Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–97–30U

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

БАЗИСНА ГУСТИНА МІРИ В ОКОЛІ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ ГАЗ-РІДИНА БІНАРНОЇ СУМІШІ

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.
PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

Базисна густина міри в околі критичної точки газ-рідина бінарної суміші.

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

Анотація. З допомогою методу колективних змінних з виділеною системою відліку досліджується поведінка бінарної "симетричної" суміші в околі критичної точки газ-рідина. В фазовому просторі основних колективних змінних $\rho_{\vec{k}}$, який містить пов'язану з параметром порядку системи змінну ρ_0, побудована базисна густина міри(модель ρ^4). Пораховані поправки $\Delta\mathcal{M}_n$ до основних кумулянтів в якобіані переходу, які виникають внаслідок інтегрування за несуттєвими колективними змінними. Показано, що задача зводиться до розрахунку функціоналу великої статистичної суми тривимірної моделі Ізінга в зовнішньому полі.

The basic density measure in the vicinity of the gas-liquid critical point of binary mixture.

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

Abstract. The collective variables method with a reference system is applied to the study of the binary "symmetrical" mixture behaviour in the vicinity of the gas-liquid critical point. The basic density measure (model ρ^4) is constructed in $\rho_{\vec{k}}$- variable phase space which contains the variable ρ_0 connected with the order parameter of the system.

The corrections $\Delta\mathcal{M}_n$ to the basic cumulants in the transition Jacobian arising after integration over unessential collective variables are calculated. It is shown that the problem can be reduced to the calculation of the grand statistical sum functional of 3D Ising model in an external field.

Подається в Українського фізичного журналу
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

Вступ

Фазова поведінка бінарних флюїдних сумішей,на відміну від однокомпонентних,є значно різноманітнішою і цікавішою.В залежності від мікроскопічних властивостей компонент і зовнішніх умов, в яких знаходиться система, тут можуть відбуватись як фазові переходи газ-рідина так і розшарування в рідкій і газовій фазах. Останніми роками проблемі опису фазових переходів і критичних явищ в бінарних флюїдах присвячено багато теоретичних досліджень [1-10], та незважаючи на це, задача повного вивчення фазової поведінки просторово - однорідних систем, починаючи від гамільтоніану і закінчуючи виразами для термодинамічних функцій в околі критичної точки фазового переходу, залишається на сьогодні актуальною.

Метою наших досліджень є опис, виходячи з перших принципів, критичної точки газ-рідина бінарної суміші. Дана робота присвячена побудові базисної густини міри (наближення моделі ρ^4) двокомпонентної "симетричної" суміші в околі критичної точки газ-рідина.

В роботі використано метод колективних змінних з виділеною системою відліку [11], узагальнений на випадок великого канонічного ансамблю для багатокомпонентних систем, який дозволяє природнім чином ввести параметр порядку системи і прослідкувати вплив мікроскопічних параметрів взаємодії на фазову поведінку.

При описі бінарної "симетричної" суміші ми використовуємо два типи колективних змінних: $\rho_{\mathbf{k}}$, які описують моди коливань загальної густини системи і $c_{\mathbf{k}}$, які описують моди коливань концентрації системи. Аналіз гаусівських форм функціоналу великої статистичної суми бінарної "симетричної" суміші [11] вказує на те, що у випадку досліджень критичної точки газ-рідина основними колективними змінними є змінні $\rho_{\mathbf{k}}$. Вони пов'язані з параметром порядку системи і по них при інтегруванні функціоналу великої статистичної суми будується базисна густина міри. Колективні змінні $c_{\mathbf{k}}$ є другорядними, і по них ми інтегруєм з гаусовою густиною міри.

В роботі подані числові значення поправок $\Delta\mathcal{M}_n$ до основних кумулянтів в якобіані переходу, які виникають внаслідок інтегрування за несуттєвими колективними змінними,а також показано, що вираз для функціоналу великої статистичної суми бінарної "симетричної" суміші зводиться до відповідного виразу для однокомпонентної системи в околі критичної точки газ-рідина (тільки кумулянти $\mathcal{M}_n(0,...,0)$ залежать від приведеної густини η).

Дана робота є першим етапом в наших дослідженнях: інтегруванні функціоналу великої статистичної суми і описі термодинаміки системи в околі критичної точки газ-рідина.Результати цих досліджень планується представити в наступних публікаціях.

1. Постановка задачі

Розглядається двокомпонентна просторово-однорідна система нейтральних частинок, яка містить N_a частинок сорту "a" і N_b частинок сорту "b". Система знаходиться в об'ємі V при температурі T.

Вважатимем, що взаємодія має попарно-адитивний характер. Потенціальну енергію системи $U_{N_aN_b}$ можна представити у вигляді суми двох доданків:

$$
\begin{aligned}
U_{N_aN_b} &= \frac{1}{2}\sum_{\gamma,\delta=a,b}\sum_{ij}U_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|) = \\
&= \frac{1}{2}\sum_{\gamma,\delta=a,b}\sum_{ij}\left\{\Psi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)+\Phi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)\right\}.
\end{aligned}
$$

$\Psi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)$-потенціал попарної взаємодії на малих віддалях. Він вибраний у формі потенціалу взаємодії між адитивними твердими сферами:

$$
\Psi_{\gamma\delta}(r)=\left\{\begin{array}{ll}\infty, & r\leq\sigma_{\gamma\delta}\\ 0, & r>\sigma_{\gamma\delta}\end{array}\right., \qquad \sigma_{\gamma\delta}=\frac{1}{2}(\sigma_{\gamma\gamma}+\sigma_{\delta\delta}),
$$

$\sigma_{\gamma\gamma}$-діаметр твердої сфери сорту "γ". $\Phi_{\gamma\delta}(r)$- потенціал притягання між частинками сорту "γ" і сорту "δ". В даній роботі він вибраний у вигляді потенціалу Морзе:

$$
\Phi_{\gamma\delta}(r)=\left\{\begin{array}{ll} 0, & r\leq\sigma_{\gamma\delta},\\ \varepsilon_{\gamma\delta}\left\{exp\left[-2(r-R_{\gamma\delta})/\zeta_{\gamma\delta}\right]-\right. & \\ \left.\quad -2exp\left[-(r-R_{\gamma\delta})/\zeta_{\gamma\delta}\right]\right\}, & r>\sigma_{\gamma\delta}.\end{array}\right.
$$

Тут $\varepsilon_{\gamma\delta}$ - глибина потенціальної ями, $R_{\gamma\delta},\zeta_{\gamma\delta}$-параметри потенціалу. Фур'є-образ потенціалу Морзе має вигляд:

$$
\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi\varepsilon_{\gamma\delta}(\zeta_{\gamma\delta})^2}{k}\; e^{\frac{R_{\gamma\delta}-\sigma_{\gamma\delta}}{\zeta_{\gamma\delta}}}\left\{\frac{e^{\frac{R_{\gamma\delta}-\sigma_{\gamma\delta}}{\zeta_{\gamma\delta}}}}{4+k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}\times\right.
$$

$$\times \quad \left[\left(\frac{2\sigma_{\gamma\delta}}{\zeta_{\gamma\delta}}+\frac{4-k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}{4+k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}\right) sin\ k\sigma_{\gamma\delta}+ \right.$$
$$+ \quad \left.\left(k\sigma_{\gamma\delta}+\frac{4k\zeta_{\gamma\delta}}{4+k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}\right) cos\ k\sigma_{\gamma\delta}\right]-\frac{2}{1+k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}\times$$
$$\times \quad \left[\left(\frac{\sigma_{\gamma\delta}}{\zeta_{\gamma\delta}}+\frac{1-k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}{1+k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}\right) sin\ k\sigma_{\gamma\delta}+ \right.$$
$$+ \quad \left.\left.\left(k\sigma_{\gamma\delta}+\frac{2k\zeta_{\gamma\delta}}{1+k^2(\zeta_{\gamma\delta})^2}\right) cos\ k\sigma_{\gamma\delta}\right]\right\}. \qquad (1.1)$$

Метою нашої роботи є обрахунок великої статистичної суми такої двокомпонентної системи в околі критичної точки газ-рідина.

Функціонал великої статистичної суми двокомпонентної просторово-однорідної системи в методі колективних змінних з виділеною системою відліку можна записати у вигляді добутку двох множників [11]:

$$\Xi=\Xi_0\Xi_1, \qquad (1.2)$$

де Ξ_0 - функціонал великої статистичної суми системи відліку. Вважається, що термодинаміка системи відліку відома. За систему відліку у нашому випадку береться система твердих сфер. Ξ_1-це частина функціоналу великої статистичної суми, яка задається в просторі колективних змінних:

$$\Xi_1 = \int(d\rho)(dc)exp\left\{\beta\mu_1^+\rho_0+\beta\mu_1^-c_0-\frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left[\tilde V(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+ \quad 2\tilde U(k)\rho_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}}+\tilde W(k)c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}\right]\right\}J(\rho,c). \qquad (1.3)$$

Тут $\beta=\frac{1}{k_BT}$, k_B-постійна Больцмана,T-температура, на хімічні потенціали $\mu_1^+=\frac{1}{\sqrt2}(\mu_1^a+\mu_1^b)$ і $\mu_1^-=\frac{1}{\sqrt2}(\mu_1^a-\mu_1^b)$накладаються умови:

$$\frac{dln\Xi_1}{d\beta\mu_1^+} = <N_a>+<N_b>=<N>, \qquad (a)$$
$$\frac{dln\Xi_1}{d\beta\mu_1^-} = <N_a>-<N_b>. \qquad (b) \qquad (1.4)$$

$\mu_1^\gamma, <N_\gamma>$ $(\gamma=a,b)$ - додатковий хімічний потенціал і середнє число частинок сорту "γ", $<N>$ - середня кількість усіх частинок.

$$\mu_1^\gamma=\mu_\gamma-\mu_0^\gamma+\frac{1}{2\beta}\sum_{\mathbf{k}}\alpha_{\gamma\gamma}(k),$$

μ_γ - повний хімічний потенціал частинки сорту "γ", μ_0^γ - хімічний потенціал частинки сорту "γ" в системі відліку; $\alpha_{\gamma\delta}(k)=\frac{\beta}{V}\tilde\Phi_{\gamma\delta}(k)$.

Колективні змінні $\rho_{\mathbf{k}}=\rho^c_{\mathbf{k}}-i\rho^s_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}}=c^c_{\mathbf{k}}-ic^s_{\mathbf{k}}$ пов'язані з модами коливань загальної густини і концентрації частинок відповідно. $\rho^c_{\mathbf{k}},\rho^s_{\mathbf{k}},c^c_{\mathbf{k}},c^s_{\mathbf{k}}$ набувають всіх можливих значень від $-\infty$ до ∞.

$$(d\rho)=d\rho_0\prod_{\mathbf{k}\neq0}{}'\ d\rho^c_{\mathbf{k}}d\rho^s_{\mathbf{k}},$$
$$(dc)=dc_0\prod_{\mathbf{k}\neq0}{}'\ dc^c_{\mathbf{k}}dc^s_{\mathbf{k}}.$$

Штрих біля знаку добутку вказує на те, що $\mathbf{k}$ приймає тільки додатні значення ($\rho^c_{\mathbf{k}}=\rho^c_{-\mathbf{k}},\rho^s_{\mathbf{k}}=-\rho^s_{-\mathbf{k}}$, $c^c_{\mathbf{k}}=c^c_{-\mathbf{k}},c^s_{\mathbf{k}}=-c^s_{-\mathbf{k}}$).

Величини $\tilde V(k),\tilde W(k),\tilde U(k)$ є комбінаціями фур'є-образів вихідних потенціалів взаємодії $\tilde\Phi_{\gamma\delta}(k)$:

$$\begin{aligned}\tilde V(k) &= (\frac{\beta^{-1}}{2})\left[\alpha_{aa}(k)+\alpha_{bb}(k)+2\alpha_{ab}(k)\right],\\ \tilde U(k) &= (\frac{\beta^{-1}}{2})\left[\alpha_{aa}(k)-\alpha_{bb}(k)\right],\\ \tilde W(k) &= (\frac{\beta^{-1}}{2})\left[\alpha_{aa}(k)+\alpha_{bb}(k)-2\alpha_{ab}(k)\right].\end{aligned} \qquad (1.5)$$

$$J(\rho,c) = \int(d\nu)(d\omega)exp\left\{i2\pi\sum_{\mathbf{k}}(\omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}+\nu_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}})+\right.$$
$$\left.+ \quad \sum_{n\geq1}\sum_{i_n\geq0}D_n^{(i_n)}(\omega,\nu)\right\} \qquad (1.6)$$

- якобіан переходу до колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}},c_{\mathbf{k}}$, усереднений по системі відліку, змінні $\omega_{\mathbf{k}},\nu_{\mathbf{k}}$ - фур'є-спряжені до змінних $\rho_{\mathbf{k}},c_{\mathbf{k}}$, відповідно.

$$D_n^{(i_n)}(\omega,\nu) = \left[\frac{(-i2\pi)^n}{n!}\right]\left(\frac12\right)^{n/2}\sum_{k_1\ldots k_n}\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0,...,0)\times$$
$$\times \quad \nu_{\mathbf{k}_1}\ldots\nu_{\mathbf{k}_{i_n}}\omega_{\mathbf{k}_{i_n+1}}\ldots\omega_{\mathbf{k}_n}\delta_{\mathbf{k}_1+\ldots+\mathbf{k}_n}. \qquad (1.7)$$

Індекс i_n вказує на кількість змінних $\nu_{\mathbf{k}}$ в кумулянтному розкладі (1.6). Кумулянти $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0,...,0)$ - це лінійна комбінація кумулянтів $\mathcal{M}_{\gamma_1...\gamma_n}(0,...,0)(\gamma_i = a, b)$ (див. додаток B в [11]), які в свою чергу виражаються через лінійні комбінації фур'є-образів n-частинкових парціальних кореляційних функцій системи відліку [11].

Для подальших розрахунків вважатимем однаковими розміри усіх частинок ($\sigma_{aa} = \sigma_{bb} = \sigma$, однокомпонентна система відліку) і потенціали, що описують притягання між частинками того самого сорту ($\Phi_{aa}(r) = \Phi_{bb}(r) = \Phi(r), \Phi_{ab}(r) \neq \Phi(r)$). Це, так звана, модель "симетричної" суміші. В цьому випадку $\tilde{U}(k) = 0$, а в кумулянтному розкладі (1.7) матимем лише кумулянти з парними індексами i_n [11].

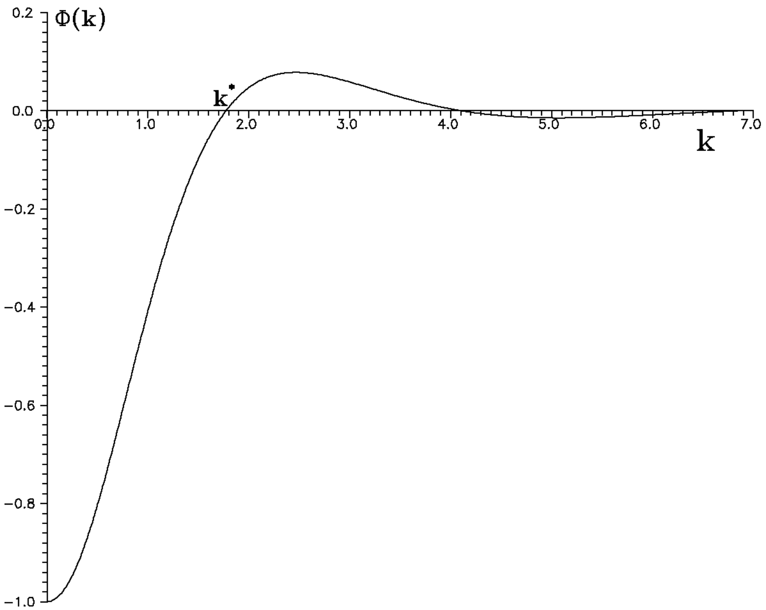

Рис. 1. $\Phi(k)$-фур'є-образ потенціалу Морзе $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)/|\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(0)|$.

На рис.1 зображений графік функції $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)/|\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(0)|$. В своїх подальших розрахунках вважатимем $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k) = 0$ для $|\mathbf{k}| > k^*$. Тоді інтегрування в (1.3) за $\rho_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}}$ з $|\mathbf{k}| > k^*$ приводить до δ - функцій. Форма якобіану переходу (1.6)-(1.7) залишається такою ж, єдина відмінність в тому, що суми по $\mathbf{k}$ в новому якобіані переходу обмежені зверху хвильовими векторами $\mathbf{k}^*$.

Надалі вважатимем число $2k^*$ періодом потенціалу $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)$:

$$\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k) = \sum_n \Phi'_{\gamma\delta}(k + 2k^* n).$$

Таким чином, ми ставим у відповідність вихідній просторово-однорідній системі еквівалентну граткову систему з першою зоною Брілюена, рівною $2k^*$ і періодом гратки

$$C = \left(\frac{\pi}{k^*}\right).$$

Число змінних $\rho_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}}$ стане N^*, де N^* - це кількість вузлів в оберненій гратці:

$$N^* = \frac{V}{C^3} = \frac{V}{(\pi/k^*)^3} = \frac{(k^*\sigma)^3 < N >}{6\pi^2\eta}, \tag{1.8}$$

$\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ - приведена гутина.

Відповідно до вищенаведених міркувань функціонал великої статистичної суми (1.2)-(1.3) матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \int (d\rho)^{N^*} (dc)^{N^*} exp \left\{ \beta\mu_1^- c_0 + \beta\mu_1^+ \rho_0 - \right. \\ &- \left. \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}<k^*} \left[\tilde{V}^*(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \tilde{W}^*(k) c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \right] \right\} J(\rho, c). \end{aligned} \tag{1.9}$$

2. Базисна густина міри в околі критичної точки

Дослідження гаусівських форм функціоналу великої статистичної суми бінарної "симетричної" суміші показують, що в такій системі при $r < 1$ ($r = \tilde{\Phi}_{ab}(0)/\tilde{\Phi}(0)$) існують дві гілки критичних температур: одна (Θ_c^{g-l}) пов'язана зі змінною ρ_0, інша (Θ_c^{sep}) зі змінною c_0 [11].В системі можуть відбуватись як фазовий перехід газ-рідина з критичною температурою (Θ_c^{g-l}),так і фазовий перехід розшарування з критичною температурою (Θ_c^{sep}) (див.фазову діаграму,зображену на рис.3 в роботі [11]).При $r > 1$ в системі відбувається лише фазовий перехід газ-рідина (область 3 на фаз. діаграмі). При $r < 1$, в залежності від співвідношення між мікроскопічними параметрами, при пониженні температури в системі відбувається спочатку фазовий перехід розшарування, а потім фазовий перехід газ-рідина (область 1), або навпаки: спочатку фазовий перехід газ-рідина, а потім - розшарування (область 2). Свої розрахунки ми будемо проводити для системи,яка знаходиться або в області 2,або в області 3 фазової діаграми.

У випадку бінарної "симетричної" системи змінні ρ_0 і c_0 пов'язані з параметром порядку для фазових переходів газ-рідина і розшарування відповідно. Оскільки метою наших досліджень є опис критичної точки газ-рідина,то в цьому випадку колективні змінні $c_{\mathbf{k}}$ є другорядними, вони не містять змінної, пов'язаної з параметром порядку і за ними можна проінтегрувати з гаусівською густиною міри. Відносно $\rho_{\mathbf{k}}$, як основних колективних змінних, потрібно будувати базисний розподіл,який враховує вищі степені $\rho_{\mathbf{k}}$ (ми розглядатимемо наближення моделі ρ^4)[12].

Представимо $D_n^{(i_n)}(\nu,\omega)$ в (1.6) як суму двох доданків:

$$D_n^{(i_n)}(\nu,\omega) = D_n^{(i_n)'} + D_n^{(i_n)''},$$

де

$$\begin{aligned} D_n^{(i_n)'} &= D_n^{(n)}(\nu) + D_n^{(i_n)}(\nu,\omega), \\ D_n^{(i_n)''} &= D_n^{(i_n)}(\omega). \end{aligned}$$

$D_n^{(n)}(\nu)$ містить в собі доданки лише зі змінними $\nu_{\mathbf{k}}$, $D_n^{(i_n)}(\nu,\omega)$ містить в собі доданки з добутками $\omega_{\mathbf{k}}$ і $\nu_{\mathbf{k}}$, а $D_n^{(i_n)}(\omega)$ - лише доданки зі змінними $\omega_{\mathbf{k}}$.

Функціонал великої статистичної суми запишеться у вигляді:

$$\begin{aligned} \Xi &= \Xi_0 \int (dc)^{N^*} exp\left(\beta\mu_1^- c_0 - \frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}\tilde{W}^*(k)c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}\right) \times \\ &\times \int (d\nu)^{N^*} exp\left\{-2\pi^2 \sum_{\mathbf{k}<k^*}\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)\nu_{\mathbf{k}}\nu_{-\mathbf{k}} + i2\pi\sum_{\mathbf{k}<k^*}\nu_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}}\right\} \times \\ &\times \left(1 + A_2 + \frac{A_2^2}{2!} + \ldots\right) I_{\rho\omega}, \end{aligned} \tag{2.1}$$

де

$$I_{\rho\omega} = \int (d\rho)^{N^*}(d\omega)^{N^*} exp\left\{\beta\mu_1^-\rho_0 - \frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}\tilde{V}^*(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} + \right.$$

$$\left. + i2\pi\sum_{\mathbf{k}<k^*}\omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n\geq 1}\sum_{i_n\geq 0} D_n^{(i_n)}(\omega)\right\},$$

$$A_2 = \sum_{n\geq 3}\sum_{i_n\geq 1}^{n-1} D_n^{(i_n)}(\omega,\nu),$$

$$\mathcal{M}_2^{(2)'}(0) = \frac{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)}{2}. \tag{2.2}$$

Якщо замінити в A_2 $(i2\pi\nu_{\mathbf{k}})$ на $\left(\frac{\partial}{\partial c_{\mathbf{k}}}\right)$, переходячи тим самим до операторів $\hat{A}_2$, що діють на $exp\left\{i2\pi\sum_{\mathbf{k}<k^*}\nu_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}}\right\}$ і проінтегрувати (2.1) за змінними $\nu_{\mathbf{k}}$, то отримаємо наступний вираз для функціоналу великої статистичної суми:

$$\Xi = \Xi_0\Xi_G^c I'_{\rho\omega}, \tag{2.3}$$

де

$$\Xi_G^c = \prod_{k<k^*}\frac{1}{\sqrt{1+\beta\tilde{W}^*(k)\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}} exp\left\{\frac{(\beta\mu_1^-)^2}{2W_{11}(0)}\right\}, \tag{2.4}$$

$$W_{11}(k) = \beta\tilde{W}^*(k) + \frac{1}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}, \tag{2.5}$$

$$I'_{\rho\omega} = \int (d\rho)^{N^*}(d\omega)^{N^*}\left(1 + <\hat{A}_2> + \frac{<\hat{A}_2^2>}{2!} + \cdots\right) \times$$

$$\times exp\left\{\beta\mu_1^-\rho_0 - \frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}\tilde{V}^*(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} + i2\pi\sum_{\mathbf{k}<k^*}\omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{n\geq 1}\sum_{i_n\geq 0} D_n^{(i_n)}(\omega)\right\},$$

$$<\hat{A}_2> = \frac{1}{\Xi_G^c}\frac{1}{\sqrt{2}}\int (dc)^{N^*}\prod_{\mathbf{k}<k^*}\frac{1}{\sqrt{\pi\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}} exp\left\{\beta\mu_1^- c_0 - \right.$$

$$\left. - \frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}\tilde{W}^*(k)c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}\right\}\hat{A}_2 exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}\frac{c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\right\}, \tag{2.6}$$

В формулі для A_2 в (2.2) обмежимось $n = 4$. В цьому наближенні ми шукаємо явні вирази для всіх доданків ряду $\left(1 + <\hat{A}_2> + \right.$ $\left. + \frac{<\hat{A}_2^2>}{2!} + \ldots\right)$. Почнемо з $<\hat{A}_2>$:

$$\hat{A}_2 = \frac{(-i2\pi)}{3!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}\mathcal{M}_3^{(2)'}(0)\left(\frac{\partial^2}{\partial c_{\mathbf{k}_1}\partial c_{\mathbf{k}_2}}\right)\omega_{\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_3} +$$

$$+\frac{(-i2\pi)^2}{4!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}\mathcal{M}_4^{(2)'}(0)\left(\frac{\partial^2}{\partial c_{\mathbf{k}_1}\partial c_{\mathbf{k}_2}}\right)\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}. \qquad (2.7)$$

Тут

$$\mathcal{M}_3^{(2)'}(0) = \frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{2\sqrt{2}}, \qquad \mathcal{M}_4^{(2)'}(0) = \frac{\mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{4}.$$

Відмінними від нуля будуть лише доданки зі спареними похідними $\left(\frac{\partial^2}{\partial c_{\mathbf{k}}\partial c_{-\mathbf{k}}}\right)$, оскільки умова на хімічні потенціали (1.4b) приводить до співвідношення $\mu_1^- = 0$. Враховуючи це, проінтегруєм за змінними $c_{\mathbf{k}}$. Отримаєм $<\hat{A}_2>$:

$$<\hat{A}_2>= \frac{(-i2\pi)}{3!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_3}\mathcal{M}_3^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_3}\left(-\frac{1}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\left(1-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{<c_{\mathbf{k}_1}c_{-\mathbf{k}_1}>}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\right)\right) + \frac{(-i2\pi)^2}{4!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}\mathcal{M}_4^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}\times$$

$$\times\left(-\frac{1}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\left(1-\frac{<c_{\mathbf{k}_1}c_{-\mathbf{k}_1}>}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\right)\right), \qquad (2.8)$$

де

$$<c_{\mathbf{k}},c_{-\mathbf{k}}>= \begin{cases} W_{11}^{-1}(k), & k\neq 0 \\ W_{11}^{-1}(0)+\left(\frac{\beta\mu_1^-}{W_{11}(0)}\right)^2, & k=0, \end{cases}$$

$$W_{11}(k) = \beta\tilde{W}^*(k) + \frac{1}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}. \qquad (2.9)$$

Вираз (2.8) можна переписати наступним чином:

$$<\hat{A}_2>= \frac{(-i2\pi)}{3!}\sum_{\mathbf{k}_3}\mathcal{M}_3^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_3}\frac{1}{N^*}\sum_{\mathbf{k}_1}\tilde{g}(\mathbf{k}_1) +$$

$$+\frac{(-i2\pi)^2}{4!}\sum_{\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}\mathcal{M}_4^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}\frac{1}{N^*}\sum_{\mathbf{k}_1}\tilde{g}(\mathbf{k}_1), \qquad (2.10)$$

де

$$\frac{1}{N^*}\sum_{\mathbf{k}}\tilde{g}(\mathbf{k}) \;=\; \sum_{\mathbf{k}}\left(-\frac{1}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\left(1-\frac{<c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}>}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}\right)\right). \qquad (2.11)$$

В такий спосіб ми шукаємо вирази для решти членів ряду $\left(1+<\hat{A}_2>+\frac{<\hat{A}_2^2>}{2!}+\ldots\right)$,до уваги беремо лише ті доданки, степінь по $\omega_{\mathbf{k}}$ яких не перевищує 4(це відповідає наближенню,в якому ми працюєм). Після нескладних перетворень для вищезгаданого ряду ми отримаєм наступний вираз:

$$\left(1+<\hat{A}_2>+\frac{<\hat{A}_2^2>}{2!}+\ldots\right) = \qquad (2.12)$$

$$= exp\left\{\frac{(-i2\pi)}{3!}\sum_{\mathbf{k}_3}\mathcal{M}_3^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_3}\frac{1}{N^*}\sum_{\mathbf{k}_1}\tilde{g}(\mathbf{k}_1)+\right.$$

$$+\;\frac{(-i2\pi)^2}{4!}\sum_{\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}\mathcal{M}_4^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}\frac{1}{N^*}\sum_{\mathbf{k}_1}\tilde{g}(\mathbf{k}_1)+$$

$$+\;\frac{(-i2\pi)^2}{3!3!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathcal{M}_3^{(2)'}(0))^2\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}\frac{1}{(N^*)^2}\sum_{\mathbf{k}_3}\tilde{g}(\mathbf{k}_3)\tilde{g}(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3)$$

$$+\;2\frac{(-i2\pi)^2}{3!4!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}\mathcal{M}_3^{(2)'}(0)\mathcal{M}_4^{(2)'}(0)\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\omega_{\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3}\times$$

$$\times\;\frac{1}{(N^*)^2}\sum_{\mathbf{k}_4}\tilde{g}(\mathbf{k}_4)\tilde{g}(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_4)+\frac{4}{3}\frac{(-i2\pi)^3}{3!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}(\mathcal{M}_3^{(2)'}(0))^3\times$$

$$\times\;\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\omega_{\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3}\frac{1}{(N^*)^3}\sum_{\mathbf{k}_4}\tilde{g}(\mathbf{k}_4)\tilde{g}(\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_4)\tilde{g}(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_4)+$$

$$+\;\frac{(-i2\pi)^4}{4!4!}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}(\mathcal{M}_4^{(2)'}(0))^2\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}\times$$

$$\times\;\frac{1}{(N^*)^2}\sum_{\mathbf{k}_5}\tilde{g}(\mathbf{k}_5)\tilde{g}(\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4-\mathbf{k}_5)+$$

$$+\;\frac{2}{3}\left(\frac{(-i2\pi)}{3!}\right)^4\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}(\mathcal{M}_3^{(2)'}(0))^4\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}\times$$

$$\left.\times\;\frac{1}{(N^*)^4}\sum_{\mathbf{k}_5}\tilde{g}(\mathbf{k}_5)\tilde{g}(\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_5)\tilde{g}(\mathbf{k}_4-\mathbf{k}_5)\tilde{g}(\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_5)\right\}.$$

Оцінимо вклад доданку $\sum_{\mathbf{k}} \frac{<c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}>}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}$ у виразі (2.11).Можна записати:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{< c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}} >}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1+\Delta(k)}, \qquad (2.13)$$

де

$$\Delta(k) = \beta \tilde{W}^*(k)\mathcal{M}_2^{(2)'}(0).$$

Використовуючи вираз (1.5) для $\tilde{W}^*(k)$ і обмежуючись параболічною апроксимацією для $\tilde{\Phi}(k)$ і $\tilde{\Phi}_{ab}(k)$ [13]:

$$\tilde{\Phi}(k) = \tilde{\Phi}(0)(1-2b^2k^2),$$

$$\tilde{\Phi}_{ab}(k) = \tilde{\Phi}_{ab}(0)(1-2b^2k^2),$$

вираз для $\Delta(k)$ можна переписати у вигляді:

$$\Delta(k) = \frac{\beta\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)}{V}(1-2b^2k^2)(1-r). \qquad (2.14)$$

Нагадаємо, що при $r < 1$ в системі можуть відбуватись фазові переходи газ-рідина і розшарування, в цьому випадку $\Delta(0) < 0, |\Delta(0)| < 1$. При $r > 1$ в системі відбувається лише фазовий перехід газ-рідина,при цьому $\Delta(0) > 0$.

Аналіз обидвох випадків показує, що для $r > 1$, а для $r < 1$ при $|\Delta(0)| << 1$ величина $\sum_{\mathbf{k}} \frac{<c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}>}{\mathcal{M}_2^{(2)'}(0)} \approx 0$. Умова $|\Delta(0)| << 1$ означає, що $(\Theta_c^{g-l}) >> (\Theta_c^{sep})$.

Після врахування вищенаведених міркувань, функціонал великої статистичної суми набуде вигляду:

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^c \int (d\rho)^{N^*} exp\left\{ \beta\mu_1^+\rho_0 - \frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*} \tilde{V}^*(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} \right\} J(\rho), \qquad (2.15)$$

де

$$\begin{aligned} J(\rho) &= \int (d\omega)^{N^*} exp\left\{ i2\pi \sum_{\mathbf{k}<k^*} \omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n\geq 1}^{4} \frac{(-i2\pi)^n}{n!}\left(\frac{1}{2}\right)^{n/2} \times \right. \\ &\times \left. \sum_{\mathbf{k}_1\ldots\mathbf{k}_n<k^*} \mathcal{M}_n(0)\omega_{\mathbf{k}_1}\ldots\omega_{\mathbf{k}_n}\delta_{\mathbf{k}_1+\ldots+\mathbf{k}_n} \right\}. \end{aligned} \qquad (2.16)$$

$\mathcal{M}_n(0) = \mathcal{M}_n^{(0)}(0) + \Delta\mathcal{M}_n$, $\Delta\mathcal{M}_n$ - поправки, отримані в результаті інтегрування за змінними $c_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{M}_1 &= -\frac{N^*}{3!}\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)}, \\ \Delta\mathcal{M}_2 &= -\frac{N^*}{12}\frac{\mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)} + \frac{N^*}{18}\left(\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)}\right)^2, \\ \Delta\mathcal{M}_3 &= \frac{N^*}{12}\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)\mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{(\mathcal{M}_2^{(2)}(0))^2} - \frac{N^*}{27}\left(\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)}\right)^3, \\ \Delta\mathcal{M}_4 &= -\frac{N^*}{4!}\left(\frac{\mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)}\right)^2 + \frac{N^*}{81}\left(\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{\mathcal{M}_2^{(2)}(0)}\right)^4. \end{aligned} \qquad (2.17)$$

В [11] подані співвідношення, які дозволяють виражати кумулянти вищого порядку через кумулянти нижчого порядку. Скориставшись ними, отримаєм:

$$\begin{gathered} \mathcal{M}_4^{(2)}(0) = 6\mathcal{M}_3^{(0)}(0), \quad \mathcal{M}_3^{(2)}(0) = 3\mathcal{M}_2^{(0)}(0), \\ \mathcal{M}_2^{(2)}(0) = \mathcal{M}_1^{(0)}(0) = N. \end{gathered} \qquad (2.18)$$

Кожен кумулянт $\mathcal{M}_n^{(0)}(0)$,в свою чергу,виражається через структурні фактори однокомпонентної системи відліку $S_n(0)$:

$$\mathcal{M}_n^{(0)}(0) = NS_n(0) \qquad (2.19)$$

Структурні фактори вищих порядків коли $\mathbf{k}_i = 0$ виражаються через $S_2(0)$ наступним чином [14]:

$$\begin{aligned} S_3(0) &= (S_2(0))^2 + \rho S_2(0)\frac{\partial S_2(0)}{\partial\rho}, \\ S_4(0) &= S_2^3(0) + 4\rho S_2^2(0)\frac{\partial S_2(0)}{\partial\rho} + \\ &+ \rho^2 S_2(0)\left(\frac{\partial S_2(0)}{\partial\rho}\right)^2 + \rho^2 S_2^2(0)\frac{\partial^2 S_2(0)}{\partial\rho^2}. \end{aligned} \qquad (2.20)$$

Скориставшись рівнянням стану для системи твердих сфер в наближенні Перкуса-Йєвіка,для $S_2(0)$ матимемо [14]:

Табл. 1. Числові значення $S_n(0)$ і $\Delta S'_n(0)$ при різних значеннях приведеної густини η (0.1286 - критична густина однокомпонентної системи,$S_1(0)=1$ при всіх значеннях η).

η	$\Delta S'_1(0)$	$S_2(0)$	$\Delta S'_2(0)$	$S_3(0)$	$\Delta S'_3(0)$	$S_4(0)$	$\Delta S'_4(0)$
0.01	-0.4616	0.9232	0.0339	0.7846	0.2995	0.5466	1.6501
0.05	-0.3366	0.6731	0.0889	0.2753	-0.0270	-0.0781	0.319
0.1	-0.2278	0.4556	0.0808	0.0461	-0.0630	-0.0846	0.0462
0.15	-0.1544	0.3088	0.0556	-0.0159	-0.0368	-0.0283	0.0094
0.2	-0.1044	0.2089	0.0342	-0.0249	-0.0169	-0.0039	0.0028
0.25	-0.0703	0.1406	0.0196	-0.0197	-0.0068	0.0021	0.0009
0.3	-0.0469	0.0937	0.0107	-0.0128	-0.0026	0.0023	0.0002
0.35	-0.0308	0.0617	0.0056	-0.0075	-0.008	0.0014	0.00009
0.1286	-0.1823	0.3646	0.0664	0	0.0484	-0.0486	0.0176

$$S_2(0)=\frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}. \tag{2.21}$$

Поправки (2.17) з врахуванням (2.18)-(2.21) матимуть вигляд:

$$\begin{aligned}
\Delta\mathcal{M}_1 &= -\frac{N}{2}\frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}\left(\frac{N^*}{N}\right),\\
\Delta\mathcal{M}_2 &= -\frac{N}{2}\left(\frac{(1-\eta)^8}{(1+2\eta)^4}\frac{(1-7\eta-6\eta^2)}{(1-\eta)(1+2\eta)}-\frac{(1-\eta)^8}{(1+2\eta)^4}\right)\left(\frac{N^*}{N}\right),\\
\Delta\mathcal{M}_3 &= N\left(\frac{3}{2}\frac{(1-\eta)^{12}}{(1+2\eta)^6}\frac{(1-7\eta-6\eta^2)}{(1-\eta)(1+2\eta)}-\frac{(1-\eta)^{12}}{(1+2\eta)^6}\right)\left(\frac{N^*}{N}\right),\\
\Delta\mathcal{M}_4 &= -N\left(\frac{3}{2}\frac{(1-\eta)^{16}}{(1+2\eta)^8}\frac{(1-7\eta-6\eta^2)^2}{((1-\eta)(1+2\eta))^2}-\frac{(1-\eta)^{16}}{(1+2\eta)^8}\right)\left(\frac{N^*}{N}\right).
\end{aligned} \tag{2.22}$$

Вирази (2.22) дають змогу оцінити числові значення поправок $\Delta\mathcal{M}_n$. Представимо $\Delta\mathcal{M}_n$ в формі $\Delta\mathcal{M}_n=N\Delta S_n(0)$, де $\Delta S_n(0)=\Delta S'_n(0)\frac{N^*}{N}$.

Щоб позбутися кубічного і лінійного членів в якобіані переходу, змістимо початок відліку змінної ω_0 на величину $\Delta=-\frac{i}{2\pi}\frac{\bar{\mathcal{M}}_3(0)}{\bar{\mathcal{M}}_4(0)}$, $\left(\bar{\mathcal{M}}_n(0)=\frac{\mathcal{M}_n(0)}{(\sqrt{2})^n}, n=1...4\right)$, а змінну ρ_0 замінимо змінною ρ'_0:

$$\rho_0=\rho'_0+\tilde{\mathcal{M}}_1,$$

де

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

В результаті отримуємо для функціоналу великої статистичної суми наступний вираз:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \Xi_0\Xi_G^{(1)}\int exp\Big\{\mu^*\rho_0-\frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}\tilde{V}^*(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}+\\
&+ i2\pi\sum_{\mathbf{k}<k^*}\omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}-\frac{(2\pi)^2}{2}\tilde{\mathcal{M}}_2(0)\sum_{\mathbf{k}<k^*}\omega_{\mathbf{k}}\omega_{-\mathbf{k}}-\frac{(2\pi)^4}{4!N^*}|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|\times\\
&\times \sum_{\mathbf{k}_1\ldots\mathbf{k}_4<k^*}\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\omega_{\mathbf{k}_3}\omega_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_1+\ldots+\mathbf{k}_4}\Big\}(d\omega)^{N^*}(d\rho)^{N^*},
\end{aligned} \tag{2.23}$$

де

$$\begin{aligned}
\Xi_G^{(1)} &= \Xi_G^c exp\Big\{\mu^*\tilde{\mathcal{M}}_1+\frac{\beta\tilde{V}^*(0)}{2}\tilde{\mathcal{M}}_1^2-\\
&- \frac{\bar{\mathcal{M}}_1(0)\bar{\mathcal{M}}_3(0)}{\bar{\mathcal{M}}_4(0)}-\frac{\bar{\mathcal{M}}_2(0)\bar{\mathcal{M}}_3^2(0)}{2\bar{\mathcal{M}}_4^2(0)}-\frac{\bar{\mathcal{M}}_3^4(0)}{8\bar{\mathcal{M}}_4^3(0)}\Big\},\\
\mu^* &= h-a_1,\quad a_1=\frac{\bar{\mathcal{M}}_3(0)}{|\bar{\mathcal{M}}_4(0)|}+\beta\tilde{V}^*(0)\tilde{\mathcal{M}}_1,\quad h=\beta\mu_1^+,\\
\tilde{\mathcal{M}}_2(0) &= \bar{\mathcal{M}}_2(0)-\frac{\bar{\mathcal{M}}_3^2(0)}{2\bar{\mathcal{M}}_4(0)},\\
\tilde{\mathcal{M}}_4(0) &= N^*\bar{\mathcal{M}}_4(0).
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Вираз (2.23) для Ξ має такий ж вигляд, як вираз для статистичної суми тривимірної моделі Ізінга для системи в постійному зовнішньому полі $(a_1-\beta\mu_1^+)$,відмінність полягає лише в тому,що наші кумулянти $\tilde{\mathcal{M}}_2(0),\tilde{\mathcal{M}}_4(0)$ є функціями η.

Після інтегрування за змінними $\omega_{\mathbf{k}}$ вираз (2.23) матиме вигляд:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \Xi_0\Xi_G^{(1)}Z^{N^*}(\tilde{\mathcal{M}}_2,\tilde{\mathcal{M}}_4)(\sqrt{2})^{N^*-1}\times\\
&\times \int exp\Big\{\mu^*\rho_0-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}<k^*}d_2(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}-\\
&- \frac{a_4}{4!N^*}\sum_{\mathbf{k}_1\ldots\mathbf{k}_4<k^*}\rho_{\mathbf{k}_1}\ldots\rho_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_1+\ldots+\mathbf{k}_4}+\ldots\Big\}(d\rho)^{N^*}.
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Тут

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

$$x = \sqrt{\frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|}}\tilde{\mathcal{M}}_2(0). \qquad (2.26)$$

$U(0,x)$ - функція параболічного циліндра Вебера нульового порядку. Коефіцієнти $d_2(k)$ і a_4 знаходимо за формулами:

$$d_2(k) = a_2+\beta\tilde{V}^*(k), \quad a_2=\sqrt{\frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|}}K(x),$$

$$a_4 = \frac{3}{|\tilde{\mathcal{M}}_4(0)|}L(x), \qquad (2.27)$$

де

$$K(x) = U(1,x)/U(0,x),$$

$$L(x) = 3K^2(x)+2xK(x)-2. \qquad (2.28)$$

Вирази (2.25)-(2.28) аналогічні за формою до виразів, отриманих в роботах [13,15], де досліджувалась однокомпонентна система в околі критичної точки газ-рідина. Таке співпадіння досягається завдяки "симетричності" моделі. В таблиці 2, для порівняння, подані числові значення коефіцієнтів a_2, a_4 при різних значеннях приведеної густини η для випадків,коли $\Delta\mathcal{M}_n$ враховані і без врахування $\Delta\mathcal{M}_n$.Коефіцієнти a_2, a_4 розраховані при $(k^*\sigma) = 2.3189$. Ця величина отримана з умови $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k^*\sigma) = 0$, для розрахунків використані значення параметрів потенціалу Морзе для Ar [16].

Найбільш важливими результатами даної роботи є вирази (2.22) для поправок $\Delta\mathcal{M}_n$ до основних кумулянтів і ρ - представлення функціоналу великої статистичної суми (2.25)-(2.28), яке разом з рівнянням на хімічні потенціали (1.4а) буде вихідним при інтегруванні статистичної суми в околі критичної точки газ-рідина. Інтегрування і дослідження термодинаміки системи стануть предметом наступних робіт.

Література

1. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van-der-Waals mixtures //Phyl.Trans.Ray.Soc.-1980.-V.298A.-N1442.-p.495-540.

Табл. 2. Числові значення коефіцієнтів a_2, a_4 при різних значеннях приведеної густини η.

	$\Delta\mathcal{M}_n$	не враховані	$\Delta\mathcal{M}_n$	враховані
η	a_2	a_4	a_2	a_4
0.1	3.3277	3.4666	0.3063	0.000003
0.1286	4.4829	5.4340	3.0421	0.6254
0.15	5.4936	6.5910	3.6415	0.9191
0.2	6.7895	2.0821	3.5708	0.1237

2. Abramo Maria C., Caceamo C., Giurta G. Phase stability of fluid hard sphere mixtures interacting through an attractive Yukava tail //Phys.Rev.-1986.-V.A34, N4.-p.3279-3287.
3. Malescio G. Demixing and mixing of binary hard-core Yukawa mixtures //J.Chem.Phys.96(1),1992
4. Chen X.S.,Forstmann F. Demixing and gas-liquid instability of binary Yukawa fluid // J.Chem.Phys.97(5),1992
5. Parola A., Reatto L., Microscopic approach to critical phenomena in binary fluids //Phys.Rev.A,1991,V.4,N10,p.6600-6614
6. Parola A., Reatto L. Liquid-state theory and the renormalization group reconciled:a theory of phase transitions in fluids //J.Phys.:Condens.Matter 8(1996) 9221-9231.
7. Parola A., Reatto L. The order parameter and crossovers at the critical points of binary mixtures // J.Phys.:Condens.Matter 5(1993) B165-B172.
8. Parola A., Pini D., Reatto L. The theory of phase transitions in binary mixtures // J.Phys.:Condens.Matter 6(1994) A167-A170.
9. Meijer P.H.E. Generalized Korteweg equations for phase separation near the critical point in binary gas-liquid mixtures // J.Chem.Phys.101(6).
10. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., Sengers J.V. A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points //Physica A 220(1995) 277-324.
11. Yukhnovskii I.R., Patsagan O.V. Journal of Stat. Phys., Vol.81, Nos. 3/4, (1995).
12. Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. Київ,: Наукова думка.1985.-223с.
13. Юхновский И.Р., Идзик И.М., Коломиец В.А. Свободная энер-

гия системы жидкость-газ в методе коллективных переменных. - Киев, 1987. - 32с.(Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-87-15Р).

14. Юхновский И.Р., Идзик И.М. Термодинамический предел вблизи критической точки жидкость-пар. -Киев, 1985.-25с.-(Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-85-97Р).
15. Yukhnovskii I.R., Kolomiets V.O., Idzyk I.M. A description of the critical point of simple fluids in the collective variables method //Cond.Matt.Phys.(1995),N6,p.137-154
16. Matsumoto A. Parameters of the Morse Potential from Second Virial Coefficients of Gases //Z.Naturfosch,1987, V.42a, p.447-450.

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

Базисна густина міри в околі критичної точки газ-рідина бінарної суміші

Роботу отримано 24 грудня 1997 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу статистичної теорії конденсованих систем

Виготовлено при ІФКС НАН України