

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-33U

М.П.Козловський, О.В.Пацаган, Р.С.Мельник

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІНАРНОЇ
СИМЕТРИЧНОЇ СУМІШІ В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ
ГАЗ-РІДИНА

УДК: 536.432.1; 536.44.

PACS: 05.70.Jk

Термодинамічні характеристики бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина.

М.П.Козловський, О.В. Пацаган, Р.С. Мельник

Анотація. Отримано явні вирази для термодинамічних функцій (великого термодинамічного потенціалу, вільної енергії, ентропії, питомої теплоємності) бінарної симетричної суміші в околі критичної точки газ-рідина. В дослідженні використовувався метод колективних змінних з виділеною системою відліку і процедура пошарового інтегрування великої статистичної суми. Для бінарної суміші твердих сфер, що взаємодіють з потенціалом прямокутної ями, розраховані термодинамічні характеристики (ентропія і питома теплоємність) як функції мікроскопічних параметрів системи.

The thermodynamic characteristics of a binary symmetrical mixture in the vicinity of the vapour-liquid critical point.

M.P.Kozlovskii, O.V. Patsahan, R.S. Melnyk

Abstract. The implicit expressions for the thermodynamic functions (grand thermodynamic potential, free energy, entropy and heat capacity) of a binary symmetrical mixture in the vicinity of the vapour-liquid critical point are obtained. The collective variables method with a reference system, as well as the procedure of a layer-by-layer integration of a grand partition function are used in our study. For the hard sphere square-well binary mixture the thermodynamic functions (entropy, heat capacity) are calculated as functions of the microscopic parameters of the system.

Вступ

Дана робота є продовженням серії робіт, започаткованих в [1-4] і присвяченій дослідженню неуніверсальних критичних характеристик бінарних сумішей в околі критичної точки.

Метою роботи є аналітичний розрахунок виразів для термодинамічних функцій бінарної симетричної системи (БСС) (великого термодинамічного потенціалу, вільної енергії, питомої теплоємності, ентропії) в околі критичної точки газ-рідина (ГР), а також дослідження поведінки цих функцій в залежності від зміни мікроскопічних параметрів.

1. Велика статистична сума (ВСС) бінарної суміші

Розглянемо бінарну суміш, що містить N_a частинок сорту "а" і N_b частинок сорту "б". Система знаходиться в об'ємі V , при температурі T . Вважається, що взаємодія в системі має попарно-адитивний характер. Потенціал взаємодії між частинкою сорту γ в точці r_i і частинкою сорту δ в r_j можна представити як суму двох доданків:

$$U_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Psi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \Phi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1.1)$$

де $\Psi_{\gamma\delta}(r)$ - короткосяжний потенціал відштовхування, $\Phi_{\gamma\delta}(r)$ - потенціал притягання, домінуючий на великих відстанях.

Подальші викладки і розрахунки проводяться для БСС, тобто такої системи, де дві чисті компоненти "а" і "б" є ідентичними і лише взаємодія між частинками різних сортів відрізняється:

$$\Phi_{aa}(r) = \Phi_{bb}(r) = \Phi(r) \neq \Phi_{ab}(r). \quad (1.2)$$

Вираз для великої статистичної суми БСС в методі колективних змінних (КЗ) з виділеною системою відліку може бути представлений у вигляді добутку [1, 5]:

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_1, \quad (1.3)$$

де Ξ_0 - ВСС системи відліку, взаємодія в якій описується за допомогою потенціалу $\Psi_{\gamma\delta}(r)$. Вважається, що термодинамічні і структурні функції системи відліку є відомі. Ξ_1 - функціонал, записаний в просторі КЗ:

$$\Xi_1 = \Xi_G^c \int (d\rho) \exp \left\{ \beta \mu_1^+ \rho_0 - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{V}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} J(\rho), \quad (1.4)$$

де

$$\Xi_G^c = \prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{1 + \beta \tilde{W}(k) \mathcal{M}_2^{(2)}(0)/2}},$$

$\mu_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_1^a + \mu_1^b)$ - хімічний потенціал системи.

$$\mu_1^\gamma = \mu_\gamma + \mu_0^\gamma - \frac{1}{2\beta} \sum_k \alpha_{\gamma\gamma}(k) \quad (1.5)$$

μ_1^γ - частина хімічного потенціалу сорту γ ; μ_γ - повний хімічний потенціал сорту γ ; $\alpha_{\gamma\delta}(k) = (\beta/V) \tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)$.

μ_1^+ визначається з умови:

$$\frac{d \ln \Xi_1}{d \beta \mu_1^+} = \langle N_a \rangle + \langle N_b \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\sqrt{2}}; \quad (1.6)$$

$\langle N_\gamma \rangle$ - середнє число частинок сорту γ , $\beta = 1/k_B T$, k_B - стала Больцмана. ρ_k - КЗ, які є комбінацією сортів КЗ $\rho_{k,\gamma} (\gamma = a, b)$:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\rho_{\mathbf{k},a} + \rho_{\mathbf{k},b}),$$

$$\rho_{\mathbf{k},\gamma} = \rho_{\mathbf{k},\gamma}^c - i \rho_{\mathbf{k},\gamma}^s,$$

де індекси c і s визначають дійсну і уявну частину $\rho_{\mathbf{k},\gamma}$; $\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c$, $\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s$ приймають всі дійсні значення від $-\infty$ до $+\infty$. $(d\rho)$ - елемент об'єму фазового простору КЗ:

$$(d\rho) = \prod_{\gamma} d\rho_{0,\gamma} \prod_{\mathbf{k} \neq 0} d\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c d\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s.$$

$\tilde{V}(k)$, $\tilde{W}(k)$ - комбінації Фур'є-образів початкових потенціалів взаємодії $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)$:

$$\tilde{V}(k) = \left(\frac{\beta^{-1}}{2}\right) [\alpha_{aa}(k) + \alpha_{bb}(k) + 2\alpha_{ab}(k)],$$

$$\tilde{W}(k) = \left(\frac{\beta^{-1}}{2}\right) [\alpha_{aa}(k) + \alpha_{bb}(k) - 2\alpha_{ab}(k)], \quad (1.7)$$

$$J(\rho) = \int (d\omega) \exp \left\{ i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 1} \frac{(-i2\pi)^n}{n!} \left(\frac{1}{2}\right)^{n/2} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n} \mathcal{M}_n(0) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right\}, \quad (1.8)$$

де $\omega_{\mathbf{k}}$ - КЗ, спряжені до $\rho_{\mathbf{k}}$; $\mathcal{M}_n(0) = \mathcal{M}_n^{(0)}(0) + \Delta\mathcal{M}_n$. Вирази для $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0)$ ($i_n = 0..4$, $n = 1..4$) і $\Delta\mathcal{M}_n$ подані в Додатку.

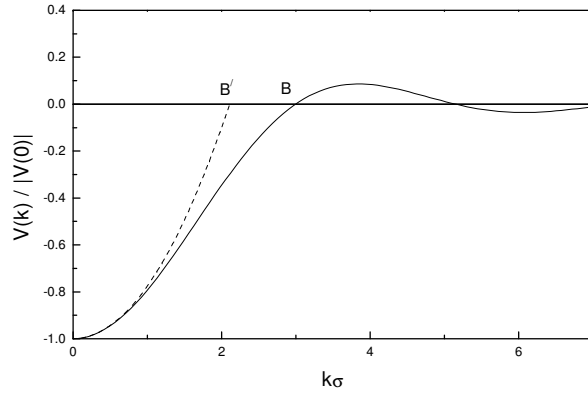


Рис. 1. Типова поведінка фур'є-образу потенціалу притягання $\tilde{V}(k)/|V(0)|$. Штрихова лінія – параболічна апроксимація.

На рис.1 суцільною лінією зображена типова поведінка фур'є-образу потенціалу притягання $\tilde{V}(k)/|\tilde{V}(0)|$. Надалі вважатимемо, що $\tilde{V}(k) = 0$ при $|k| > B$. Тоді інтегрування в (1.4) за змінними $\rho_{\mathbf{k}}$ з $|\mathbf{k}| > B$ приводить до δ -функцій, а всі суми по \mathbf{k} у виразах для Ξ міститимуть лише $|\mathbf{k}| \leq B$.

Набір \mathbf{k} - векторів з $|\mathbf{k}| \leq B$ ми розглядатимемо як такий, що відповідає вузлам оберненої ґратки, спряженої до деякої блочної ґратки $\{r_l\}$ з N_B блочними вузлами в об'ємі V :

$$N_B = \frac{V}{C^3} = \frac{V}{(\pi/B)^3} = \frac{(B\sigma)^3 \langle N \rangle}{6\pi^2\eta}, \quad (1.9)$$

$\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ - зведена густина. Величину B надалі вважатимемо півзонаю першої зони Бріллюена цієї блочної ґратки.

Кількість змінних в елементах об'єму фазового простору ($d\rho$) і ($d\omega$) відповідно зміниться з N до N_B .

Для розрахунку функціоналу ВСС і конкретних викладок будемо користуватися наступною апроксимацією потенціалу $\tilde{V}(k)$:

$$\tilde{V}(k) = \begin{cases} \tilde{V}(0)(1 - pk^2), & \text{при } k \leq B' \\ \tilde{V}(0)\tilde{V}, & \text{при } B' < k \leq B \end{cases} \quad (1.10)$$

Виразом для $\tilde{V}(k)$ при $|k| \leq B'$ є параболічна апроксимація фур'є-

образу потенціалу поблизу точки $k = 0$.

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

$$\tilde{V} = \langle V \rangle + V_\infty, \quad (1.11)$$

де $\langle V \rangle$ - деяка постійна величина, що визначається з умови:

$$\langle V \rangle = \frac{\int_0^B V(k) d\mathbf{k} - \int_0^{B'} \tilde{V}(0)(1 - pk^2) d\mathbf{k}}{\int_{B'}^B d\mathbf{k}}; \quad (1.12)$$

V_∞ - поправка, що забезпечує правильну асимптотичну поведінку системи при великих значеннях параметрів потенціалу і розрахована в (3.23).

Апроксимація (1.10) - (1.12) дозволить нам застосувати метод пошарового інтегрування [8–10] для розрахунку ВСС нашої системи, а також суттєво не вплине на критичну поведінку системи завдяки добром узгодженню кривих поблизу $\mathbf{k} = 0$ (див. рис.1).

Проінтегрувавши згідно стандартної процедури [8] функціонал ВСС за змінними $\rho_{\mathbf{k}}$, $\omega_{\mathbf{k}}$ з $\mathbf{k} \in (B', B]$, отримаємо вираз, аналогічний за формою до (1.4), (1.8) лише з перенормованими кумулянтами $\mathcal{M}_n^r(0)$ і додатковим множником e^{a_0} перед інтегралом:

$$a_0 = -\frac{\mathcal{M}_2(0)}{4} d_\alpha$$

$$\mathcal{M}_1^r(0) = \mathcal{M}_1 - \frac{\mathcal{M}_3(0)}{4} d_\alpha$$

$$\mathcal{M}_2^r(0) = \mathcal{M}_2 + \frac{|\mathcal{M}_4(0)|}{4} d_\alpha$$

де

$$d_\alpha = \sum_{\mathbf{k} \in (B', B]} \beta \tilde{V}(k).$$

(Для спрощення записів індекси r надалі опускатимемо.)

Наступним кроком в розрахунку функціоналу ВСС була заміна змінних:

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega'_{\mathbf{k}} + \Delta\delta_{\mathbf{k}},$$

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho'_{\mathbf{k}} + \tilde{\mathcal{M}}_1\delta_{\mathbf{k}},$$

де

$$\Delta = -\frac{i}{2\pi} \frac{\tilde{\mathcal{M}}_3(0)}{\tilde{\mathcal{M}}_4(0)},$$

$$\tilde{\mathcal{M}}_1 = \bar{\mathcal{M}}_1(0) - \frac{\bar{\mathcal{M}}_2(0)\bar{\mathcal{M}}_3(0)}{\mathcal{M}_4(0)} + \frac{\bar{\mathcal{M}}_3^3(0)}{3\mathcal{M}_4^2(0)},$$

($\mathcal{M}_n(0) = \mathcal{M}_n(0)/(\sqrt{2})^n$, $n = 1, \dots, 4$), яка дозволила позбутися доданку $\sim \rho^3$. Ці кроки детально описані в наших попередніх роботах [1–3].

В результаті, для функціоналу ВСС бінарної симетричної суміші в околі критичної точки ГР приходимо до виразу

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \Xi_G^{(1)} \left[Z(\tilde{\mathcal{M}}_2, \tilde{\mathcal{M}}_4) \right]^{N_{B'}} (\sqrt{2})^{N_{B'}-1} \times \\ &\times e^{a_0} \int \exp[E_4(\rho)] (d\rho)^{N_{B'}}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \Xi_G^{(1)} &= \Xi_G^c \exp \left\{ \mu^* \tilde{\mathcal{M}}_1 + \frac{\beta \tilde{V}^*(0)}{2} \tilde{\mathcal{M}}_1^2 - \right. \\ &\left. - \frac{\bar{\mathcal{M}}_1(0)\bar{\mathcal{M}}_3(0)}{\mathcal{M}_4(0)} + \frac{\bar{\mathcal{M}}_2(0)\bar{\mathcal{M}}_3^2(0)}{2\mathcal{M}_4^2(0)} - \frac{\bar{\mathcal{M}}_3^4(0)}{8\mathcal{M}_4^3(0)} \right\}, \end{aligned}$$

$$\mu^* = h - a_1, \quad a_1 = \frac{\bar{\mathcal{M}}_3(0)}{|\mathcal{M}_4(0)|} + \beta \tilde{V}^*(0) \tilde{\mathcal{M}}_1, \quad h = \beta \mu_1^+,$$

$$\tilde{\mathcal{M}}_2(0) = \bar{\mathcal{M}}_2(0) - \frac{\bar{\mathcal{M}}_3^2(0)}{2\mathcal{M}_4(0)},$$

$$\tilde{\mathcal{M}}_4(0) = \langle N_{B'} \rangle \bar{\mathcal{M}}_4(0). \quad (1.14)$$

$$Z(\tilde{\mathcal{M}}_2, \tilde{\mathcal{M}}_4) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|} \right)^{1/4} e^{x^2/4} U(0, x), \quad (1.15)$$

$U(0, x)$ - функція параболічного циліндра Вебера [11]. $E_4(\rho)$ - Гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона бінарної симетричної суміші в околі критичної точки ГР:

$$\begin{aligned} E_4(\rho) &= \mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < B'} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4}{4! \langle N_{B'} \rangle} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 < B'} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} + \dots, \end{aligned} \quad (1.16)$$

де

$$\begin{aligned} d_2(k) &= a_2 + \beta \tilde{V}(k), \quad a_2 = \sqrt{\frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|}} K(x), \\ a_4 &= \frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|} L(x), \end{aligned} \quad (1.17)$$

i

$$\begin{aligned} K(x) &= U(1, x)/U(0, x), \\ L(x) &= 3K^2(x) + 2xK(x) - 2, \\ x &= \sqrt{\frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|}} \tilde{\mathcal{M}}_2(0). \end{aligned} \quad (1.18)$$

2. Інтегрування функціоналу великої статистичної суми в околі критичної точки

Функціональне представлення Ξ (1.13)-(1.18) для бінарної симетричної суміші за формою співпадає з виразами для статистичної суми моделі Ізінга в зовнішньому полі ($a_1 - \beta \mu_1^+$) з єдиною відмінністю: кумулянти $\bar{\mathcal{M}}_2(0)$, $\bar{\mathcal{M}}_4(0)$ є функціями зведеної густини η , температури T і параметрів потенціалу $\Phi_{\gamma\delta}(k)$. Тому для інтегрування функціоналу (1.13)-(1.18) за змінними $\rho_{\mathbf{k}}$ ми використовуємо метод, запропонований в [8] для моделі Ізінга. Основною ідеєю методу є поетапне інтегрування функціоналу статистичної суми. Інтегрування ведеться за шарами фазового простору КЗ, починаючи з КЗ $\rho_{\mathbf{k}}$ з великими значеннями хвильового вектора \mathbf{k} , закінчуючи за $\rho_{\mathbf{k}}$ із $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

В результаті такого поетапного інтегрування виділяється певна закономірність у зміні коефіцієнтів d_2 і a_4 , що у виразі для $E_4(\rho)$. Ця закономірність описується рекурентними співвідношеннями. У випадку $T > T_c$ в інтервалі $[0, B']$ існують три характерні області, так звані режими. Перший режим ($B_{m_\tau} < k \leq B'$) відповідає області сильно-корельованих флуктуацій $\rho_{\mathbf{k}}$ і має назву критичного режиму (КР). В КР базисна густина міри є негаусовою, а для коефіцієнтів у рекурентних співвідношеннях характерною є ренормгрупова симетрія. Другий режим ($0 < k \leq B_{m_\tau}$) відповідає КЗ $\rho_{\mathbf{k}}$, флуктуації яких описуються гаусовою густиною міри і носить назву граничного гаусового режиму (ГГР).

Третя область містить лише точку $k = 0$. Змінна ρ_0 є макроскопічною величиною, пов'язаною з флуктуаціями густини в “зовнішньому полі” μ^* .

Інтегрування в (1.16) проводиться за наступною схемою: область $(0, B')$ розбивається на інтервали $(B_1, B'), \dots, (B_{i+1}, B_i), \dots$, де $B_n = B'/s^n$ (s - параметр поділу); кожний інтервал відповідає шару хвильових векторів \mathbf{k} в зоні Бріллоена і, відповідно, шару $\rho_{\mathbf{k}}$ в фазовому просторі КЗ; в результаті поетапного інтегрування за шарами ми отримуємо набір блочних ґраток з постійно зростаючим періодом

блоку і відповідними коефіцієнтами Гамільтоніану. Кожен Гамільтоніан характеризується коефіцієнтами $d_2, a_4; d_2^{(1)}, a_4^{(1)}; d_2^{(2)}, a_4^{(2)}$ і т.д. Для набору блочних Гамільтоніанів $\{d_2^{(n)}, a_4^{(n)}\}$ характерною є ренормгрупова симетрія і фіксована точка сідлового типу.

Оскільки ренормгрупові розв'язки виражаються через $d_2(k)$ і a_4 , то вони є залежними від мікроскопічних параметрів, густини і температури.

В загальному випадку, параметр поділу на шари $s > 1$ може приймати довільні значення, але найкращі результати отримуються при деякому оптимальному значенні, залежному від наближення $s = s^*$.

У випадку наближення моделі φ^4 такою оптимальною величиною, що забезпечує рівність нулеві коефіцієнта $d_2(k)$ у фіксованій точці є $s^* = 3.4252$ [9].

В результаті пошарового інтегрування ВСС (1.13) отримуємо вираз:

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^{(1)} \left[Z(\tilde{\mathcal{M}}_2, \tilde{\mathcal{M}}_4) \right]^{N_{B'}} (\sqrt{2})^{N_{B'}-1} e^{a_0} Q_0 Q_1 \dots Q_n \times \\ \times [Q(P_n)]^{N_{n+1}} \int \exp[E_4^{(n+1)}(\rho)] (d\rho)^{N_{n+1}}, \quad (2.1)$$

$$E_4^{(n+1)}(\rho) = \mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < B_{n+1}} d_2^{(n+1)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4^{(n+1)}}{4! N_{n+1}} \times \\ \times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 < B_{n+1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} + \dots \quad (2.2)$$

Тут $N_n = N_{B'} s^{-3n}$, $B_n = B' s^{-n}$. Q_n - парціальна статистична сума n -го шару:

$$Q_n^{1/N_n} = Q(P_{n-1}) Q(d_2^{(n)}), \quad (2.3)$$

де

$$Q(P_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\omega) d\omega, \\ \varphi_n(\omega) = \exp \left\{ -(2\pi)^2 P_2^{(n)} \omega^2 - \frac{(2\pi)^4}{4!} P_4^{(n)} \omega^4 \right\}, \\ Q(d_2^{(n)}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(\eta) d\eta, \\ f_n(\eta) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} d_2^{(n)}(B_{n+1}, B_n) \eta^2 - \frac{1}{4!} a_4^{(n)} \eta^4 \right\},$$

$$P_2^{(n)} = \left[Q(d_2^{(n)}) \right]^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^2 f_n(\eta) d\eta, \\ P_4^{(n)} = S^{-3} \left\{ - \left[Q(d_2^{(n)}) \right]^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^4 f_n(\eta) d\eta + 3(P_2^{(n)})^2 \right\}. \quad (2.4)$$

Коефіцієнти $d_2^{(n+1)}, a_4^{(n+1)}$ виражаються через $d_2^{(n)}, a_4^{(n)}$ за допомогою рекурентних співвідношень [8, 9]:

$$r_{n+1} = s^2(-q + (r_n + q)N(x_n)), \\ u_{n+1} = s^{4-d} U_n E(x_n), \quad (2.5)$$

де введені наступні позначення:

$$r_n = d_2^{(n)}(0) s^{2n}, \quad u_n = a_4^{(n)} s^{4n}, \\ d_2^{(n)}(0) = a_2^{(n)} + \beta |\tilde{V}(0)|, \\ q = \bar{q} |\beta \tilde{V}(0)|, \quad \bar{q} = \frac{1}{2} (1 + s^{-2}), \\ N(x_n) = \left(\frac{y_n}{x_n} \right)^{1/2} \frac{K(y_n)}{K(x_n)}, \\ E(x_n) = s^{2d} \frac{L(y_n)}{L(x_n)}, \\ x_n = d_2^{(n)}(B_{n+1}, B_n) (3/a_4^{(n)})^{1/2}, \\ y_n = s^{3/2} K(x_n) (3/L(x_n))^{1/2}, \\ d_2^{(n)}(B_{n+1}, B_n) = d_2^{(n)}(0) + q s^{-2n}. \quad (2.6)$$

Фіксована точка рекурентних рівнянь (2.6) є їхнім частковим розв'язком: $r_n = r^*$, $u_n = u^*$. Виділивши температурну залежність величин r^* , u^* , можемо записати [9]:

$$r^* = -f_0 \beta |\tilde{V}(0)|; \quad u^* = \varphi_0 (\beta |\tilde{V}(0)|)^2.$$

φ_0, f_0 - приведені координати фіксованої точки.

В околі критичної точки для рекурентних співвідношень використовуємо лінійне наближення:

$$\begin{pmatrix} r_{n+1} - r^* \\ u_{n+1} - u^* \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} r_n - r^* \\ u_n - u^* \end{pmatrix},$$

де R - матриця лінеаризації ренормгрупового переходу. Загальний розв'язок співвідношень (2.5) було знайдено в формі [8]:

$$\begin{aligned} r_n &= r^* + c_1 E_1^{(n)} + c_2 E_2^{(n)} R, \\ u_n &= u^* + c_1 R_1 E_1^{(n)} + c_2 E_2^{(n)}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

де $R = \frac{R_{12}}{E_2 - R_{11}}$, $R_1 = \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}}$, E_1 і E_2 власні значення матриці R ; $E_1 > 1$, $E_2 < 1$. c_1 і c_2 є функціями, залежними від температури, густини і параметрів потенціалу взаємодії.

$$\begin{aligned} c_1 &= \left(a_2 - \beta |\tilde{V}(0)| - r^* + (a_4 - u^*) R \right) w^{-1}, \\ c_2 &= \left[- \left(a_2 - \beta |\tilde{V}(0)| - r^* \right) R_1 + (a_4 - u^*) \right] w^{-1}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

де $w = \frac{E_1 - E_2}{R_{11} - E_2}$; R_{11} , R_{12} - елементи матриці R . Розв'язки (2.7) є справедливими в околі критичної точки включно зі самою критичною точкою.

В критичній точці розв'язки r_n , u_n при $n \rightarrow \infty$ прямують до значень фіксованої точки:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} r_n = r^*, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} u_n = u^*.$$

Явні вирази для коефіцієнтів $P_2^{(n)}$, $P_4^{(n)}$ взяті з роботи [9].

2.1. Випадок $T \geq T_c$

Функціонал великої статистичної суми (2.1-2.2) при $T \geq T_c$ можна представити у вигляді добутку трьох множників [8, 10]:

$$\Xi = C \Xi_{\text{кр}} \Xi_{\text{ГР}}, \quad (2.9)$$

де

$$C = \Xi_0 \Xi_G^{(1)} e^{a_0}, \quad \Xi_{\text{кр}} = \prod_{n=0}^{m_\tau} Q_n \quad (2.10)$$

$\Xi_{\text{кр}}$ - статистична сума КР, яка враховує вклади короткохвильових флуктуацій. Довжина хвилі таких флуктуацій не перевищує s^{m_τ} . m_τ нумерує фазовий шар в \mathbf{k} -просторі і визначається з умови [9]:

$$\frac{r_{m_\tau} - r^*}{r^*} = \delta \quad (\delta = 1.03). \quad (2.11)$$

При $\delta = 1$ остання умова еквівалентна відомій фізичній умові [8]:

$$d_{m_\tau+1}(0) = 0.$$

Вирази для Q_n подані в (2.3-2.4).

$$\Xi_{\text{кр}} = \exp \{ -\beta \Omega_{\text{кр}} \}, \quad (2.12)$$

де

$$\Omega_{\text{кр}} = -kTN' \left[\gamma'_0 + \gamma_1 \tau + \gamma_2 \tau^2 + \gamma'_3 c_\nu^{3\nu} \tau^{3\nu} + \gamma'_4 c_\nu^{3\nu} c_\Delta \tau^{3\nu+\Delta} \right]. \quad (2.13)$$

Величина $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$ описує відхилення температури від критичної

$$\nu = \frac{\ln s}{\ln E_1}; \quad \Delta = -\frac{\ln E_2}{\ln E_1}$$

- критичні показники, які для моделі ρ^4 приймають наступні значення:

$$\nu = 0.608, \quad \Delta = 0.472.$$

Явні вирази та спосіб розрахунку коефіцієнтів γ'_0 , γ_1 , γ_2 та неуніверсальних констант c_ν , c_Δ аналогічні до представлено в [9]. Числові значення цих величин в подані в табл.1.

γ'_3 і γ'_4 є універсальними величинами і приймають значення:

$$\gamma'_3 = -0.4570, \quad \gamma'_4 = 2.8498.$$

$\Xi_{\text{ГР}}$ - статистична сума ГР:

$$\Xi_{\text{ГР}} = [Q(P_{m_\tau})]^{N_{m_\tau+1}} 2^{(N_{m_\tau+1}-1)/2} \times I_{m_\tau+1}, \quad (2.14)$$

де

$$I_{m_\tau+1} = \int W_{m_\tau+1}(\rho) (d\rho)^{N_{m_\tau+1}}. \quad (2.15)$$

Тут

$$\begin{aligned} W_{m_\tau+1}(\rho) &= \exp \left\{ \mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < B_{m_\tau+1}} d_2^{(m_\tau+1)}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4^{(m_\tau+1)}}{4! N_{n+1}} \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 < B_{m_\tau+1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Коефіцієнти $d_2^{(m_\tau+1)}$ і $a_4^{(m_\tau+1)}$ виражаються через розв'язки рекурентних співвідношень (2.9). Зміна знаку коефіцієнта $d_2^{(m_\tau+1)}$ при $k < B_{m_\tau+1}$ з негативного на позитивний дозволяє нам провести розрахунок інтегралу $I_{m_\tau+1}$ з використанням гаусової густини міри в якості базисної. Провівши в (2.15) заміну змінних:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho'_{\mathbf{k}} s^{m_\tau+1} (\beta |\tilde{V}(0)|)^{-1/2}$$

і використавши наближення:

$$\sum_{k_1 \dots k_4} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta_{\rho_{k_1} + \dots + \rho_{k_4}} \approx 6 \sum_{\mathbf{k}_1} \langle \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{-\mathbf{k}_1} \rangle \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \quad (2.17)$$

для $I_{m_\tau+1}$ отримуємо вираз:

$$I_{m_\tau+1} = \int \exp \left\{ -\bar{\mu}^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{k \leq B_{m_\tau+1}} \tilde{d}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} (d\rho)^{N_{m_\tau+1}}, \quad (2.18)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{\mu}^* &= \frac{\mu^* s^{(m_\tau+1)}}{\sqrt{\beta |\tilde{V}(0)|}} \\ \tilde{d}(k) &= \tilde{d}(0) + q_\tau k^2. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Тут

$$\begin{aligned} q_\tau &= ps^{2(m_\tau+1)} \\ \tilde{d}(0) &= \bar{r}_{m_\tau+1} + 2A, \end{aligned} \quad (2.20)$$

а величина A рівна:

$$A = \frac{1}{4} \frac{\bar{u}_{m_\tau+1}}{N_{m_\tau+1}} \sum_{k \leq B_{m_\tau+1}} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.21)$$

Усереднення $\langle \dots \rangle$ в (2.21) здійснюється відносно густини міри типу (2.18), а для $\bar{r}_{m_\tau+1}$ і $\bar{u}_{m_\tau+1}$ введені позначення

$$\bar{r}_{m_\tau+1} = \frac{r_{m_\tau+1}}{\beta |\tilde{V}(0)|}, \quad \bar{u}_{m_\tau+1} = \frac{u_{m_\tau+1}}{(\beta |\tilde{V}(0)|)^2}.$$

$\tilde{d}(0)$ визначаємо з наступного рівняння [9]:

$$\tilde{d}(0) = \bar{r}_{m_\tau+1} + \frac{3}{2} \bar{u}_{m_\tau+1} \left(1 - \sqrt{\tilde{d}(0)} \arctg \frac{1}{\sqrt{\tilde{d}(0)}}} \right), \quad (2.22)$$

яке отримується зі співвідношення:

$$-\frac{1}{2} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{I_{m_\tau+1}} \frac{\partial I_{m_\tau+1}}{\partial \tilde{d}(k)}.$$

Розв'язок рівняння шукаємо у вигляді $\tilde{d}(0) = \mathcal{D}_0(1 + \mathcal{D}_1 c_\Delta \tau^\Delta)$.

Провівши інтегрування в (2.18) і виділивши явну залежність від температури аналогічно, як це зроблено в [9], для $\Xi_{\text{ГРР}}$ отримуємо вираз:

$$\Xi_{\text{ГРР}} = \exp \{ -\beta(\Omega_{\text{ГРР}} + \Omega_{\mu^*}) \}, \quad (2.23)$$

де

$$\begin{aligned} -\beta\Omega_{\text{ГРР}} &= N' [\gamma_3'' c_\nu^{3\nu} \tau^{3\nu} + \gamma_4'' c_\nu^{3\nu} c_\Delta \tau^{3\nu+\Delta}] \\ -\beta\Omega_{\mu^*} &= \frac{(\bar{\mu}^*)^2}{2\tilde{d}(0)} = (\mu^*)^2 f_h^{(0)} \tau^{-2\nu} (1 + f_h^{(1)} c_\Delta \tau^\Delta). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Тут введені позначення:

$$\begin{aligned} \gamma_3'' &= f_{GG} s^{3(\delta-1)} \\ \gamma_4'' &= f_{GG}^{(1)} s^{3(\delta-1)}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

величини f_{GG} і $f_{GG}^{(1)}$ не залежні від мікроскопічних параметрів і приймають значення:

$$f_{GG} = 0.9470, \quad f_{GG}^{(1)} = -2.3026.$$

При $\delta = 1.03$ $\gamma_3'' = 1.0580$ $\gamma_4'' = -2.5725$

$$\begin{aligned} f_h^{(0)} &= (\beta |\tilde{V}(0)|)^{-1} \frac{1}{2\mathcal{D}_0} s^{-2(\delta-1)} c_\nu^{-2\nu} \\ f_h^{(1)} &= -(\mathcal{D}_1 + 2\nu\Phi_0), \end{aligned} \quad (2.26)$$

де

$$\Phi_0 = \frac{R^{(0)}}{f_0 \sqrt{\varphi_0}}.$$

2.2. Випадок $T < T_c$

Загальна схема розрахунку великої статистичної суми в критичній області при $T < T_c$ не відрізняється від методики, яка застосована вище для випадку $T > T_c$. Статистичну суму при $T > T_c$ також можна представити у вигляді добутку:

$$\Xi = C \Xi_{\text{кр}} \Xi_{\text{ГРР}}, \quad (2.27)$$

де C задане в (2.10), $\Xi_{\text{кр}}$ - статистична сума КР, яка відповідає ВСС, проінтегрованої за $n = \mu_\tau$ шарами фазового простору КЗ. $\Xi_{\text{кр}}$ в даному випадку вважається відомою. μ_τ на відміну від m_τ визначається з умови

$$\frac{r_{\mu_\tau+\delta} - r^*}{r^*} = \delta. \quad (2.28)$$

Умова (2.28) при $\delta = 1$ еквівалентна фізичній умові [8]:

$$\begin{aligned} d_{\mu_\tau+1}(B_{\mu_\tau+1}) &= 0 \\ \Xi_{\text{кр}} &= \exp\{-\beta\Omega_{\text{кр}}\}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{кр}} &= -kTN'f_{\text{кр}}^{(0)} - kTN'\{\gamma'_0 + \gamma_1\tau + \gamma_2\tau^2 + \gamma'_5 c_\nu^{3\nu}(-\tau)^{3\nu} + \\ &\quad + \gamma'_6 c_\nu^{3\nu} c_\Delta(-\tau)^{3\nu+\Delta}\}; \end{aligned} \quad (2.30)$$

Коефіцієнти γ'_0 , γ_1 , γ_2 приймають ті самі значення, що і у випадку $T > T_c$ і приведені в табл. 1. Для коефіцієнтів γ'_5 та γ'_6 маємо:

$$\begin{aligned} \gamma'_5 &= -s^{3(\delta-1)} f_{\text{кр}}^{1L} \\ \gamma'_6 &= -s^{3(\delta-1)} f_{\text{кр}}^{3L}, \end{aligned}$$

де

$$f_{\text{кр}}^{(3L)} = f_{\text{кр}}^{(2L)} - 3\nu\Phi_0 f_{\text{кр}}^{(1L)}.$$

Слід зауважити, що коефіцієнти $f_{\text{кр}}^{lL}$ не залежать від мікроскопічних параметрів системи, і тому є універсальними. При $\delta = 1.03$

$$f_{\text{кр}}^{1L} = 1.6593, \quad f_{\text{кр}}^{2L} = 0.6737, \quad f_{\text{кр}}^{3L} = 4.2558.$$

$\Xi_{\text{игр}}$ - статистична сума інверсного гаусового режиму, яка має аналогічний до (2.14)-(2.16) вигляд з єдиною відмінністю: m_τ замінене на μ_τ . Для всіх значень $k \in [0, B_{\mu_\tau+1})$ при $T \leq T_c$ коефіцієнт $d_{\mu_\tau+1}(k) = 0$. Запишемо коефіцієнти $d_{\mu_\tau+1}(0)$ та $a_{\mu_\tau+1}$ в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} d_{\mu_\tau+1}(0) &= s^{-2(\mu_\tau+1)} r_{\mu_\tau+1} \\ a_{\mu_\tau+1} &= s^{-4(\mu_\tau+1)} u_{\mu_\tau+1}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Для $r_{\mu_\tau+1}$ та $u_{\mu_\tau+1}$ скористаємось з виразів, де виділена явна температура залежність [9]:

$$r_{\mu_\tau+1} = -\beta|\tilde{V}(0)|(r_{10} + r_{11}c_\Delta(-\tau)^\Delta),$$

де

$$\begin{aligned} r_{10} &= f_0(1 + \delta E_1^{1-\delta}) \\ r_{11} &= -f_0\delta\Phi_0(E_2^{1-\delta} - E_1^{1-\delta}) \end{aligned} \quad (2.32)$$

(При $\delta = 1.03$, $r_{10} = -0.0167$, $r_{11} = 3.4948$).

$$u_{\mu_\tau+1} = (\beta|\tilde{V}(0)|)^2(u_{10} + u_{11}c_\Delta(-\tau)^\Delta),$$

де

$$\begin{aligned} u_{10} &= u_0 - f_0\sqrt{\varphi_0}R_1^{(0)}\delta E_1^{-\delta} \\ u_{11} &= \delta(E_2^{1-\delta} - R_1^{(0)}R^{(0)}E_1^{1-\delta}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

($u_{10} = 0.7660$, $u_{11} = 1.5022$).

У випадку $T < T_c$ величина $r_{m_\tau+1}$ зростає за абсолютною величиною, залишаючись від'ємною, а величина $u_{m_\tau+1}$ є завжди позитивною. Ситуація, коли величина $h_{\mu_\tau+l} = \frac{r_{\mu_\tau+l}+q}{\sqrt{u_{\mu_\tau+l}}}$ зростає по абсолютній величині приводить до встановлення інверсного гаусового режиму [9]. Вона обумовлена наявністю в системі відмінного від нуля параметра порядку.

Для того, щоб виділити з $\Xi_{\text{игр}}$ енергію, що відповідає впорядкуванню, виникаючому в системі при даному $\tau < 0$, проведемо заміну змінних:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho'_{\mathbf{k}} + \sigma\delta_{\mathbf{k},0}. \quad (2.34)$$

В результаті знаходимо:

$$\begin{aligned} W_{\mu_\tau+1}(\rho) &= \exp[E_1(\sigma) + E_2(\mu^*) + E_3(\rho_0)] \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{k \leq B_{\mu_\tau+1}} \bar{d}(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\right\} \exp(p_0 + p_1\rho_0 + p_2\rho_0^2), \end{aligned} \quad (2.35)$$

де

$$\begin{aligned} E_1(\sigma) &= -\frac{1}{2}d_{\mu_\tau+1}(0)\sigma^2 - \frac{a_{\mu_\tau+1}}{4!}\frac{1}{N_{\mu_\tau+1}}\sigma^4, \\ E_2(\mu^*) &= \frac{b_{\mu_\tau+1}\sqrt{N_{\mu_\tau+1}}}{a_{\mu_\tau+1}}\mu^*, \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$E_3(\rho_0) = \mu^*\rho_0 + \frac{1}{2}\bar{d}(0)\rho_0^2 - \frac{b_{\mu_\tau+1}}{3!\sqrt{N_{\mu_\tau+1}}}\rho_0^3 - \frac{a_{\mu_\tau+1}}{4!N_{\mu_\tau+1}}\rho_0^4,$$

$$\begin{aligned}
p_0 &= -\frac{b_{\mu_\tau+1}}{3! \sqrt{N_{\mu_\tau+1}}} \sum'_{k_i} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1+\dots+\mathbf{k}_3} \\
&\quad -\frac{a_{\mu_\tau+1}}{24 N_{\mu_\tau+1}} \sum'_{k_i} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1+\dots+\mathbf{k}_4}, \\
p_1 &= -\frac{b_{\mu_\tau+1}}{2 \sqrt{N_{\mu_\tau+1}}} \sum'_k \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \\
&\quad -\frac{a_{\mu_\tau+1}}{6 N_{\mu_\tau+1}} \sum'_{k_i} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1+\dots+\mathbf{k}_3}, \\
p_2 &= -\frac{a_{\mu_\tau+1}}{4 N_{\mu_\tau+1}} \sum'_k \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}. \tag{2.37}
\end{aligned}$$

Параметр σ визначено шляхом мінімізації макроскопічної частини гамільтоніану $E_1(\sigma)$:

$$\sigma = \pm \left[\frac{6|d_{\mu_\tau+1}|}{a_{\mu_\tau+1}} N_{\mu_\tau+1} \right]^{1/2}.$$

В (2.34)-(2.36) введені наступні позначення:

$$b_{\mu_\tau+1} = \frac{a_{\mu_\tau+1}}{\sqrt{N_{\mu_\tau+1}}} \sigma, \quad \bar{d}(k) = \bar{d}(0) + q_\tau k^2 > 0,$$

де

$$\bar{d}(0) = 2|d_{\mu_\tau+1}(0)|.$$

Величина $\bar{d}(k) > 0$. Цей факт дозволяє провести інтегрування за $d\rho(\mathbf{k} \neq 0)$ в $(\int W_{\mu_\tau+1}(\rho)(d\rho)^{N_{\mu_\tau+1}})$ з гаусівською густиною міри. В результаті отримуємо:

$$\begin{aligned}
I_{\mu_\tau+1} &= \exp[E_1(\sigma) + E_2(\mu^*) - \beta F_m] \prod_{k \neq 0}^{B_{\mu_\tau+1}} \left(\frac{\pi}{\bar{d}(k)} \right)^{1/2} \times \\
&\quad \times \int \exp \left(\sum_{n=1}^4 A_n \rho_0^n \right) (d\rho_0). \tag{2.38}
\end{aligned}$$

Для F_m маємо вираз

$$\begin{aligned}
-\beta F_m &= \frac{1}{4} N_{\mu_\tau+1} \left(-\frac{1}{2} a_{\mu_\tau+1} I_1^2 + \frac{1}{3} b_{\mu_\tau+1}^2 I_3 + \frac{1}{12} a_{\mu_\tau+1}^2 I_4 + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} a_{\mu_\tau+1}^2 I_1^2 I_2 \right), \tag{2.39}
\end{aligned}$$

а коефіцієнти A_n виражаються співвідношеннями

$$\begin{aligned}
A_1 &= \mu^* + \frac{1}{2} (N_{\mu_\tau+1})^{1/2} \left\{ -b_{\mu_\tau+1} I_1 + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{3} a_{\mu_\tau+1} b_{\mu_\tau+1} (I_3 + \frac{3}{2} I_1 I_2) \right\}, \\
A_2 &= d_{\mu_\tau+1}(0) - \frac{1}{4} a_{\mu_\tau+1} I_1 + \frac{1}{8} a_{\mu_\tau+1}^2 I_1 I_2 + \\
&\quad \frac{1}{4} b_{\mu_\tau+1}^2 I_2 + \frac{1}{3} a_{\mu_\tau+1}^2 I_3, \\
A_3 &= -\frac{1}{6} b_{\mu_\tau+1} (N_{\mu_\tau+1})^{-1/2} \left(1 - \frac{3}{2} a_{\mu_\tau+1} I_2 \right), \\
A_4 &= -\frac{1}{24} a_{\mu_\tau+1} (N_{\mu_\tau+1})^{-1} \left(1 - \frac{3}{2} a_{\mu_\tau+1} I_2 \right). \tag{2.40}
\end{aligned}$$

Значення величин I_m в загальному мають наступний вигляд [12]:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \frac{1}{N_{\mu_\tau+1}} \sum_{k \leq B_{\mu_\tau+1}}^{k \neq 0} (\bar{d}(k))^{-1}, \quad I_2 = \sum_r g^2(r), \\
I_3 &= \sum_r g^3(r), \quad I_4 = \sum_r g^4(r) \tag{2.41}
\end{aligned}$$

де

$$g(r) = \frac{1}{N_{\mu_\tau+1}} \sum_{k \leq B_{\mu_\tau+1}}^{k \neq 0} (\bar{d}(k))^{-1} e^{i\mathbf{k}r}.$$

Виділивши явну температурну залежність для I_m отримуємо наступні вирази:

$$I_m = \alpha_m (\beta |\tilde{V}(0)|)^{-m} s^{2m(\mu_\tau+1)} \tag{2.42}$$

де

$$\alpha_m = \alpha_m^{(0)} (1 - \alpha_m^{(1)} c'_\Delta (-\tau)^\Delta).$$

При $\delta = 1.03$

$$\begin{aligned}
\alpha_1^{(0)} &= 0.3689, & \alpha_1^{(1)} &= 0.0434, \\
\alpha_2^{(0)} &= 0.2159, & \alpha_2^{(1)} &= 0.0874, \\
\alpha_3^{(0)} &= 0.0594, & \alpha_3^{(1)} &= 0.1305, \\
\alpha_4^{(0)} &= 0.0196, & \alpha_4^{(1)} &= 0.1738.
\end{aligned}$$

Для того, щоб повернутись до початкових змінних, пов'язаних з густиною системи, проведемо зворотню до (2.33) заміну змінних:

$$\rho_0 = \rho'_0 - \sigma. \quad (2.43)$$

В результаті для $\Xi_{\mu_{\tau+1}}$ отримуємо:

$$I_{\mu_{\tau+1}} = \exp(-\beta F'_m) \int \exp \left\{ \mu^* \rho_0 + B \rho_0^2 - \frac{G}{N} \rho_0^4 \right\} d\rho_0, \quad (2.44)$$

де

$$\begin{aligned} -\beta F'_m = N_{\mu_{\tau+1}} & \left\{ -\frac{1}{8} \bar{d}(0) I_1 + \frac{9}{16} (\bar{d}(0))^2 I_2 - \frac{1}{8} a_{\mu_{\tau+1}} I_1^2 + \right. \\ & + \frac{1}{48} a_{\mu_{\tau+1}}^2 (I_4 + 3I_1^2 I_2) - \frac{1}{8} b_{\mu_{\tau+1}}^2 I_1 I_2 - \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{1}{N_{\mu_{\tau+1}}} \sum_{k \leq B_{\mu_{\tau+1}}} ' \ln(\bar{d}_{\mu_{\tau+1}}(k)/\pi) \right\} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Показник експоненти підінтегральної функції в (2.44) – мікроскопічний аналог Гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона. Коефіцієнти цього розкладу B та G записуються у вигляді

$$B = -\frac{1}{2} B_1 r_{\mu_{\tau+1}} s^{-2(\mu_{\tau+1})}, G = \frac{1}{24} G_1 s_0^3 u_{\mu_{\tau+1}} s^{-(\mu_{\tau+1})} \quad (2.46)$$

Виділивши явну температурну залежність для B_1, G_1 маємо:

$$B_1 = B_1^{(0)} + B_1^{(1)} c_{\Delta}(-\tau)^{\Delta} \quad (2.47)$$

де

$$\begin{aligned} B_1^{(0)} &= 1 - \frac{1}{2} \frac{u_{10}}{r_{10}} \alpha_1^{(0)} - \frac{3}{2} u_{10} \alpha_2^{(0)} + \frac{1}{4} \frac{(u_{10})^2}{r_{10}} (\alpha_1^{(0)} \alpha_2^{(0)} + \frac{2}{3} \alpha_3^{(0)}), \\ B_1^{(1)} &= -\frac{1}{2} \frac{u_{10}}{r_{10}} \alpha_1^{(0)} \left(\frac{u_{11}}{u_{10}} + \frac{r_{11}}{r_{10}} + \alpha_1^{(1)} \right) \\ &\quad - \frac{3}{2} u_{10} \alpha_2^{(0)} \left(\frac{u_{11}}{u_{10}} + \alpha_1^{(1)} \right) + \\ &\quad + \frac{1}{6} \frac{(u_{10})^2}{r_{10}} \alpha_3^{(0)} \left(2 \frac{u_{11}}{u_{10}} + \frac{r_{11}}{r_{10}} + \alpha_3^{(1)} \right) + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{(u_{10})^2}{r_{10}} \alpha_1^{(0)} \alpha_2^{(0)} \left(2 \frac{u_{11}}{u_{10}} + \frac{r_{11}}{r_{10}} + \alpha_1^{(1)} + \alpha_2^{(1)} \right) \quad (2.48)$$

(при $\delta = 1.03$ $B_1^{(0)} = 0.7063, B_1^{(1)} = -0.5119$).

$$G_1 = G_1^{(0)} + G_1^{(1)} c_{\Delta}(-\tau)^{\Delta} \quad (2.49)$$

Тут

$$\begin{aligned} G_1^{(0)} &= 1 - \frac{3}{2} u_{10} \alpha_2^{(0)}, \\ G_1^{(1)} &= -\frac{3}{2} \alpha_2^{(0)} (u_{11} - u_{10} \alpha_2^{(1)}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

($G_1^{(0)} = 0.8081, G_1^{(1)} = -0.4438$). Використавши вирази (2.46)-(2.50) для обчислення температурної залежності коефіцієнтів B і G , маємо:

$$\begin{aligned} B &= \tilde{b}_0 s^{2(\delta-1)} (c_{\nu})^{2\nu} (-\tau)^{2\nu} (1 + \tilde{b}_1 c_{\Delta}(-\tau)^{\Delta}) \\ G &= \tilde{g}_0 s^{\delta-1} s_0^3 (c_{\nu})^{\nu} (-\tau)^{\nu} (1 + \tilde{g}_1 c_{\Delta}(-\tau)^{\Delta}) \end{aligned} \quad (2.51)$$

де введені наступні позначення

$$\begin{aligned} \tilde{b}_0 &= \frac{1}{2} r_{10} B_1^{(0)} \beta |\tilde{V}(0)|, \\ \tilde{b}_1 &= \frac{r_{11}}{r_{10}} + \frac{B_1^{(1)}}{B_1^{(0)}} - 2\nu \Phi_0, \\ \tilde{g}_0 &= \frac{1}{24} u_{10} G_1^{(0)} (\beta |\tilde{V}(0)|)^2, \\ \tilde{g}_1 &= \frac{u_{11}}{u_{10}} + \frac{G_1^{(1)}}{G_1^{(0)}} - \nu \Phi_0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

Вираз (2.44) є кінцевим результатом розрахунку статистичної суми моделі в критичній області температур при $T < T_c$.

3. Термодинамічні функції бінарної симетричної суміші в околі критичної точки ГР

3.1. Великий термодинамічний потенціал

Загальний вираз для великого термодинамічного потенціалу в околі критичної точки ГР при $T \geq T_c$ складається із суми чотирьох доданків:

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_{\text{кр}} + \Omega_{\text{ГР}} + \Omega_{\mu^*}, \quad (3.1)$$

де

$$\Omega_0 = -kT \ln C,$$

а вирази для $\Omega_{\text{кр}}$, $\Omega_{\text{ггр}}$ та Ω_{μ^*} подані в (2.13), (2.24).

Кінцевий вираз для Ω при $T > T_c$ запишемо в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{(\Omega - \Omega_0^0)}{kT} = & - \left[a_0 + \ln \Xi_G^{(1)} + \right. \\ & \left. + s_0^{-3} N (\gamma'_0 + \gamma_1 \tau + \gamma_2 \tau^2 + \gamma_3 c_\nu^{3\nu} \tau^{3\nu} + \gamma_4 c_\nu^{3\nu} c_\Delta \tau^{3\nu+\Delta}) \right] + \\ & + (\bar{\mu}^*)^2 / 2\bar{d}(0), \end{aligned} \quad (3.2)$$

де $\Omega_0^0 = -kT \ln \Xi_0$ - термодинамічний потенціал системи відліку. В якості системи відліку вибрано однокомпонентну систему твердих кульок діаметру σ .

$$\begin{aligned} \gamma_3 &= \gamma'_3 + \gamma''_3 \\ \gamma_4 &= \gamma'_4 + \gamma''_4 \end{aligned}$$

Вирази для $f_h^{(0)}$, $f_h^{(1)}$ подані в (2.26), коефіцієнти γ_3 , γ_4 є універсальними і приймають значення

$$\gamma_3 = 0.6010, \quad \gamma_4 = 0.2773.$$

У випадку $T < T_c$ вираз для термодинамічного потенціалу представимо у вигляді суми трьох доданків:

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_{\text{кр}} + \Omega_{\text{ггр}}. \quad (3.3)$$

Вираз для Ω_0 аналогічний до випадку $T > T_c$, а $\Omega_{\text{кр}}$ заданий в (2.30). Розглянемо детальніше $\Omega_{\text{ггр}}$. При розрахунку $\Omega_{\text{ггр}}$ зручно виділити чотири доданки (див. (2.14), (2.44)):

$$\Omega_{\text{ггр}} = \Omega_{\text{ггр}}^{(1)} + \Omega_{\text{ггр}}^{(2)} + \Omega_{\text{ггр}}^{(3)} + \Omega_{\text{ггр}}^{(4)}, \quad (3.4)$$

де

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{ггр}}^{(1)} &= \frac{1}{2} kT (N_{\mu_\tau+1} - 1) \ln 2 \\ \Omega_{\text{ггр}}^{(2)} &= -kT N_{\mu_\tau+1} \ln Q(P^{(\mu_\tau)}) \\ \Omega_{\text{ггр}}^{(3)} &= -kT \ln [\exp(-\beta F'_m)] \\ \Omega_{\text{ггр}}^{(4)} &= -kT \ln \left(\int \exp \left(\mu^* \rho_0 + B \rho_0^2 - \frac{G}{N} \rho_0^4 \right) d\rho_0 \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Для перших трьох доданків маємо вирази:

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{ггр}}^{(1)} &= -kT N' s^{3(\delta-1)} [f'_0(c_\nu)^{3\nu} (-\tau)^{3\nu} - f'_1(c_\nu)^{3\nu} c_\Delta (-\tau)^{3\nu+\Delta}] + \\ &+ \frac{1}{2} kT \ln 2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

де

$$\begin{aligned} f'_0 &= \frac{1}{2} \ln 2; \quad f'_1 = 3\nu \Phi_0 f'_0. \\ \Omega_{\text{ггр}}^{(2)} &= -kT N' s^{3(\delta-1)} [f_{60L}(c_\nu)^{3\nu} (-\tau)^{3\nu} - \\ &- f_{61L}(c_\nu)^{3\nu} c_\Delta (-\tau)^{3\nu+\Delta}] \end{aligned} \quad (3.7)$$

(при $\delta = 1.03$, $f_{60L} = -1.3127$, $f_{61L} = -2.7742$ - величини, не залежні від мікроскопічних параметрів)

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{ггр}}^{(3)} &= -kT N' s^{3(\delta-1)} [f_{70L}(c_\nu)^{3\nu} (-\tau)^{3\nu} - \\ &- f_{71L}(c_\nu)^{3\nu} c_\Delta (-\tau)^{3\nu+\Delta}], \end{aligned} \quad (3.8)$$

де

$$f_{70L} = 2.3996, \quad f_{71L} = 5.0812.$$

Зважаючи на макроскопічний характер змінної ρ_0 проведемо в (3.5) заміну змінних:

$$\rho_0 = \rho'_0 N.$$

Тоді в термінах ρ'_0 , яка не є макроскопічною величиною маємо

$$\Omega_{\text{ггр}}^{(4)} = -kT \ln \left(\int \exp \left(\mu^* \rho'_0 + B' \rho'^2_0 - G' \rho'^4_0 \right) N(d\rho'_0) \right), \quad (3.9)$$

(штрихи надалі опускаємо)

де величини $B' = NB$, $G' = N^2 G$ також не є макроскопічного характеру. Розрахувати інтеграл (3.9) можна за допомогою методу перевалу, оскільки підінтегральна функція має різкий максимум в точці $\bar{\rho}$. Покладаючи $\mu^* = 0$ знаходимо:

$$\bar{\rho}^2 = \frac{B}{2G}.$$

Враховавши температурну залежність коефіцієнтів B і G для параметра порядку $\bar{\rho}$ можемо записати:

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_0 s_0^{-3/2} s^{(\delta-1)/2} (c_\nu)^{\nu/2} (-\tau)^{\nu/2} (1 + \bar{\rho}_1 c_\Delta (-\tau)^\Delta) \quad (3.10)$$

де

$$\bar{\rho}_0 = \left(\frac{\tilde{b}_0}{2\tilde{g}_0} \right)^{1/2}, \quad \bar{\rho}_1 = \frac{1}{2} (\tilde{b}_1 - \tilde{g}_1).$$

Вклад до термодинамічного потенціалу від (3.9), який не зникає в термодинамічній границі, буде

$$\Omega_{\text{гр}}^{(4)} = -kTN (\mu^* \bar{\rho} + B\bar{\rho}^2 - G\bar{\rho}^4). \quad (3.11)$$

У виразі (3.11) присутні два різних за своєю природою доданки

$$\Omega_{\text{гр}}^{(4)} = \Omega_{\mu^*} + \Omega_{\bar{\rho}}.$$

Польова частина термодинамічного потенціалу

$$\Omega_{\mu^*} = -kTN \mu^* \bar{\rho}$$

та термодинамічна частина

$$\Omega_{\bar{\rho}} = -kTN (B\bar{\rho}^2 - G\bar{\rho}^4) = -kTN \frac{B^2}{4G},$$

яку з врахуванням (2.55) можна записати:

$$\Omega_{\bar{\rho}} = -kTN' s^{3(\delta-1)} (c'_\nu)^{3\nu} (-\tau)^{3\nu} f_\sigma^{(0)} (1 + f_\sigma^{(1)} c'_\Delta (-\tau)^\Delta),$$

де

$$f_\sigma^{(0)} = \frac{\tilde{b}_0^2}{4\tilde{g}_0}, \quad f_\sigma^{(1)} = 2\tilde{b}_1 - \tilde{g}_1.$$

Запишемо тепер загальний вираз для великого термодинамічного потенціалу в критичній області при $T < T_c$. Підсумовуючи всі вклади (див. (3.3)), знаходимо

$$\begin{aligned} \frac{(\Omega - \Omega_0^0)}{kT} = & - \left[\mu^* N \bar{\rho} + a_0 + \ln \Xi_G^{(1)} + \right. \\ & \left. + N s_0^{-3} (\gamma'_0 + \gamma_1 \tau + \gamma_2 \tau^2 + \gamma_{30} c_\nu^{3\nu} \tau^{3\nu} + \gamma_{31} c_\nu^{3\nu} c_\Delta \tau^{3\nu+\Delta}) \right], \quad (3.12) \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \gamma_{30} = & \gamma'_5 + f'_0 s^{3(\delta-1)} + f_{60L} s^{3(\delta-1)} + f_{70L} s^{3(\delta-1)} + f_\sigma^{(0)} s^{3(\delta-1)}; \\ \gamma_{31} = & \gamma'_6 - f'_1 s^{3(\delta-1)} + f_{61L} s^{3(\delta-1)} + f_{71L} s^{3(\delta-1)} + f_\sigma^{(0)} f_\sigma^{(1)} s^{3(\delta-1)}. \end{aligned}$$

(при $\delta = 1.03$, $\gamma_{30} = 1.6913$, $\gamma_{31} = -2.5394$).

3.2. Вільна енергія

З допомогою перетворень Лежандра

$$F = \Omega + \sum_{\gamma=a,b} \mu_\gamma < N_\gamma >$$

перейдемо до вільної енергії F . Використовуючи означення (1.5), можемо записати

$$\sum_{\gamma=a,b} \mu_\gamma < N_\gamma > = \frac{< N >}{2} \left(\mu_0^+ \sqrt{2} + \mu_1^+ \sqrt{2} - \frac{1}{\beta} \sum_k \alpha_{aa}(k) \right), \quad (3.13)$$

де $\mu_0^+ = \sqrt{2}(\mu_0^a + \mu_0^b)$ - хімічний потенціал системи відліку, а μ_1^+ визначаємо з умови (1.6).

В результаті, враховуючи (3.2), для вільної енергії системи в околі критичної точки ГР ($\mu^* \rightarrow 0$) при $T > T_c$ маємо вираз:

$$\begin{aligned} \frac{(F - F_0^0)}{kT} = & - \left[-N \frac{\mu^*}{\sqrt{2}} + a_0 + \ln \Xi_G^{(1)} + \right. \\ & \left. + N s_0^{-3} (\gamma'_0 + \gamma_1 \tau + \gamma_2 \tau^2 + \gamma_3 c_\nu^{3\nu} \tau^{3\nu} + \gamma_4 c_\nu^{3\nu} c_\Delta \tau^{3\nu+\Delta}) + \right. \\ & \left. + N \left(\frac{1}{2} \sum_k \alpha_{aa}(k) - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\tilde{\mathcal{M}}_3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4|} - \alpha(0) \tilde{\mathcal{M}}_1 \sqrt{2} \right) \right] + \\ & + (\mu^*)^2 / 2\tilde{d}(0), \quad (3.14) \end{aligned}$$

а для хімічного потенціалу

$$\mu^* = P\Delta; \quad (3.15)$$

де

$$\begin{aligned} P^{-1} = & \frac{s^{2(m_\tau+1)}}{\tilde{d}(0)\beta|\tilde{V}(0)|}; \quad \Delta = \frac{N}{\sqrt{2}} - \tilde{M}_1 \\ F_0^0 = & \Omega_0^0 + \mu_0^+ \frac{N}{\sqrt{2}} = F_{\text{св}} + F_{\text{ід}}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Тут $F_{\text{св}}$ - вільна енергія системи відліку [13]:

$$F_{\text{св}} = kTN [-3 + 2(1 - \eta)^{-1} + (1 - \eta)^{-2}],$$

а $F_{\text{ід}}$ - вільна енергія ідеального газу:

$$F_{\text{ід}} = kTN \left\{ \ln \frac{\rho}{2e} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m_\gamma kT}{h^2} \right) \right\},$$

m_γ - маса частинки сорту γ . В критичній точці $\mu^* = 0$. З цієї умови знаходимо рівняння для визначення критичної густини η_c :

$$\Delta = 0 \quad (3.17)$$

або

$$-\frac{\Delta M_1}{\sqrt{2}} + \frac{\bar{M}_2 \bar{M}_3}{M_4} - \frac{\bar{M}_3^3}{3M_4^2} = 0.$$

На рис. 2,3 зображена поведінка критичної густини η_c в залежності від зміни мікроскопічних параметрів системи.

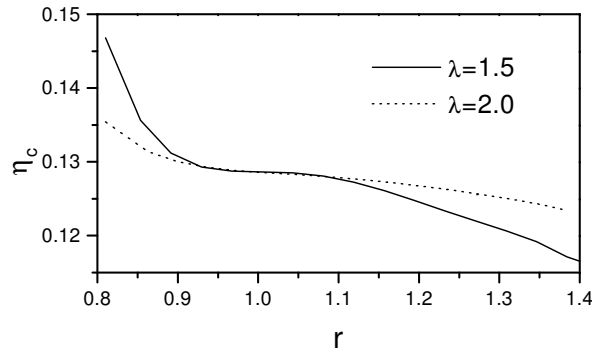


Рис. 2. Критична густина в залежності від зміни параметра "непо-дібної" взаємодії r .

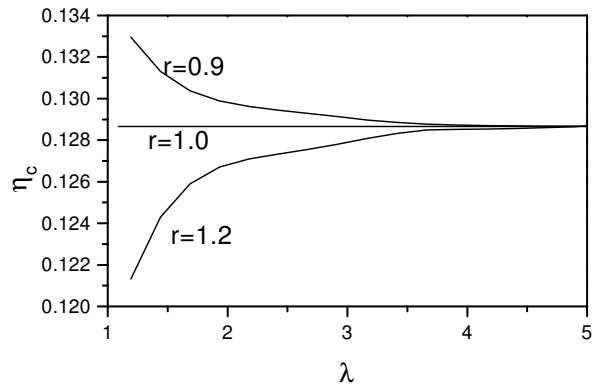


Рис. 3. Критична густина в залежності від зміни параметра потен-ціалу λ .

Вираз для вільної енергії системи в критичній області ($\mu^* \rightarrow 0$) при $T < T_c$ має аналогічну до (3.14) форму:

$$\begin{aligned} \frac{(F - F_0^0)}{kT} = & - \left[N\mu^* \left(\frac{\bar{\rho}}{\sqrt{N}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + a_0 + \ln \Xi_G^{(1)} + \right. \\ & + Ns_0^{-3} (\gamma'_0 + \gamma_1\tau + \gamma_2\tau^2 + \gamma_{30}c_\nu^{3\nu}(-\tau)^{3\nu} + \gamma_{31}c_\nu^{3\nu}c_\Delta(-\tau)^{3\nu+\Delta}) + \\ & \left. + N \left(\frac{1}{2} \sum_k \alpha_{aa}(k) - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\bar{M}_3}{|M_4|} - \alpha(0)\tilde{M}_1\sqrt{2} \right) \right], \quad (3.18) \end{aligned}$$

Умова (1.6) на хімічний потенціал приводить до рівняння

$$N\bar{\rho} = \Delta. \quad (3.19)$$

З іншої сторони, при $\mu^* \rightarrow 0$ (але $\mu^* \neq 0$) $\bar{\rho}$ визначається з рівняння

$$\bar{\rho}^3 + v\bar{\rho} + w = 0, \quad (3.20)$$

де

$$v = -\frac{B}{2G}, \quad w = -\frac{\mu^*}{4G}.$$

Дискримінант рівняння (3.20) дорівнює:

$$Q = -(w/2)^2 + (v/3)^3.$$

В загальному випадку, в залежності від величини μ^* , Q може набувати різних значень: $Q < 0$, $Q = 0$, $Q > 0$. Але мінімуму енергії відповідає випадок $Q < 0$. Така ситуація можлива при $\mu^* = 0$, або $\mu^* \approx 0$ [14].

При $\mu^* = 0$ рівняння (3.20) має три дійсних корені:

$$\bar{\rho}_1 = 0, \quad \bar{\rho}_{2,3} = \pm\sqrt{-v}. \quad (3.21)$$

При $\mu \neq 0$

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_1 &= -\frac{\mu^*}{4G|v|} \\ \bar{\rho}_2 &= \sqrt{|v|} \left[1 + \frac{|\mu^*|}{8G|v|^{3/2}} + \dots \right], \quad \mu^* > 0 \\ \bar{\rho}_3 &= -\sqrt{|v|} \left[1 - \frac{|\mu^*|}{8G|v|^{3/2}} + \dots \right], \quad \mu^* < 0. \quad (3.22) \end{aligned}$$

Умові мінімуму енергії відповідають значення $\bar{\rho}_{2,3}$. Підставляючи $\bar{\rho}_{2,3}$ з (3.22) в (3.19), отримуємо рівняння стану – ізотерму $\mu^* = \mu^*(\Delta, -|\tau_0|)$.

Для конкретних числових розрахунків в якості потенціалу використовуємо потенціальну "яму":

$$U_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{if } r < \sigma \\ -\epsilon_{\gamma\delta}, & \text{if } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, & \text{if } r \geq \lambda\sigma \end{cases},$$

де $\epsilon_{\gamma\delta}$ і λ – глибина і ширина потенціальної "ями". В бінарній симетричній суміші

$$\epsilon_{aa} = \epsilon_{bb} = \epsilon \neq \epsilon_{ab},$$

а $r = \epsilon_{ab}/\epsilon$ – параметр "неподібної" взаємодії.

Для розбиття потенціалу застосоване наближення Вікса-Чандлера-Андерсена [15]

$$\Psi_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases},$$

$$\Phi_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} -\epsilon_{\gamma\delta}, & 0 \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases}.$$

Фур'є-образ потенціалу притягання має вигляд

$$\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k) = \tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(0) \frac{3}{(\lambda x)^3} [-\lambda x \cos(\lambda x) + \sin(\lambda x)],$$

де

$$x = k\sigma,$$

$$\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(0) = -\epsilon_{\gamma\delta} \sigma^3 \frac{4\pi}{3} \lambda^3.$$

Поправка V_∞ визначається з умови

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \beta_c \tilde{V}(0) = \beta_c^G \tilde{V}(0), \quad (3.23)$$

де β_c^G – обернена критична температура, визначена в рамках гаусівського наближення.

Табл. 1. Числові значення коефіцієнтів $\gamma'_0, \gamma_1, \gamma_2, c_\nu, c_\Delta$ в залежності від зміни λ .

λ	γ'_0	γ_1	γ_2	c_ν	c_Δ
1.10	1.0177	-.6367	-1.3154	1.5974	-.5720
1.15	1.1313	-.6456	-1.3324	1.6135	-.5878
1.20	1.2449	-.6530	-1.3428	1.6254	-.6014
1.25	1.3858	-.6608	-1.3504	1.6367	-.6159
1.50	2.2359	-.6890	-1.3406	1.6651	-.6732
1.75	3.4349	-.7078	-1.2952	1.6711	-.7155
2.00	5.0775	-.7209	-1.2399	1.6674	-.7467
2.50	9.7136	-.7378	-1.1422	1.6533	-.7844
3.00	16.5927	-.7455	-1.0823	1.6426	-.8049
4.00	39.2287	-.7541	-1.0151	1.6301	-.8235
5.00	76.3580	-.7578	-.9860	1.6247	-.8307

3.3. Ентропія

Базуючись на виразах для вільної енергії (3.14), (3.18) і співвідношенні

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

розрахуємо ентропію системи.

У випадку $T > T_c$ ($\mu^* \rightarrow 0$)

$$(S - S_0^0) = kN [S_0 + S_1\tau + S_3\tau^{3\nu-1} + S_4\tau^{3\nu-1+\Delta}] + 0(\tau^{2-\alpha}, \tau^{2+\Delta-\alpha}). \quad (3.24)$$

Тут

$$\begin{aligned} S_0 &= \frac{1}{N} (\ln \Xi_G^{(1)} + a_0) + s_0^{-3} (\gamma'_0 + \gamma_1) + \frac{1}{2N} \sum_{k=0} \frac{C(k)}{1 + C(k)}, \\ S_1 &= 2s_0^{-3} (\gamma_1 + \gamma_2), \\ S_3 &= 3\nu c_\nu^{3\nu} \gamma_3 s_0^{-3}, \\ S_4 &= (3\nu + \Delta) c_\Delta c_\nu^{3\nu} \gamma_4 s_0^{-3}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

де

$$C(k) = \beta W(k) \mathcal{M}_2^{(0)} / 2,$$

$$S_0^0 = \left(- \frac{\partial F_0^0}{\partial T} \right)_V = S_{cb} + S_{id},$$

а

$$S_{\text{св}} = -kN [-3 + 2(1 - \eta)^{-1} + (1 - \eta)^{-2}],$$

$$S_{\text{ид}} = -kN \left[-\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \ln(1 + \tau) + \ln \left(\frac{\rho}{2} \left(\frac{2\pi m_\gamma kT}{h^2} \right)^{-3/2} \right) \right]$$

У випадку $T < T_c$ ($\mu^* \rightarrow 0$) вираз для ентропії має вигляд

$$(S - S_0^0) = kN [S_0 - S_1^L(-\tau) - S_3^L(-\tau)^{3\nu-1} - S_4^L(-\tau)^{3\nu-1+\Delta}]. \quad (3.26)$$

Тут

$$S_1^L = 2s_0^{-3}(\gamma_1 + \gamma_2),$$

$$S_3^L = 3\nu c_\nu^{3\nu} \gamma_{30} s_0^{-3},$$

$$S_4^L = (3\nu + \Delta) c_\Delta c_\nu^{3\nu} \gamma_{31} s_0^{-3}. \quad (3.27)$$

На рис. 4 приведена температурна залежність ентропії $(S - S')/kN$ при $\lambda = 1.5$, $r = 0.9$. $S' = \ln \left(\frac{\rho}{2} \left(\frac{2\pi m_\gamma kT}{h^2} \right)^{-3/2} \right)$.

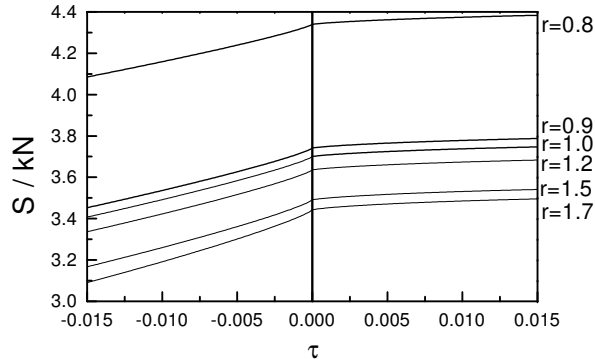


Рис. 4. Температурна залежність ентропії при $\lambda = 1.5$.

3.4. Теплоємність

Для визначення питомої теплоємності системи в околі критичної точки скористаємось з формули

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V.$$

В результаті при $T > T_c$ для C_V отримуємо вираз:

$$C_V = kN [C_0 + C_3^{(+)} \tau^{3\nu-2} + C_4^{(+)} \tau^{3\nu-2+\Delta}], \quad (3.28)$$

де

$$C_0 = \frac{3}{2} + \frac{1}{2N} \sum_k \left(\frac{C(k)}{1 + C(k)} \right)^2 + 2s_0^{-3}(\gamma_1 + \gamma_2)$$

$$C_3^{(+)} = 3\nu(3\nu - 1) c_\nu^{3\nu} \gamma_{30} s_0^{-3}$$

$$C_4^{(+)} = (3\nu + \Delta)(3\nu + \Delta - 1) c_\Delta c_\nu^{3\nu} \gamma_{40} s_0^{-3}. \quad (3.29)$$

У випадку $T < T_c$ вираз для теплоємності має вигляд:

$$C_V = kN [C_0 + C_3^{(-)}(-\tau)^{3\nu-2} + C_4^{(-)}(-\tau)^{3\nu-2+\Delta}], \quad (3.30)$$

де

$$C_3^{(-)} = 3\nu(3\nu - 1) c_\nu^{3\nu} \gamma_{30} s_0^{-3}$$

$$C_4^{(-)} = (3\nu + \Delta)(3\nu + \Delta - 1) c_\Delta c_\nu^{3\nu} \gamma_{31} s_0^{-3}. \quad (3.31)$$

На рис. 5,6 приведена температурна залежність теплоємності системи в околі критичної точки ГР при різних значеннях мікроскопічних параметрів r і λ .

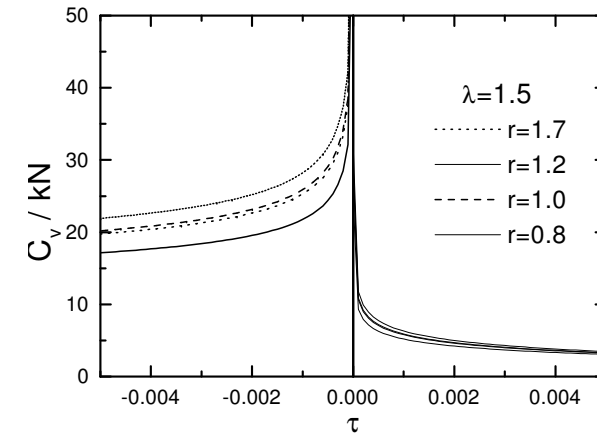


Рис. 5. Температурна залежність теплоємності при різних значеннях r ($\lambda = 1.5$).

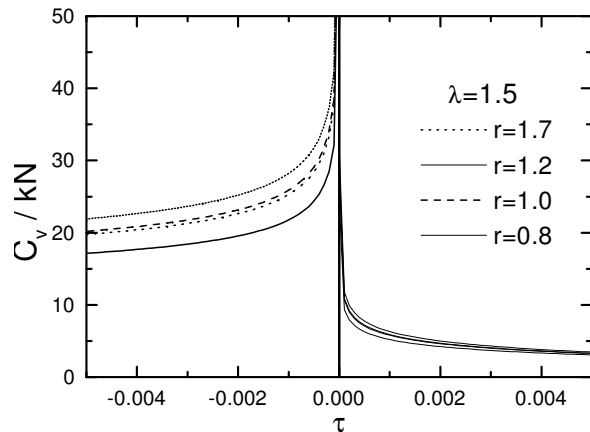


Рис. 6. Температурна залежність теплоємності при різних значеннях r ($\lambda = 1.5$).

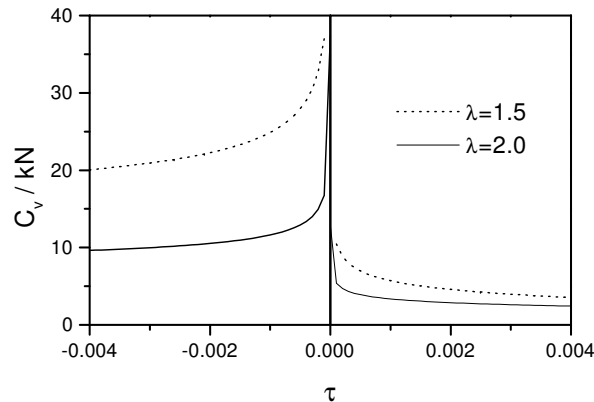


Рис. 7. Температурна залежність теплоємності при різних значеннях λ .

Маючи вирази для теплоємності (3.22) і (3.24), ми можемо знайти відношення критичних амплітуд теплоємності при $T > T_c$ і $T < T_c$. Для основних амплітуд в границі $\tau \rightarrow 0$ маємо

$$\frac{C_3^{(+)}}{C_3^{(-)}} = \frac{\gamma_3}{\gamma_{30}} = 0.3553 \quad (3.32)$$

Для критичних амплітуд, що визначають поправку до скейлінгу в границі $\tau \rightarrow 0$ відповідно знаходимо

$$\frac{C_4^{(+)}}{C_4^{(-)}} = \frac{\gamma_4}{\gamma_{31}} = -0.1092 \quad (3.33)$$

Вирази (3.26) та (3.27) не залежать від мікроскопічних параметрів, а тому є універсальними величинами.

Додаток

Кумулянти $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0)$, $n \leq 4$, виражені через початкові кумулянти $\mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(0, \dots, 0)$ ($\gamma_1, \dots, \gamma_n = a, b$) [6]:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_1^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_a(0) + \mathcal{M}_b(0) = \langle N \rangle \\ \mathcal{M}_1^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_a(0) - \mathcal{M}_b(0) = \langle N_a \rangle - \langle N_b \rangle \\ \mathcal{M}_2^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_{aa}(0) + \mathcal{M}_{bb}(0) + 2\mathcal{M}_{ab}(0) \\ \mathcal{M}_2^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_{aa}(0) - \mathcal{M}_{bb}(0) \\ \mathcal{M}_2^{(2)}(0) &= \mathcal{M}_{aa}(0) + \mathcal{M}_{bb}(0) - 2\mathcal{M}_{ab}(0) \\ \mathcal{M}_3^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) + \mathcal{M}_{bbb}(0) + 3[\mathcal{M}_{aab}(0) + \mathcal{M}_{abb}(0)] \\ \mathcal{M}_3^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) - \mathcal{M}_{bbb}(0) + \mathcal{M}_{aab}(0) - \mathcal{M}_{abb}(0) \\ \mathcal{M}_3^{(2)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) + \mathcal{M}_{bbb}(0) - \mathcal{M}_{aab}(0) - \mathcal{M}_{abb}(0) \\ \mathcal{M}_3^{(3)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) - \mathcal{M}_{bbb}(0) - 3[\mathcal{M}_{aab}(0) - \mathcal{M}_{abb}(0)] \\ \mathcal{M}_4^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) + \mathcal{M}_{bbbb}(0) + \\ &+ 4[\mathcal{M}_{aaab}(0) + \mathcal{M}_{abbb}(0)] + 6\mathcal{M}_{aabb}(0) \\ \mathcal{M}_4^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) - \mathcal{M}_{bbbb}(0) + 2[\mathcal{M}_{aaab}(0) - \mathcal{M}_{abbb}(0)] \\ \mathcal{M}_4^{(2)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) + \mathcal{M}_{bbbb}(0) - 2\mathcal{M}_{aabb}(0) \\ \mathcal{M}_4^{(3)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) - \mathcal{M}_{bbbb}(0) - 2[\mathcal{M}_{aaab}(0) - \mathcal{M}_{abbb}(0)] \\ \mathcal{M}_4^{(4)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) + \mathcal{M}_{bbbb}(0) - \\ &- 4[\mathcal{M}_{aaab}(0) + \mathcal{M}_{abbb}(0)] + 6\mathcal{M}_{aabb}(0) \end{aligned}$$

Аналогічні співвідношення мають місце при $\mathbf{k}_i \neq 0$.

n -ий кумулянт $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0)$ з $i_n = 0$ пов'язаний з n -тим структурним фактором однокомпонентної системи $S_n(0)$ [6]:

$$\mathcal{M}_n^{(0)}(0) = \langle N \rangle S_n(0).$$

Структурні фактори $S_n(0)$ ($n \geq 2$) виражаються через $S_2(0)$ з допомогою ланцюжка рівнянь для кореляційних функцій [7].

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{M}_1 &= \frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{12} \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|), \\ \Delta \mathcal{M}_2 &= \frac{\mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{12} \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) + \\ &+ \frac{(\mathcal{M}_3^{(2)}(0))^2}{72} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|), \\ \Delta \mathcal{M}_3 &= \frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0) \mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{48} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|) + \\ &+ \frac{(\mathcal{M}_3^{(2)}(0))^3}{6} \frac{1}{\langle N \rangle^3} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}|), \\ \Delta \mathcal{M}_4 &= \frac{(\mathcal{M}_4^{(2)}(0))^2}{96} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|) + \\ &+ \left(\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{3!} \right)^4 \frac{1}{\langle N \rangle^4} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}|) \times \\ &\times \tilde{g}(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}|), \end{aligned}$$

де

$$\tilde{g}(k) = - \frac{\beta \langle N \rangle \tilde{W}(k)}{\frac{1}{2} \beta \tilde{W}(k) \mathcal{M}_2^{(2)}(0) + 1}.$$

Література

1. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2000. - **12**. - P. 1595-1612.
2. Козловський М.П., Пацаган О.В., Мельник Р.С. // УФЖ. - 2000. - **45**. - С. 381-388.

3. Melnyk R.S., Patsahan O.V. // Theor. Math. Phys. - 2000. - **124**. - P.1143-1156.
4. Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S. // Cond. Matt. Phys. - 2001. - **4**, N 2. - P. 235.
5. Patsahan O.V., Yukhnovskii I.R. // Theor. Math. Phys. - 1990. - **83**. - P. 387.
6. Yukhnovskii I.R., Patsahan O.V. // J. Stat. Phys. - 1995. - **81**. - P. 647.
7. Stell G. The Equilibrium Theory of Classical Fluids. New York: Benjamin. 1964.
8. Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. - Київ, : Наукова думка, 1985. - 223с.
9. Козловський М.П., Юхновський І.Р. Метод самоузгодженого опису критичної поведінки тривимірних ізінгоподібних систем на мікроскопічному рівні. - Львів, 1997, с. 100. - (Препринт / НАН України. ІФКС; ІФКС-97-25U).
10. Юхновський І.Р., Козловський М.П., Пилюк І.В. Мікроскопічна теорія фазових переходів у тривимірних системах. - Львів: Євровіт. 2001. - 592 с.
11. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. (Под ред. Абрамовиц М., Стиган И.). - М.: Наука, 1979.
12. Козловський М.П., Пильюк І.В., Юхновський І.Р. // ТМФ. - 1991. - **87**, N3. - С. 434-455.
13. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W.Jr. // J. Chem. Phys. - 1971. - **51**, N 4. - P. 1523-1525.
14. Yukhnovskii I.R. Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics. - 1992, N 2, p.223-243.
15. Weeks J.D., Chandler D. and Andersen H.C. // J. Chem. Phys. - 1971. - **54**. - P.5237 .

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/>)

Михайло Павлович Козловський
Оксана Вадимівна Пацаган
Роман Степанович Мельник

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІНАРНОЇ СИМЕТРИЧНОЇ
СУМІШІ В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ ГАЗ-РІДИНА.

Роботу отримано 28 грудня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу СТеКС

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені