюїд) перебувають в рівновазі при температурі T (ми припускаємо, що $T_0 = T_1 = T$). Хоча частинки сорту "0" є заморожені, ми вважаємо, що вони є в рівноважній конфігурації, яка відповідає розподілу Гіббса з парним потенціалом взаємодії. Тоді великий термодинамічний потенціал такої системи визначається як [22]:

$$-\beta\bar{\Omega}_1 = \frac{1}{\Xi_0}\sum_{N_0\geq 0}(z_0^{N_0}/N_0!)\int d\vec{q}^{N_0}\exp[-\beta H_{00}(\vec{q}^{N_0})]\ln\Xi_1(\vec{q}^{N_0}), \quad (2.1)$$

де

$$\Xi_0 = \sum_{N_0\geq 0}(z_0^{N_0}/N_0!)\int d\vec{q}^{N_0}\exp[-\beta H_{00}(\vec{q}^{N_0})], \quad (2.2)$$

є велика статистична сума матриці, $\vec{q}^{N_0} = \vec{q}_1, \vec{q}_2, \ldots, \vec{q}_{N_0}$ позначає положення частинок матриці, H_{00} є потенціальна енергія N_0 частинок;

$$\Xi_1(\vec{q}^{N_0}) = \sum_{N\geq 0}(z_1^{N_1}/N_1!)\int d\vec{r}^{N_1}\exp[-\beta[H_{01}(\vec{r}^{N_1},\vec{q}^{N_0}) + H_{11}(\vec{r}^{N_1})]]$$

є матрично залежна статистична сума; $\vec{r}^{N_1} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_{N_1}$ позначає положення N_1 частинок, $H_{01} + H_{11}$ є потенціальна енергія N_1 частинок флюїду в присутності N_0 частинок матриці.

Застосування методів статистичної механіки до таких систем є більш складною задачою, ніж їх застосування до рівноважних систем оскільки середні по ансамблю стають подвійними середніми: спочатку здійснюється усереднення щодо всіх ступенів вільності частинок флюїду при збереженні фіксованими частинки матриці, тоді здійснюється матричне середнє щодо всіх ступенів вільності пов'язаних з матрицею. Тому застосовуємо до (2.1) метод реплік [18],який полягає в заміні логарифма під інтегралом в (2.1) експонентою. Отримаємо [22]

$$-\beta\bar{\Omega}_1 = \frac{1}{\Xi_0}\lim_{s\to 0}\frac{d}{ds}\Xi^{rep}(s) = \lim_{s\to 0}\frac{d}{ds}\ln\Xi^{rep}(s), \tag{2.3}$$

де

$$\begin{aligned}\Xi^{rep}(s) = &\sum_{N_0\geq 0}\sum_{N_1\geq 0}\sum_{N_2\geq 0}\cdots\sum_{N_s\geq 0}\frac{z_0^{N_0}}{N_0!}\frac{z_1^{N_1+N_2+\ldots+N_s}}{N_1!N_2!\ldots N_s!}\\ &\times\int d\vec{q}^{N_0}d\vec{r}^{N_1}\ldots d\vec{r}^{N_s}\exp\{-\beta[H_{00}(\vec{q}^{N_0})\\ &+\sum_{m=1}^{s}(H_{0m}(\vec{r}^{N_m},\vec{q}^{N_0})+H_{mm}(\vec{r}^{N_m}))]\}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Тут ми ввели s реплік (копій) флюїду з тою ж самою активністю z_1. Отже, ми тепер маємо справу з рівноважною статистичною сумою суміші $s+1$ сортів, в якій частинки сортів i і j не взаємодіють між собою.

Розіб'ємо потенціальну енергію $s+1$ компонентної системи на короткодіючу (відштовхуючу) частину і частину, пов'язану з притяганням між частинками:

$$H_{00}(\vec{q}^{N_0}) = \frac{1}{2}\sum_{ij}^{N_0\ '}[\psi_{00}(q_{ij})+\Phi_{00}(q_{ij})]$$

$$H_{0m}(\vec{r}^{N_m},\vec{q}^{N_0}) = \frac{1}{2}\sum_{ij}^{N_0 N_m\ '}[\psi_{0m}(|\vec{r}_i-\vec{q}_j|)+\Phi_{0m}(|\vec{r}_i-\vec{q}_j|)]$$

$$H_{mm}(\vec{r}^{N_m}) = \frac{1}{2}\sum_{ij}^{N_m\ '}[\psi_{mm}(r_{ij})+\Phi_{mm}(r_{ij})], \qquad m=1,\ldots,s.$$

Введемо оператори $\hat{\rho}_{\vec{k},1}^{(m)}$ і $\hat{\rho}_{\vec{k},0}$, які є фур'є перетвореннями локальної густини частинок сорту m і локальної густини частинок сорту 0, відповідно:

$$\hat{\rho}_{\vec{k},1}^{(m)} = \sum_{j=1}^{N_1}\exp(-i\vec{k}\vec{r}_j^{(m)}), \qquad \hat{\rho}_{\vec{k},0} = \sum_{j=1}^{N_0}\exp(-i\vec{k}\vec{q}_j)$$

і представимо (2.4), виділяючи систему відліку [20,21], у вигляді

$$\begin{aligned}\Xi^{rep}(s) \;=\; &\Xi^{RS}\langle\exp\{\beta\sum_{m=1}^{s}\mu_{1,m}^{(1)}\hat{\rho}_{0,1}^{(m)}+\beta\mu_0^{(1)}\hat{\rho}_{0,0}-\frac{\beta}{2V}\sum_{\vec{k}}\tilde{\Phi}_{00}(k)\\ &\times\hat{\rho}_{\vec{k},0}\hat{\rho}_{-\vec{k},0}-\frac{\beta}{2V}\sum_{m}\sum_{\vec{k}}[2\tilde{\Phi}_{0m}(k)\hat{\rho}_{\vec{k},0}\hat{\rho}_{-\vec{k},1}^{(m)}\\ &+\tilde{\Phi}_{mm}(k)\hat{\rho}_{\vec{k},1}^{(m)}\hat{\rho}_{-\vec{k},1}^{(m)}]\}\rangle,\end{aligned}\tag{2.5}$$

де введені такі позначення:

$$\Xi^{RS} = \sum_{N_0\geq 0}\sum_{N_1\geq 0}\sum_{N_2\geq 0}\cdots\sum_{N_s\geq 0}\prod_{m=1}^{s}\frac{{z_0^{(0)}}^{N_0}{z_{1,m}^{(0)}}^{N_m}}{N_0!N_m!}\int(d\Gamma)\exp(-\beta\Psi_R),$$

- статистична сума системи відліку;

$$\begin{aligned}\langle\ldots\rangle \;=\; &\frac{1}{\Xi^{RS}}\sum_{N_0\geq 0}\sum_{N_1\geq 0}\sum_{N_2\geq 0}\cdots\sum_{N_s\geq 0}\prod_{m=1}^{s}\frac{{z_0^{(0)}}^{N_0}{z_{1,m}^{(0)}}^{N_m}}{N_0!N_m!}\\ &\times\int(d\Gamma)\ldots\exp(-\beta\Psi_R);\end{aligned}$$

$$(d\Gamma) = d\vec{q}^{N_0}d\vec{r}^{N_1}\ldots d\vec{r}^{N_s};$$

$$\begin{aligned}\Psi_R \;=\; &\frac{1}{2}\sum_{ij}^{N_0\ '}\psi_{00}(q_{ij})+\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{s}\sum_{ij}^{N_m\ '}\psi_{mm}(r_{ij})\\ &+\sum_{m=1}^{s}\sum_{ij}^{N_0 N_m\ '}\psi_{0m}(|\vec{r}_i-\vec{q}_j|);\end{aligned}$$

$$\mu_{1,m}^{(1)} = \mu_{1,m}-\mu_{1,m}^{(0)}+\frac{1}{2V}\sum_{\vec{k}}\tilde{\Phi}_{mm}(k);$$

$$\mu_0^{(1)} = \mu_0-\mu_0^{(0)}+\frac{1}{2V}\sum_{\vec{k}}\tilde{\Phi}_{00}(k).$$

В (2.5) ми ввели для хімічного потенціала μ_1 позначення $\mu_{1,m}$, пам'ятаючи, що $\mu_{1,1} = \mu_{1,2} = \ldots = \mu_{1,s}$; $z_0^{(0)}$ - активність частинки матриці в системі відліку: $z_0^{(0)} = \exp(\beta\mu_0^{(0)})$ і $z_{1,m}^{(0)}$ - активність частинки сорту m ($m = 1, 2, \ldots, s$) в системі відліку: $z_{1,m}^{(0)} = \exp(\beta\mu_{1,m}^{(0)})$. Функції $\mu_0^{(1)}$ і $\mu_{1,m}^{(1)}$ визначаються з умов:

$$\frac{\partial \ln \Xi^{rep}(s)}{\partial\beta\mu_{1,m}^{(1)}} = \langle N_1(s)\rangle, \qquad \frac{\partial \ln \Xi^{rep}(s)}{\partial\beta\mu_0^{(1)}} = \langle N_0(s)\rangle. \tag{2.6}$$

Вираз (2.5) ми можемо записати у компактній формі, використовуючи матричні позначення

$$\Xi^{rep}(s) = \Xi^{RS}\langle \exp\{\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}} \hat{\alpha}(k)\hat{\rho}_{\vec{k}}\hat{\rho}_{-\vec{k}} + \beta\hat{\mu}^{(1)}\hat{\rho}_0\}\rangle, \tag{2.7}$$

де $\hat{\rho}_{\vec{k}}$ - матриця-стовбець:

$$\hat{\rho}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \hat{\rho}_{\vec{k},0} \\ \hat{\rho}^{(1)}_{\vec{k},1} \\ \hat{\rho}^{(2)}_{\vec{k},1} \\ \vdots \\ \hat{\rho}^{(s)}_{\vec{k},1} \end{pmatrix};$$

$\hat{\mu}^{(1)}$ - матриця-рядок:

$$\hat{\mu}^{(1)} = \left(\mu_0^{(1)}, \mu_{1,1}^{(1)}, \mu_{1,2}^{(1)}, \ldots, \mu_{1,s}^{(1)}\right)$$

і $\hat{\alpha}(k)$ - матриця розмірності $(s+1) \times (s+1)$ з елементами $\alpha_{ij}(k)$, причому,

$$\alpha_{ij}(k)|_{i \neq j \neq 0} \equiv 0,$$

$$\alpha_{00}(k) = -\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}_{00}(k) = c(k),$$

$$\alpha_{0m}(k) = \alpha_{m0}(k) = -\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}_{0m}(k) = b(k),$$

$$\alpha_{11}(k) = \alpha_{22}(k) = \ldots = \alpha_{ss}(k) = -\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}_{mm}(k) = a(k)$$

і $\det\tilde{\alpha}(k) = -sa(k)^{s-1}b(k)^2 + a(k)^s c(k)$.

Якщо покласти $\alpha_{00}(k) \equiv 0$ (відсутнє притягання між частинками матриці), то $\det\tilde{\alpha}(k) = -sa(k)^{s-1}b(k)^2$.

Здійснивши в (2.7) перетворення Хаббарда-Стратоновича, перейдемо до "польових" змінних $\hat{\phi}_{\vec{k}}$:

$$\begin{aligned} \Xi^{rep}(s) &= \Xi^{RS}\langle \prod_{\vec{k}}(2\pi)^{-1/2}(\det\hat{B}(k))^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}\prod_{m=1}^{s}\prod_{\vec{k}} \\ &\times d\phi_{\vec{k},0}d\phi_{\vec{k},1}^{(m)}\exp\{-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\hat{B}(k)\hat{\phi}_{\vec{k}}\hat{\phi}_{-\vec{k}} \\ &+ \sum_{\vec{k}}\hat{\rho}_{\vec{k}}(\hat{\phi}_{\vec{k}} + \delta_{\vec{k}}\beta\hat{\mu}^{(1)})\}\rangle, \end{aligned} \tag{2.8}$$

де

$$\hat{\phi}_{\vec{k}} = \left(\phi_{\vec{k},0}, \phi_{\vec{k},1}^{(1)}, \phi_{\vec{k},1}^{(2)}, \ldots, \phi_{\vec{k},1}^{(s)}\right)$$

і елемент b_{ij} матриці $\hat{B}(k)$ рівний

$$b_{ij} = \frac{|A|_{ji}}{\det\hat{\alpha}(k)},$$

де $|A|_{ji}$ - алгебраїчне доповнення елемента ij матриці $\hat{\alpha}(k)$.

Після заміни змінних $\hat{\phi}'_{\vec{k}} = \hat{\phi}_{\vec{k}} + \delta_{\vec{k}}\beta\hat{\mu}^{(1)}$ в (2.8) отримаємо

$$\begin{aligned} \Xi^{rep}(s) &= \Xi^{RS}\prod_{\vec{k}}(2\pi)^{-1/2}(\det\hat{B}(k))^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}\prod_{m=1}^{s}\prod_{\vec{k}} \\ &\times d\phi'_{\vec{k},0}d\phi_{\vec{k},1}^{(m)\prime}\exp\{-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\hat{B}(k)\hat{\phi}'_{\vec{k}}\hat{\phi}'_{-\vec{k}} \\ &+\beta\hat{\mu}^{(1)}\hat{B}(0)\hat{\phi}'_0 - \frac{1}{2}\hat{B}(0)(\beta\hat{\mu}^{(1)})^2\} \\ &\times\langle\exp\sum_{\vec{k}}\hat{\rho}_{\vec{k}}\hat{\phi}'_{\vec{k}}\rangle. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Вираз $\langle\exp\sum_{\vec{k}}\hat{\rho}_{\vec{k}}\hat{\phi}'_{\vec{k}}\rangle$ можна представити у вигляді кумулянтного розкладу [24,25]:

$$\langle\exp\sum_{\vec{k}}\hat{\rho}_{\vec{k}}\hat{\phi}'_{\vec{k}}\rangle = \exp\sum_{n\geq 1}\hat{D}_n(\hat{\phi}'), \tag{2.10}$$

де

$$\hat{D}_n(\hat{\phi}^{`}) = \frac{1}{n!}\sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_n} \hat{\mathfrak{M}}_n(\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_n)\hat{\phi}^{`}_{\vec{k}_1}\hat{\phi}^{`}_{\vec{k}_2}\ldots\hat{\phi}^{`}_{\vec{k}_n}, \tag{2.11}$$

$\hat{\mathfrak{M}}_n(\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_n)$ - матриця розмірності $\underbrace{(s+1)\times(s+1)\times\ldots\times(s+1)}_{n}$ (дивись Додаток А).

Формули (2.9)-(2.11) мають загальний характер і є функціональним представленням для великої статистичної суми m-компонентної неперервної системи.

3. Ґаусове наближення

Спершу розглянемо ґаусове наближення $\Xi^{rep}(s)$. Для цього в (2.10)-(2.11) обмежимось доданками з $n \leq 2$. В результаті отримаємо (Додаток А):

$$\begin{aligned}\Xi^{rep}(s) &= \Xi^{RS}\prod_{\vec{k}}(2\pi)^{-1/2}(\det\hat{B}(k))^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}\prod_{m=1}^{s}\prod_{\vec{k}} \\ &\times d\phi_{\vec{k},0}d\phi^{(m)}_{\vec{k},1}\exp\{-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}(\hat{B}(k)-\hat{\mathfrak{M}}_2(k))\hat{\phi}_{\vec{k}}\hat{\phi}_{-\vec{k}} \\ &+(\beta\hat{\mu}^{(1)}\hat{B}(0)+\langle\hat{N}\rangle)\hat{\phi}_{\vec{k}=0}-\frac{1}{2}\hat{B}(0)(\beta\hat{\mu}^{(1)})^2\}. \end{aligned}\tag{3.1}$$

(тут і далі штрих біля $\hat{\phi}_{\vec{k}}$ упущено). $\hat{\mathfrak{M}}_2(k)$ – квадратна матриця $(s+1)\times(s+1)$:

$$\hat{\mathfrak{M}}_2 = \begin{pmatrix} \mathfrak{M}_{20} & \mathfrak{M}_{01} & \mathfrak{M}_{01} & \ldots & \mathfrak{M}_{01} \\ \mathfrak{M}_{01} & \mathfrak{M}_{11} & \mathfrak{M}_{12} & \ldots & \mathfrak{M}_{12} \\ \mathfrak{M}_{01} & \mathfrak{M}_{12} & \mathfrak{M}_{11} & \ldots & \mathfrak{M}_{12} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathfrak{M}_{01} & \mathfrak{M}_{12} & \mathfrak{M}_{12} & \ldots & \mathfrak{M}_{11} \end{pmatrix}$$

і ми поклали $\mathfrak{M}_{2,0} = \mathfrak{M}_{20}, \mathfrak{M}^{(1)}_{2(01)} = \mathfrak{M}_{01}, \mathfrak{M}^{(1,2)}_{2,1} = \mathfrak{M}_{12}, \mathfrak{M}^{(1,1)}_{2,1} = \mathfrak{M}_{11}$. Для $\langle\hat{N}\rangle$ маємо

$$\langle\hat{N}\rangle = \begin{pmatrix} \langle N_0\rangle \\ \langle N_1\rangle \\ \langle N_1\rangle \\ \vdots \\ \langle N_1\rangle \end{pmatrix}.$$

Розглянемо квадратичну форму

$$-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\hat{\mathcal{A}}(k)\hat{\phi}_{\vec{k}}\hat{\phi}_{-\vec{k}}, \tag{3.2}$$

де

$$\hat{\mathcal{A}}(k) = \hat{B}(k) - \hat{\mathfrak{M}}_2(k):$$

$$\hat{\mathcal{A}} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{00} & \mathcal{A}_{01} & \mathcal{A}_{01} & \ldots & \mathcal{A}_{01} \\ \mathcal{A}_{01} & \mathcal{A}_{11} & \mathcal{A}_{12} & \ldots & \mathcal{A}_{12} \\ \mathcal{A}_{01} & \mathcal{A}_{12} & \mathcal{A}_{11} & \ldots & \mathcal{A}_{12} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{A}_{01} & \mathcal{A}_{12} & \mathcal{A}_{12} & \ldots & \mathcal{A}_{11} \end{pmatrix}$$

і введені позначення

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{00} &= -\frac{a}{sb^2-ac}-\mathfrak{M}_{20} \\ \mathcal{A}_{11} &= \frac{(s-1)b^2-ac}{a(sb^2-ac)}-\mathfrak{M}_{11} \\ \mathcal{A}_{12} &= -\frac{b^2}{a(sb^2-ac)}-\mathfrak{M}_{12} \\ \mathcal{A}_{01} &= \frac{b}{sb^2-ac}-\mathfrak{M}_{01}. \end{aligned}\tag{3.3}$$

Щоб виділити незалежні колективні збудження (змінні, пов'язані з параметром порядку) діагоналізуємо квадратичну форму в (3.2)[23]. Отримаємо

$$-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}[\lambda_1(k)\xi_{\vec{k},1}\xi_{-\vec{k},1}+\lambda_2(k)\xi_{\vec{k},2}\xi_{-\vec{k},2}+\sum_{m=3}^{s+1}\lambda_m(k)\xi_{\vec{k},m}\xi_{-\vec{k},m}],$$

де $(s+1)$ власних значень мають вигляд:

$$\begin{aligned}\lambda_{1,2} &= \frac{1}{2}\{\mathcal{A}_{00}+\mathcal{A}_{11}+(s-1)\mathcal{A}_{12}\pm[[(\mathcal{A}_{00}-\mathcal{A}_{11}) \\ &\quad -(s-1)\mathcal{A}_{12}]^2+4s\mathcal{A}_{01}^2]^{1/2}\} \end{aligned}\tag{3.4}$$

і

$$\lambda_m = \lambda = \mathcal{A}_{11}-\mathcal{A}_{12}, \quad m=3,\ldots,s+1. \tag{3.5}$$

Відповідні власні вектори визначаються співвідношеннями

$$\phi_{\vec{k},0} = \alpha_1\xi_{\vec{k},1}+\alpha_2\xi_{\vec{k},2},$$

$$\phi^{(m)}_{\vec{k},1} = \xi_{\vec{k},1} + \xi_{\vec{k},2} + \Delta_m, \qquad m = 1,\ldots,s$$

$$\Delta_1 = -\sum_{m=3}^{s+1} \xi_{\vec{k},m}, \qquad \Delta_{m\geq 2} = \xi_{\vec{k},m+1}, \tag{3.6}$$

де α_1 і α_2 мають вигляд:

$$\begin{aligned}\alpha_{1,2} &= \frac{1}{2\mathcal{A}_{01}}\{\mathcal{A}_{00} - \mathcal{A}_{11} - (s-1)\mathcal{A}_{12} \pm [[(\mathcal{A}_{00} - \mathcal{A}_{11}) \\ &\quad -(s-1)\mathcal{A}_{12}]^2 + 4s\mathcal{A}_{01}^2]^{1/2}\}.\end{aligned} \tag{3.7}$$

В ґаусовому наближенні критична температура буде визначатись з рівнянь

$$\lambda_i(k=0) = 0 \qquad i = 1,\ldots,s+1.$$

Рівняння $\lambda(k=0) = 0$ (див.(3.5)) для всіх s ($m \geq 3$) дає

$$\frac{1}{a} - (\mathfrak{M}_{11} - \mathfrak{M}_{12}) = 0, \tag{3.8}$$

або

$$k_B T_c = -\frac{1}{V}\tilde{\Phi}_{mm}(0)(\mathfrak{M}_{11} - \mathfrak{M}_{12}). \tag{3.9}$$

Два інші рівняння після підстановки (3.3) в (3.4) дають

$$\begin{aligned}\tilde{\Theta}^c_{1,2} &= \frac{1}{2}\{M(s) + q\mathfrak{M}_{20} + 2sr\mathfrak{M}_{01} \pm [(M(s) - q\mathfrak{M}_{20})^2 \\ &\quad +4s(\mathfrak{M}_{01} + r\mathfrak{M}_{20})(q\mathfrak{M}_{01} + rM(s))]^{1/2}\},\end{aligned} \tag{3.10}$$

де введені наступні позначення

$$M(s) = \mathfrak{M}_{11} + (s-1)\mathfrak{M}_{12}, \tag{3.11}$$

$$\tilde{\Theta}^c_{1,2} = \frac{k_B T^c_{1,2} V}{|\tilde{\Phi}_{mm}(0)|}, \tag{3.12}$$

$$q = -\frac{\tilde{\Phi}_{00}(0)}{|\tilde{\Phi}_{mm}(0)|}, \qquad r = -\frac{\tilde{\Phi}_{0m}(0)}{|\tilde{\Phi}_{mm}(0)|}. \tag{3.13}$$

В границі $s \to 0$ з (3.10) отримаємо, коли

$$\mathcal{K} = M(s=0) + q\mathfrak{M}_{20}(s=0) > 0:$$

$$\tilde{\Theta}^c_1 = \mathfrak{M}_{11}(s=0) - \mathfrak{M}_{12}(s=0), \tag{3.14}$$

що співпадає з (2.9) і

$$\tilde{\Theta}^c_2 = q\mathfrak{M}_{20}(s=0). \tag{3.15}$$

Якщо $\mathcal{K} < 0$, то індекси 1 і 2 біля $\tilde{\Theta}^c$ міняються місцями.

Якщо $q = 0$, що відповідає відсутності притягання між частинками матриці ($\tilde{\Phi}_{00}(0) = 0$), у випадку $\mathcal{K} > 0$ отримаємо

$$\tilde{\Theta}^c_1 = M(s=0), \qquad \tilde{\Theta}^c_2 \equiv 0. \tag{3.16}$$

Якщо $q = 0$ і $r = 0$ ($\mathcal{K} > 0$), то знову отримаємо результат (3.16). Отже, в ґаусовому наближенні взаємодія матриця-флюїд має опосередкований вплив (через $\mathfrak{M}_{12}(0)$) на критичну температуру флюїду.

Обчислимо тепер інтеграл (3.1). Отримаємо

$$\begin{aligned}\Xi^{rep}_G(s) &= \Xi^{RS}\exp\{-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\ln\det(1 - \hat{\alpha}\hat{\mathfrak{M}}_2) - \frac{1}{2}(\beta\hat{\mu}^{(1)})\hat{B}(0) \\ &\quad \times(\beta\hat{\mu}^{(1)})^T + \frac{1}{2}(\hat{B}(0)\beta\hat{\mu}^{(1)} + \langle\hat{N}\rangle)\hat{C}(0)(\hat{B}(0)\beta\hat{\mu}^{(1)} \\ &\quad +\langle\hat{N}\rangle)^T\},\end{aligned}$$

де

$$\hat{\alpha} = [\hat{B}(k,s)]^{-1}, \qquad \hat{C}(0) = [\hat{B}(k=0,s) - \hat{\mathfrak{M}}_2(k=0,s)]^{-1}.$$

Використовуючи (2.6), визначимо хімічний потенціал $\hat{\mu}^{(1)}$, а саме,

$$\beta\hat{\mu}^{(1)} = -\frac{\langle\hat{N}\rangle}{\hat{B}(0)} = -\langle\hat{N}\rangle\hat{\alpha}(0) \tag{3.17}$$

або

$$\beta(\mu_{1,m} - \mu^{(0)}_{1,m}) = \beta\frac{\langle N_0\rangle}{V}\tilde{\Phi}_{0m}(0) + \beta\frac{\langle N_1\rangle}{V}\tilde{\Phi}_{mm}(0) - \frac{\beta}{2V}\sum_{\vec{k}}\tilde{\Phi}_{mm}(k), \tag{3.18}$$

$$\beta\mu^{(1)}_0 = \beta\frac{\langle N_0\rangle}{V}\tilde{\Phi}_{00}(0) + s\beta\frac{\langle N_1\rangle}{V}\tilde{\Phi}_{0m}(0) - \frac{\beta}{2V}\sum_{\vec{k}}\tilde{\Phi}_{00}(k). \tag{3.19}$$

Формула (3.18) має такий самий вигляд як і відповідна формула в [19]. Після підстановки (3.17) у $\Xi^{rep}_G(s)$ матимемо

$$\Xi^{rep}_G(s) = \Xi^{RS}\exp\{-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\ln\det(1 - \hat{\alpha}\hat{\mathfrak{M}}_2) - \frac{1}{2}\langle\hat{N}\rangle\hat{\alpha}(0)\langle\hat{N}\rangle^T\}, \tag{3.20}$$

де

$$\langle\hat{N}\rangle\hat{\alpha}(0)\langle\hat{N}\rangle^T = -\frac{\langle N_0\rangle^2}{V}\beta\tilde{\Phi}_{00}(0) - 2s\frac{\langle N_0\rangle\langle N_1\rangle}{V}\beta\tilde{\Phi}_{0m}(0) -s\frac{\langle N_1\rangle^2}{V}\beta\tilde{\Phi}_{mm}(0).$$

Тоді у відповідності з (2.3) для термодинамічного потенціалу флюїду всередині матриці маємо

$$\begin{aligned}-\beta(\bar{\Omega}_1 - \bar{\Omega}^{RS}) &= -\frac{\beta}{2V}\sum_{\vec{k}}\frac{\tilde{\Phi}_{00}(k)\frac{d}{ds}\mathfrak{M}_{20}(k,s)|_{s=0}}{1+\frac{\beta}{2V}\tilde{\Phi}_{00}(k)\mathfrak{M}_{20}(k,s=0)}\\ &-\frac{\beta}{2V}\sum_{\vec{k}}\{[\tilde{\Phi}_{mm}(k)\mathfrak{M}_{12}(k,s=0)+2\tilde{\Phi}_{0m}(k)\\ &\times\mathfrak{M}_{01}(k,s=0)-\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}^2_{0m}(k)\mathfrak{M}_{20}(k,s=0)\\ &\times(\mathfrak{M}_{11}(k,s=0)-\mathfrak{M}_{12}(k,s=0))]\\ &/[(1+\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}_{mm}(k)(\mathfrak{M}_{11}(k,s=0)\\ &-\mathfrak{M}_{12}(k,s=0))(1+\frac{\beta}{2V}\tilde{\Phi}_{00}(k)\\ &\times\mathfrak{M}_{20}(k,s=0))]\}+\frac{\langle N_0(s=0)\rangle}{V}\frac{d\langle N_0\rangle}{ds}|_{s=0}\\ &\times\beta\tilde{\Phi}_{00}(0)+\frac{\langle N_0(s=0)\rangle\langle N_1(s=0)\rangle}{V}\\ &\times\beta\tilde{\Phi}_{0m}(0)+\frac{\langle N_1(s=0)\rangle^2}{2V}\beta\tilde{\Phi}_{mm}(0).\end{aligned} \tag{3.21}$$

При $\tilde{\Phi}_{00}(k)=0$ (3.21) зводиться до вигляду

$$\begin{aligned}-\beta(\bar{\Omega}_1 - \bar{\Omega}^{RS}) &= \frac{\langle N_0(s=0)\rangle\langle N_1(s=0)\rangle}{V}\beta\tilde{\Phi}_{0m}(0)\\ &+\frac{\langle N_1(s=0)\rangle^2}{2V}\beta\tilde{\Phi}_{mm}(0)\\ &-\frac{\beta}{2V}\sum_{\vec{k}}\{[\tilde{\Phi}_{mm}(k)\mathfrak{M}_{12}(k,s=0)+2\tilde{\Phi}_{0m}(k)\\ &\times\mathfrak{M}_{01}(k,s=0)-\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}^2_{0m}(k)\mathfrak{M}_{20}(k,s=0)\\ &\times(\mathfrak{M}_{11}(k,s=0)-\mathfrak{M}_{12}(k,s=0))]\\ &/[1+\frac{\beta}{V}\tilde{\Phi}_{mm}(k)(\mathfrak{M}_{11}(k,s=0)\end{aligned}$$

$$-\mathfrak{M}_{12}(k,s=0))]\}. \tag{3.22}$$

Легко побачити, що вирази для критичних температур, які можна отримати з (3.21) і (3.22) співпадають, ваідповідно, з (3.14) і (3.15).

4. Неґаусове наближення (модель ξ_i^4)

Розглянемо формули для функціоналу статистичної суми (2.9)-(2.11). Перейдемо від змінних $\tilde{\phi}_{\vec{k}}$ до змінних $\tilde{\xi}_{\vec{k}}$ відповідно до перетворень (3.6) (обмежуючись $n=4$ в кумулянтному розкладі (2.11)). Отримаємо

$$\Xi^{rep} = \Xi^{RS}\mathcal{C}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ldots\int\limits_{-\infty}^{\infty}\prod_{m=1}^{s+1}d\xi_{\vec{k},m}\exp[-\mathcal{H}(\xi_{\vec{k},m})], \tag{4.1}$$

де $\mathcal{H}$ має наступний вигляд

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\xi_{\vec{k},m}) &= a_{1,1}\xi_{0,1}+a_{1,2}\xi_{0,2}+\frac{1}{2!}\sum_{\vec{k}}(a_{2,1}\xi_{\vec{k},1}\xi_{-\vec{k},1}\\ &+a_{2,2}\xi_{\vec{k},2}\xi_{-\vec{k},2}+\sum_{m=3}^{s+1}a_{2,m}\xi_{\vec{k},m}\xi_{-\vec{k},m})\\ &+\mathcal{D}_3(\xi_{\vec{k},m})+\mathcal{D}_4(\xi_{\vec{k},m}).\end{aligned} \tag{4.2}$$

Тут введені наступні позначення:

$$\begin{aligned}a_{1,1} &= -\{\beta\mu_0^{(1)}(\alpha_1 b_{00}+sb_{01})+\beta\mu_1^{(1)}s(\alpha_1 b_{01}\\ &+b_{11}+(s-1)b_{12})+\alpha_1\langle N_0\rangle+s\langle N_1\rangle\},\end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}a_{1,2} &= -\{\beta\mu_0^{(1)}(\alpha_2 b_{00}+sb_{01})+\beta\mu_1^{(1)}s(\alpha_2 b_{01}\\ &+b_{11}+(s-1)b_{12})+\alpha_2\langle N_0\rangle+s\langle N_1\rangle\},\end{aligned} \tag{4.4}$$

$$a_{2,1}=\lambda_1, \qquad a_{2,2}=\lambda_2, \tag{4.5}$$

$$a_{2,m}=\lambda_m=\frac{1}{a}-(\mathfrak{M}_{11}-\mathfrak{M}_{12}). \tag{4.6}$$

$$\mathcal{D}_3(\xi_{\vec{k},m}) = \frac{1}{3!}\sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3}\delta_{\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3}\Big(\mathfrak{N}_3^{(1)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,1}$$

$$
\begin{aligned}
&+\mathfrak{N}_3^{(2)}\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,2}+\mathfrak{N}_3^{(21,2)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,2}\\
&+\mathfrak{N}_3^{(1,22)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,2}+\sum_{m\geq 3}\mathfrak{N}_3^{(1,2m)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,m}\xi_{\vec{k}_3,m}\\
&+\sum_{m\geq 3}\mathfrak{N}_3^{(2,2m)}\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,m}\xi_{\vec{k}_3,m}+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_3^{(1,i,j)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,i}\xi_{\vec{k}_3,j}\\
&+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_3^{(2,i,j)}\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,i}\xi_{\vec{k}_3,j}+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_3^{(i,2j)}\xi_{\vec{k}_1,i}\xi_{\vec{k}_2,j}\xi_{\vec{k}_3,j}\\
&\left.+\sum_{i,j,l\geq 3}{}'\mathfrak{N}_3^{(i,j,l)}\xi_{\vec{k}_1,i}\xi_{\vec{k}_2,j}\xi_{\vec{k}_3,l}\right),
\end{aligned}
\tag{4.7}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}_4(\xi_{\vec{k},m}) = {}&\frac{1}{4!}\sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4}\delta_{\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3+\vec{k}_4}\Big(\mathfrak{N}_4^{(1)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,1}\xi_{\vec{k}_4,1}\\
&+\mathfrak{N}_4^{(2)}\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,2}\xi_{\vec{k}_4,2}+\mathfrak{N}_4^{(1,32)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,2}\xi_{\vec{k}_4,2}\\
&+\mathfrak{N}_4^{(31,2)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,1}\xi_{\vec{k}_4,2}+\mathfrak{N}_4^{(21,22)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,2}\xi_{\vec{k}_4,2}\\
&+\sum_{m\geq 3}\mathfrak{N}_4^{(21,2m)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,m}\xi_{\vec{k}_4,m}+\sum_{m\geq 3}\mathfrak{N}_4^{(22,2m)}\\
&\times\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,m}\xi_{\vec{k}_4,m}+\sum_{m\geq 3}\mathfrak{N}_4^{(1,2,2m)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,2}\\
&\times\xi_{\vec{k}_3,m}\xi_{\vec{k}_4,m}+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(21,i,j)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,1}\xi_{\vec{k}_3,i}\xi_{\vec{k}_4,j}\\
&+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(22,i,j)}\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,i}\xi_{\vec{k}_4,j}+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(1,2,i,j)}\\
&\times\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,2}\xi_{\vec{k}_3,i}\xi_{\vec{k}_4,j}+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(1,i,2j)}\xi_{\vec{k}_1,1}\xi_{\vec{k}_2,i}\xi_{\vec{k}_3,j}\xi_{\vec{k}_4,j}\\
&+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(2,i,2j)}\xi_{\vec{k}_1,2}\xi_{\vec{k}_2,i}\xi_{\vec{k}_3,j}\xi_{\vec{k}_4,j}+\sum_{m\geq 3}\mathfrak{N}_4^{(m)}\xi_{\vec{k}_1,m}\xi_{\vec{k}_2,m}\\
&\times\xi_{\vec{k}_3,m}\xi_{\vec{k}_4,m}+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(i,3j)}\xi_{\vec{k}_1,i}\xi_{\vec{k}_2,j}\xi_{\vec{k}_3,j}\xi_{\vec{k}_4,j}\\
&+\sum_{i,j\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(2i,2j)}\xi_{\vec{k}_1,i}\xi_{\vec{k}_2,i}\xi_{\vec{k}_3,j}\xi_{\vec{k}_4,j}+\sum_{i,j,l\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(i,j,2l)}\\
&\times\xi_{\vec{k}_1,i}\xi_{\vec{k}_2,j}\xi_{\vec{k}_3,l}\xi_{\vec{k}_4,l}+\sum_{i,j,l,m\geq 3}{}'\mathfrak{N}_4^{(i,j,l,m)}\xi_{\vec{k}_1,i}\xi_{\vec{k}_2,j}\\
&\times\xi_{\vec{k}_3,l}\xi_{\vec{k}_4,m}\Big).
\end{aligned}
\tag{4.8}
$$

Значок " ′ " в (4.7) і (4.8) означає, що $i \neq j$ і $i \neq j \neq l$ і т.д. Вирази для коефіцієнтів $\mathfrak{N}_n^{(\dots)}$ даються в Додатку Б.

В границі $s \to 0$ отримуються наступні вирази для коефіцієнтів гамільтоніану (4.2):

$$
a_{1,1}(s=0)=0, \qquad a_{1,2}(s=0)=\lim_{s\to 0} a_{1,2},
$$

$$
a_{2,1}(s=0)=\lambda_1(s=0)=\frac{1}{a}-(\mathfrak{M}_{11}-\mathfrak{M}_{12}),
$$

$$
a_{2,2}(s=0)=\lambda_2(s=0)=\frac{1}{c}-\mathfrak{M}_{20},
$$

$$
a_{2,m}=\lambda_m=\frac{1}{a}-(\mathfrak{M}_{11}-\mathfrak{M}_{12}),
$$

а також $\mathcal{D}_3(\xi_{0,m})$ і $\mathcal{D}_4(\xi_{0,m})$ мають вигляд

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}_3 = -\frac{1}{3!}\{&\mathfrak{M}_{3,0}(s=0)\alpha_2^3(s=0)\xi_{0,2}^3+6(\mathfrak{M}_{111}(s=0)\\
&-3\mathfrak{M}_{112}(s=0)-\mathfrak{M}_{123}(s=0))\xi_{0,1}\sum_{m\geq 3}\xi_{0,m}^2+6\\
&\times[\alpha_2(s=0)(\mathfrak{M}_{001}(s=0)-\mathfrak{M}_{012}(s=0))\\
&+\mathfrak{M}_{111}(s=0)-3\mathfrak{M}_{112}(s=0)-\mathfrak{M}_{123}(s=0)]\\
&\times\xi_{0,2}\sum_{m\geq 3}\xi_{0,m}^2+3[\alpha_2(s=0)(\mathfrak{M}_{001}(s=0)\\
&-\mathfrak{M}_{012}(s=0))+\mathfrak{M}_{111}(s=0)-3\mathfrak{M}_{112}(s=0)\\
&-\mathfrak{M}_{123}(s=0)]\xi_{0,2}\sum_{i,j\geq 3}{}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}-3(\mathfrak{M}_{111}(s=0)\\
&-3\mathfrak{M}_{112}(s=0)-\mathfrak{M}_{123}(s=0))\sum_{i,j\geq 3}{}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}^2+3\\
&\times(\mathfrak{M}_{111}(s=0)-3\mathfrak{M}_{112}(s=0)-\mathfrak{M}_{123}(s=0))\\
&\times\xi_{0,1}\sum_{i,j\geq 3}{}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}-6(\mathfrak{M}_{111}(s=0)-3\mathfrak{M}_{112}(s=0)\\
&-\mathfrak{M}_{123}(s=0))\sum_{i,j,l\geq 3}{}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}\xi_{0,l}\}
\end{aligned}
\tag{4.9}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathcal{D}_4 = -\frac{1}{4!}\{&\mathfrak{M}_{4,0}(s=0)\alpha_2^4(s=0)\xi_{0,2}^4+12(\mathfrak{M}_{1111}(s=0)\\
&-4\mathfrak{M}_{1112}(s=0)-6\mathfrak{M}_{1122}(s=0)-12\mathfrak{M}_{1123}(s=0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&- \mathfrak{M}_{1234}(s=0))\xi_{0,1}^2 \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^2 + 12[\alpha_2^2(s=0) \\
&\times (\mathfrak{M}_{0011}(s=0) - \mathfrak{M}_{0012}(s=0)) + 2\alpha_2(s=0) \\
&\times (\mathfrak{M}_{0111}(s=0) - 3\mathfrak{M}_{0112}(s=0) - \mathfrak{M}_{0123}(s=0)) \\
&+ \mathfrak{M}_{1111}(s=0) - 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) - 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) \\
&- 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) - \mathfrak{M}_{1234}(s=0)]\xi_{0,2}^2 \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^2 + 6 \\
&\times [\alpha_2^2(s=0)(\mathfrak{M}_{0011}(s=0) - \mathfrak{M}_{0012}(s=0)) + 2\alpha_2(s=0) \\
&\times (\mathfrak{M}_{0111}(s=0) - 3\mathfrak{M}_{0112}(s=0) - \mathfrak{M}_{0123}(s=0)) \\
&+ \mathfrak{M}_{1111}(s=0) - 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) - 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) \\
&- 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) - \mathfrak{M}_{1234}(s=0)]\xi_{0,2}^2 \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j} \\
&- 12[\alpha_2(s=0)(\mathfrak{M}_{0111}(s=0) - 3\mathfrak{M}_{0112}(s=0) \\
&- \mathfrak{M}_{0123}(s=0)) + \mathfrak{M}_{1111}(s=0) - 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) \\
&- 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) - \mathfrak{M}_{1234}(s=0)] \\
&\times \xi_{0,2} \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}^2 + 2(\mathfrak{M}_{1111}(s=0) - 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) \\
&+ 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 36\mathfrak{M}_{1123}(s=0) - 13\mathfrak{M}_{1234}(s=0)) \\
&\times \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^4 + 24[\alpha_2(s=0)(\mathfrak{M}_{0111}(s=0) - 3\mathfrak{M}_{0112}(s=0) \\
&- \mathfrak{M}_{0123}(s=0)) + \mathfrak{M}_{1111}(s=0) - 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) \\
&- 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) - \mathfrak{M}_{1234}(s=0)] \\
&\times \xi_{0,1}\xi_{0,2} \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^2 + 6(\mathfrak{M}_{1111}(s=0) - 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) \\
&- 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) - \mathfrak{M}_{1234}(s=0)] \\
&\times \xi_{0,1}^2 \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j} + 12[\alpha_2(s=0)(\mathfrak{M}_{0111}(s=0) \\
&- 3\mathfrak{M}_{0112}(s=0) - \mathfrak{M}_{0123}(s=0)) + \mathfrak{M}_{1111}(s=0) \\
&- 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) - 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) \\
&- \mathfrak{M}_{1234}(s=0)]\xi_{0,1}\xi_{0,2} \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j} - 12(\mathfrak{M}_{1111}(s=0) \\
&- 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) - 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) \\
&- \mathfrak{M}_{1234}(s=0))\xi_{0,1} \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}^2 + 4(\mathfrak{M}_{1111}(s=0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&- 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) + 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 36\mathfrak{M}_{1123}(s=0) \\
&- 13\mathfrak{M}_{1234}(s=0)) \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}^3 + 6(\mathfrak{M}_{1111}(s=0) \\
&- 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) + 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 36\mathfrak{M}_{1123}(s=0) \\
&- 13\mathfrak{M}_{1234}(s=0)) \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}^2\xi_{0,j}^2 + 18(\mathfrak{M}_{1111}(s=0) \\
&- 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) - 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 12\mathfrak{M}_{1123}(s=0) \\
&- \mathfrak{M}_{1234}(s=0)) \sum_{i,j,l\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}\xi_{0,l}^2 + 12(\mathfrak{M}_{1111}(s=0) \\
&- 4\mathfrak{M}_{1112}(s=0) + 6\mathfrak{M}_{1122}(s=0) - 36\mathfrak{M}_{1123}(s=0) \\
&- 13\mathfrak{M}_{1234}(s=0)) \sum_{i,j,l,m\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}\xi_{0,l}\xi_{0,m}\}.
\end{aligned}
\tag{4.10}
$$

Причому,

$$
\lim_{s\to 0} \alpha_1 \equiv 0, \tag{4.11}
$$

$$
\lim_{s\to 0} \alpha_2 = \frac{c - a + ac(\mathfrak{M}_{20}(s=0) - \mathfrak{M}_{11}(s=0) + \mathfrak{M}_{12}(s=0))}{b - ac\mathfrak{M}_{01}(s=0)}. \tag{4.12}
$$

Як видно з (4.2)-(4.10), у виразі для $\mathcal{H}$ немає членів $\xi_{0,1}$ з степенями, вищими ніж 2. З іншого боку, ми не розглядаємо область, в якій має місце фазовий перехід в матриці (це означає, що $a_{2,2} > 0$). Покладемо також формально, що $a_{2,1} > 0$. Відмітимо також, що в границі $s \to 0$ зникає доданок $a_{1,1}$. Розглянемо вираз

$$
\begin{aligned}
I = &\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{0,1} d\xi_{0,2} \exp\left(\tilde{a}_{1,2}\xi_{0,2} - \frac{1}{2}a_{2,1}\xi_{0,1}^2 - \frac{1}{2}a_{2,2}\xi_{0,2}^2\right) \\
&\times \Bigg(1 + m_1\xi_{0,2} \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^2 + m_2\xi_{0,2} \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j} \\
&+ m_3\xi_{0,1}^2 \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^2 + m_4\xi_{0,1}^2 \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j} \\
&+ m_5\xi_{0,2}^2 \sum_{m\geq 3} \xi_{0,m}^2 + m_6\xi_{0,2}^2 \sum_{i,j\geq 3} {}'\xi_{0,i}\xi_{0,j}\Bigg),
\end{aligned}
\tag{4.13}
$$

де

$$
m_1 = -[\alpha_2(\mathfrak{M}_{001} - \mathfrak{M}_{012}) + \mathfrak{M}_{111} - 3\mathfrak{M}_{112} - \mathfrak{M}_{123}]
$$

$$
m_3 = -\frac{1}{2}(\mathfrak{M}_{1111} - 4\mathfrak{M}_{1112} - 6\mathfrak{M}_{1122} - 12\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234})
$$

$$m_5 = -\frac{1}{2}[\alpha_2^2(\mathfrak{M}_{0011} - \mathfrak{M}_{0012}) + \alpha_2(\mathfrak{M}_{0111} - 3\mathfrak{M}_{0112} - \mathfrak{M}_{0123}) + \mathfrak{M}_{1111} - 4\mathfrak{M}_{1112} - 6\mathfrak{M}_{1122} - 12\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234}]$$

$$m_2 = \frac{m_1}{2}, \qquad m_4 = \frac{m_3}{2}, \qquad m_6 = \frac{m_5}{2}, \qquad \tilde{a}_{1,2} = -a_{1,2}.$$

Після інтегрування в (4.10) $\mathcal{H}$ матиме вигляд (враховуючи тільки квадратичні члени по $\xi_{0,m}$ для $m \geq 3$)

$$-\mathcal{H}(\xi_{0,m}) = \left(-\frac{a_{2,m}}{2} + m_1\frac{\tilde{a}_{1,2}}{a_{2,2}} + \frac{m_5}{a_{2,2}}\left(1 + \frac{\tilde{a}_{1,2}^2}{a_{2,2}}\right) + \frac{m_3}{a_{2,1}}\right) \times \sum_{m\geq 3}\xi_{0,m}^2 + \frac{1}{2}\left(m_1\frac{\tilde{a}_{1,2}}{a_{2,2}} + \frac{m_5}{a_{2,2}}\left(1 + \frac{\tilde{a}_{1,2}^2}{a_{2,2}}\right) + \frac{m_3}{a_{2,1}}\right)\sum_{i,j\geq 3}{}'\xi_{0,i}\xi_{0,j} \tag{4.14}$$

Після діагоналізації квадратичної форми (4.14) отримаємо

$$\mathcal{H}(\tilde{\xi}_{0,m}) = -\frac{1}{2}\tilde{\lambda}_3\tilde{\xi}_{0,3}^2 - \frac{1}{2}\sum_{m\geq 4}^{s-1}\tilde{\lambda}_m\tilde{\xi}_{0,m}^2,$$

де

$$\tilde{\lambda}_3 = a_{2,m},$$

$$\tilde{\lambda}_m = a_{2,m} - m_1\frac{\tilde{a}_{1,2}}{a_{2,2}} - \frac{m_5}{a_{2,2}}\left(1 + \frac{\tilde{a}_{1,2}^2}{a_{2,2}}\right) - \frac{m_3}{a_{2,1}}.$$

Отже, при умові $a_{2,m} > 0$ отримуємо $s-2$ однакових рівнянь для визначення критичної температури:

$$\tilde{\lambda}_m = 0, \qquad m = 4, \ldots, s-1,$$

які у випадку $c = 0$ ($\tilde{\Phi}_{00}(r) \equiv 0$) дають дві температури:

$$T_{1,2}^c = -\frac{1}{V}\tilde{\Phi}_{mm}(0)(\mathfrak{M}_{11} - \mathfrak{M}_{12} \mp \sqrt{m_3}).$$

Підсумовуючи отримані вище результати, можна сказати наступне. В ґаусовому наближенні функціоналу великої статистичної суми для частково замороженої моделі отримано тільки фазовий перехід газ-рідина. Це співпадає з результатами отриманими у середньосферичному наближенні [19]. В цьому випадку отримана критична

температура газ-рідина є нижчою від відповідної температури для об'ємного флюїду і взаємодія матриця-флюїд має опосередкований вплив на неї (через $\mathfrak{M}_{12}(0)$). Також ми зробили спробу вийти за межі ґаусового наближення і отримали дві критичні температури: одну вищу і другу нищу. Однак, цей результат ще не можна розглядати як остаточний, оскільки він отриманий коли границя $s \to 0$ бралася безпосередньо в формулах (4.2)-(4.8) (а не відповідно до фрмули (2.3)).

В цій роботі отримано ще один важливий результат, а саме, функціонал великої статистичної суми m-компонентної неперервної системи (2.9)-(2.11). Гамільтоніан такої системи представляється як функціонал за степенями "польових" сортових операторів $\hat{\varphi}_{\vec{k},i}$, які є спряженими до фур'є перетворень операторів локальної густини частинок (сорту i) $\hat{\rho}_{\vec{k},i}$. Таке представлення великої статистичної суми може бути використане в подальшому при вивченні фазових переходів в багатокомпонентних системах в рамках теоретико польового підходу.

Додаток А

$$\hat{D}_1(\hat{\phi}) = \sum_{\vec{k}}\left(\mathfrak{M}_{1,0}\phi_{\vec{k},0} + \sum_{m_1=1}^{s}\mathfrak{M}_{1,1}^{m_1}\phi_{\vec{k},1}^{m_1}\right),$$

$$\hat{D}_2(\hat{\phi}) = \frac{1}{2!}\sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2}\left(\mathfrak{M}_{2,0}(k_1,k_2)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,0} + 2\sum_{m_1=1}^{s}\mathfrak{M}_{2,(0,1)}^{m_1}(k_1,k_2) \times\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,1}^{m_1} + \sum_{m_1,m_2=1}^{s}\mathfrak{M}_{2,1}^{m_1,m_2}(k_1,k_2)\phi_{\vec{k}_1,1}^{m_1}\phi_{\vec{k}_2,1}^{m_2}\right),$$

$$\hat{D}_3(\hat{\phi}) = \frac{1}{3!}\sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3}\Big(\mathfrak{M}_{3,0}(k_1,k_2,k_3)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,0}\phi_{\vec{k}_3,0} + 3\times\sum_{m_1=1}^{s}\mathfrak{M}_{3,(20,1)}^{m_1}(k_1,k_2,k_3)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,0}\phi_{\vec{k}_3,1}^{m_1} + 3\sum_{m_1,m_2=1}^{s}\mathfrak{M}_{3,(0,21)}^{m_1,m_2}(k_1,k_2,k_3)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,1}^{m_1}\phi_{\vec{k}_3,1}^{m_2}$$

$$+\sum_{m_1,m_2,m_3=1}^{s}\mathfrak{M}_{3,1}^{m_1,m_2,m_3}(k_1,k_2,k_3)\phi_{\vec{k}_1,1}^{m_1}\phi_{\vec{k}_2,1}^{m_2}\phi_{\vec{k}_3,1}^{m_3}\Bigg),$$

$$\begin{aligned}\hat{D}_4(\hat{\phi}) = \frac{1}{4!}\sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4}&\Big(\mathfrak{M}_{4,0}(k_1,k_2,k_3,k_4)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,0}\phi_{\vec{k}_3,0}\phi_{\vec{k}_4,0}\\ &+4\sum_{m_1=1}^{s}\mathfrak{M}_{4,(30,1)}^{m_1}(k_1,\ldots,k_4)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,0}\phi_{\vec{k}_3,0}\phi_{\vec{k}_4,1}^{m_1}\\ &+6\sum_{m_1,m_2=1}^{s}\mathfrak{M}_{4,(20,21)}^{m_1,m_2}(k_1,\ldots,k_4)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,0}\phi_{\vec{k}_3,1}^{m_1}\phi_{\vec{k}_4,1}^{m_2}\\ &+4\sum_{m_1,m_2,m_3}\mathfrak{M}_{4,(0,31)}^{m_1,m_2,m_3}(k_1,\ldots,k_4)\phi_{\vec{k}_1,0}\phi_{\vec{k}_2,1}^{m_1}\phi_{\vec{k}_3,1}^{m_2}\\ &\times\phi_{\vec{k}_4,1}^{m_3}+\sum_{m_1,m_2,m_3,m_4}\mathfrak{M}_{4,1}^{m_1,m_2,m_3,m_4}(k_1,\ldots,k_4)\\ &\times\phi_{\vec{k}_1,1}^{m_1}\phi_{\vec{k}_2,1}^{m_2}\phi_{\vec{k}_3,1}^{m_3}\phi_{\vec{k}_4,1}^{m_4}\Big).\end{aligned}$$

Додаток Б

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(1)} &= \mathfrak{M}_{3,0}\alpha_1^3+3s\mathfrak{M}_{001}\alpha_1^2+3s(\mathfrak{M}_{011}+(s-1)\mathfrak{M}_{012})\alpha_1+s(\mathfrak{M}_{111}\\ &-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})+3s^2(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})+s^3\mathfrak{M}_{123},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(2)} &= \mathfrak{M}_{3,0}\alpha_2^3+3s\mathfrak{M}_{001}\alpha_2^2+3s(\mathfrak{M}_{011}+(s-1)\mathfrak{M}_{012})\alpha_2+s(\mathfrak{M}_{111}\\ &-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})+3s^2(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})+s^3\mathfrak{M}_{123},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(21,2)} &= 3\mathfrak{M}_{3,0}\alpha_1^2\alpha_2+3s\mathfrak{M}_{001}\alpha_1(\alpha_1+2\alpha_2)+3s(\mathfrak{M}_{011}+(s-1)\mathfrak{M}_{012})\\ &\times(2\alpha_1+\alpha_2)+3s(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})+9s^2(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})\\ &+3s^3\mathfrak{M}_{123},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(1,22)} &= 3\mathfrak{M}_{3,0}\alpha_2^2\alpha_1+3s\mathfrak{M}_{001}\alpha_2(\alpha_2+2\alpha_1)+3s(\mathfrak{M}_{011}+(s-1)\mathfrak{M}_{012})\\ &\times(2\alpha_2+\alpha_1)+3s(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})+9s^2(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})\\ &+3s^3\mathfrak{M}_{123},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(1,2m)} &= 6\alpha_1(\mathfrak{M}_{011}-\mathfrak{M}_{012})+6(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})\\ &+6s(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(2,2m)} &= 6\alpha_2(\mathfrak{M}_{011}-\mathfrak{M}_{012})+6(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})\\ &+6s(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(1,i,j)} &= 3\alpha_1(\mathfrak{M}_{011}-\mathfrak{M}_{012})+3(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})\\ &+3s(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_3^{(2,i,j)} &= 3\alpha_2(\mathfrak{M}_{011}-\mathfrak{M}_{012})+3(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123})\\ &+3s(\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123}),\end{aligned}$$

$$\mathfrak{N}_3^{(i,2j)} = -3(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123}),$$

$$\mathfrak{N}_3^{(i,j,l)} = -6(\mathfrak{M}_{111}-3\mathfrak{M}_{112}-\mathfrak{M}_{123}),$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_4^{(1)} &= \mathfrak{M}_{4,0}\alpha_1^4+4s\mathfrak{M}_{0001}\alpha_1^3+6s(\mathfrak{M}_{0011}+(s-1)\mathfrak{M}_{0012})\alpha_1^2\\ &+4s(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})\alpha_1+12s^2(\mathfrak{M}_{0112}\\ &-\mathfrak{M}_{0123})\alpha_1+4s^3\mathfrak{M}_{0123}\alpha_1+s(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}\\ &-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+6s^2(\mathfrak{M}_{1122}\\ &-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+4s^2(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\ &+12s^3(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+s^4\mathfrak{M}_{1234},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_4^{(2)} &= \mathfrak{M}_{4,0}\alpha_2^4+4s\mathfrak{M}_{0001}\alpha_2^3+6s(\mathfrak{M}_{0011}+(s-1)\mathfrak{M}_{0012})\alpha_2^2\\ &+4s(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})\alpha_2+12s^2(\mathfrak{M}_{0112}\\ &-\mathfrak{M}_{0123})\alpha_2+4s^3\mathfrak{M}_{0123}\alpha_2+s(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}\\ &-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+6s^2(\mathfrak{M}_{1122}\\ &-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+4s^2(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\ &+12s^3(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+s^4\mathfrak{M}_{1234},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_4^{(1,32)} &= 4\alpha_1\alpha_2^3\mathfrak{M}_{4,0}+4s\mathfrak{M}_{0001}\alpha_2^2(\alpha_2+3\alpha_1)+12s(\mathfrak{M}_{0011}\\ &+(s-1)\mathfrak{M}_{0012})\alpha_2(\alpha_2+\alpha_1)+12s(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&-\mathfrak{M}_{0123})(\alpha_1+\alpha_2)+12s^2(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})(\alpha_1+3\alpha_2)\\
&+4s^3\mathfrak{M}_{0123}(\alpha_1+3\alpha_2)+4s(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+16s^2(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+48s^3(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+4s^4\mathfrak{M}_{1234},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(31,2)}=&\,4\alpha_2\alpha_1^3\mathfrak{M}_{4,0}+4s\mathfrak{M}_{0001}\alpha_1^2(\alpha_1+3\alpha_2)+12s(\mathfrak{M}_{0011}\\
&+(s-1)\mathfrak{M}_{0012})\alpha_1(\alpha_1+\alpha_2)+12s(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}\\
&-\mathfrak{M}_{0123})(\alpha_1+\alpha_2)+12s^2(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})(\alpha_2+3\alpha_1)\\
&+4s^3\mathfrak{M}_{0123}(\alpha_2+3\alpha_1)+4s(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+16s^2(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+48s^3(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+4s^4\mathfrak{M}_{1234},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(21,22)}=&\,6\alpha_2^2\alpha_1^2\mathfrak{M}_{4,0}+12s\mathfrak{M}_{0001}\alpha_1\alpha_2(\alpha_1+3\alpha_2)+6s(\mathfrak{M}_{0011}\\
&+(s-1)\mathfrak{M}_{0012})((\alpha_1+\alpha_2)^2+2\alpha_1\alpha_2)+12s(\mathfrak{M}_{0111}\\
&-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})(\alpha_1+\alpha_2)+36s^2(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})\\
&(\alpha_2+\alpha_1)+12s^3\mathfrak{M}_{0123}(\alpha_2+\alpha_1)+6s(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}\\
&-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+36s^2(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}\\
&-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+72s^3\\
&\times(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+6s^4\mathfrak{M}_{1234},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(21,2m)}=&\,12\alpha_1^2(\mathfrak{M}_{0011}-\mathfrak{M}_{0012})+12(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+24s(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+24\alpha_1(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})+24s\alpha_1(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(22,2m)}=&\,12\alpha_2^2(\mathfrak{M}_{0011}-\mathfrak{M}_{0012})+12(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+24s(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+24\alpha_2(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})+24s\alpha_2(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\mathfrak{N}_4^{(1,2,2m)}=24\alpha_1\alpha_2(\mathfrak{M}_{0011}-\mathfrak{M}_{0012})+24(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}
$$

$$
\begin{aligned}
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+48s(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+48s(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+48s^2(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+24(\alpha_1+\alpha_2)(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})+24s(\alpha_1+\alpha_2)\\
&\times(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(21,i,j)}=&\,6\alpha_1^2(\mathfrak{M}_{0011}-\mathfrak{M}_{0012})+6(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+12s(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+12s(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+12\alpha_1(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})+12s\alpha_1(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(22,i,j)}=&\,6\alpha_2^2(\mathfrak{M}_{0011}-\mathfrak{M}_{0012})+6(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+12s(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+12s(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s^2(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+12\alpha_2(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})+12s\alpha_2(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(1,2,i,j)}=&\,12\alpha_1\alpha_2(\mathfrak{M}_{0011}-\mathfrak{M}_{0012})+12(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}\\
&-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24s(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+24s(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+48s^2(\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})\\
&+12(\alpha_1+\alpha_2)(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123})+12s(\alpha_1+\alpha_2)\\
&\times(\mathfrak{M}_{0112}-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(1,i,2j)}=&-12(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})-12s\\
&\times(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})-12\alpha_1(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}\\
&-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(2,i,2j)}=&-12(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})-12s\\
&\times(\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})-12\alpha_2(\mathfrak{M}_{0111}-3\mathfrak{M}_{0112}\\
&-\mathfrak{M}_{0123}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(m)}=&\,2(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+24\\
&\times(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234}),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{N}_4^{(i,3j)}=&\,4(\mathfrak{M}_{1111}-4\mathfrak{M}_{1112}-6\mathfrak{M}_{1122}-12\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234})+48\\
&\times(\mathfrak{M}_{1122}-2\mathfrak{M}_{1123}-\mathfrak{M}_{1234}),
\end{aligned}
$$

$$\mathfrak{N}_4^{(2i,2j)} = 6(\mathfrak{M}_{1111} - 4\mathfrak{M}_{1112} - 6\mathfrak{M}_{1122} - 12\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234}) + 72 \times(\mathfrak{M}_{1122} - 2\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234}),$$

$$\mathfrak{N}_4^{(i,j,2l)} = 18(\mathfrak{M}_{1111} - 4\mathfrak{M}_{1112} - 6\mathfrak{M}_{1122} - 12\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234}),$$

$$\mathfrak{N}_4^{(i,j,l,m)} = 12(\mathfrak{M}_{1111} - 4\mathfrak{M}_{1112} - 6\mathfrak{M}_{1122} - 12\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234}) + 144 \times(\mathfrak{M}_{1122} - 2\mathfrak{M}_{1123} - \mathfrak{M}_{1234}).$$

Тут введені наступні позначення (див. Додаток А):

$$\mathfrak{M}_{001} = \mathfrak{M}^{(1)}_{3,(20,1)}, \quad \mathfrak{M}_{011} = \mathfrak{M}^{(11)}_{3,(0,21)}, \quad \mathfrak{M}_{012} = \mathfrak{M}^{(12)}_{3,(0,21)},$$

$$\mathfrak{M}_{111} = \mathfrak{M}^{(111)}_{3,1}, \quad \mathfrak{M}_{112} = \mathfrak{M}^{(112)}_{3,1}, \quad \mathfrak{M}_{123} = \mathfrak{M}^{(123)}_{3,1},$$

$$\mathfrak{M}_{0001} = \mathfrak{M}^{(1)}_{4,(30,1)}, \quad \mathfrak{M}_{0011} = \mathfrak{M}^{(11)}_{4,(20,21)}, \quad \mathfrak{M}_{0012} = \mathfrak{M}^{(12)}_{4,(20,21)},$$

$$\mathfrak{M}_{0111} = \mathfrak{M}^{(111)}_{4,(0,31)}, \quad \mathfrak{M}_{0112} = \mathfrak{M}^{(112)}_{4,(0,31)}, \quad \mathfrak{M}_{0123} = \mathfrak{M}^{(123)}_{4,(0,31)},$$

$$\mathfrak{M}_{1111} = \mathfrak{M}^{(1111)}_{4,1}, \quad \mathfrak{M}_{1112} = \mathfrak{M}^{(1112)}_{4,1}, \quad \mathfrak{M}_{1122} = \mathfrak{M}^{(1122)}_{4,1},$$

$$\mathfrak{M}_{1123} = \mathfrak{M}^{(1123)}_{4,1}, \qquad \mathfrak{M}_{1234} = \mathfrak{M}^{(1234)}_{4,1}.$$

Література

1. Wong A.P.Y., Chan M.H.W. Liquid-vapor critical point of He^4 in aerogel // Phys. Rev. Lett., 1990, vol. 65, p. 2567-2570.
2. Frisken B.J., Ferri F., Cannel D.S.// Phys. Rev. Lett., 1991, vol. 66, p. 2754.
3. Wong A.P.Y., Kim S.B., Goldburg W.I. Chan M.H.W. Phase separation, density fluctuation, and critical dynamics of N_2 in aerogel// Phys. Rev. Lett., 1993, vol. 70, p. 954-957.
4. Frisken B.J., Ferri F., Cannel D.S.// Phys. Rev.E, 1995, vol. 51, p. 5922.
5. Dierker S.B., Wiltzins P.W.// Phys. Rev. Lett.,1987, vol. 58, p. 1865.
6. Dierker S.B., Wiltzins P.W.// Phys. Rev. Lett.,1991, vol. 66, p. 1185.
7. Aliev F., Goldburg W.I., Wu X.-I.// Phys. Rev.E, 1993, vol. 47, p. R3834.
8. Page K.S., Monson P.A. Phase equilibrium in a molecular model of a fluid confined in a disordered porous material// Phys. Rev.E., 1996, vol. 54, p. R30-R32.

9. Gordon P.A., Glandt E.D. Liquid-liquid equilibrium for fluids confined within random porous materials// J. Chem. Phys., 1996, vol. 105, p. 4257-4264.
10. Salazar R., Toral R., Chakrabarti A. Behavior of binary fluid mixtures confined in a model aerogel// Preprint cond-mat/980472v2, 1998, 7p.
11. Alvarez M., Levesque D., Wies J.-J. Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous materials// Phys. Rev.E., 1999, vol. 60, No. 5, p. 5495-5503.
12. Brochard F., de Gennes P.G.// J. Phys. (France) Lett. 1983, vol. 44, p. 785.
13. Liu A.J., Grest G.S.// Phys. Rev.A, 1991, vol. 44, p. R7894.
14. Donley J.P., Liu A.J.Phase behavior of near-critical fluids confined in periodic gels // Phys. Rev.E, 1997, vol. 55, p. 539-543.
15. Madden W.G., Glandt E.D. // J. Stat. Phys., 1988, vol. 51, p. 537.
16. Madden W.G.// J. Chem. Phys., 1992, vol. 96, p. 5422.
17. Given J.A.// Phys. Rev. A, 1992, vol. 45, p. 816.
18. Given J.A., Stell G.R., The replica Ornstein-Zernike equations and the structure of partly quenched media // Physica A, 1994, vol. 209, p.495-510.
19. Kierlik E., Rosinburg M.L., Tarjus G., Monson P.A.// J. Chem. Phys., 1997, vol. 106, p. 264.
20. Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Статистическая теория классических равновесных систем. - Киев: Наукова думка, 1980.
21. Пацаган О.В., Юхновский И.Р., Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных с виделенной системой отсчета. Многокомпонентная система // ТМФ, 1990, т. 83, No 1, p. 72-82.
22. Given J.A., On the thermodynamics of fluids adsorbed in porous media // J. Chem. Phys., 1995, vol. 102, No. 7, P. 2934-2945.
23. Patsahan O.V., On the microscopic theory of phase transitions in binary fluid mixtures // Physica A, 1999, vol. 272, P. 358-375.
24. Kubo R., // J. Phys. Soc. Jpn., 1962, vol. 17, P. 100.
25. Ширяев А.Н., Вероятность. - Москва: Наука, 1989.

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/)

Оксана Вадимівна Пацаган
Мирослав Федорович Головко

До теорії фазових переходів у флюїдах в пористих середовищах

Роботу отримано 15 травня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу статистичної теорії конденсованих систем

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені