

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ДОБУШ Оксана Андріївна

УДК 538.9, 536.71, 536.4

## ДИСЕРТАЦІЯ

### РІВНЯННЯ СТАНУ КОМІРКОВОЇ МОДЕЛІ ПЛИНУ

01.04.02 — теоретична фізика

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О. А. Добуш

Науковий керівник Козловський Михайло Павлович, доктор фіз.-мат. наук,  
професор

Львів — 2019

## АНОТАЦІЯ

*Добуш О.А.* Рівняння стану коміркової моделі плинину. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.02 «Теоретична фізика» (104 — Фізика та астрономія). — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2019.

У дисертаційній роботі розвинуто метод опису фазового переходу першого роду в однокомпонентних системах у формалізмі великого канонічного ансамблю. Розрахунки виконувались із використанням коміркової моделі плинину, яка є узагальнена в другому розділі дисертації на випадок неперервних систем. Суть моделі коміркового плинину полягає в умовному поділі загального об'єму системи на певне число фіксованих за розміром комірок. У залежності від густини системи, в кожную з комірок потрапляє певна кількість частинок, причому не накладається жодних умов на їхнє число. Частинки, які перебувають в межах однієї комірки, вважаються такими, що відштовхуються між собою, а частинки із різних комірок — притягуються. В якості потенціалу взаємодії в роботі використовується, зокрема, взаємодія Кюрі-Вейса. Особливістю такого типу взаємодії є відсутність залежності від віддалі. Така модель використана для опису фазової поведінки простої однокомпонентної системи без застосування розкладів за степенями густини чи активності. Встановлено, що умовою стійкості системи є переважання відштовхувальної компоненти взаємодії над притяганням. На основі методу опису фазової поведінки, запропонованого у дисертаційній роботі, вперше здійснено точний розрахунок великої статистичної суми неперервної системи із взаємодією Кюрі-Вейса, отримано рівняння стану такої системи, встановлено існування в ній каскаду фазових переходів першого роду із фаз з меншою густиною до фаз із щораз більшою густиною. Проведено детальний кількісний аналіз фазового переходу із фази з мінімальною густиною (газової) до фази, для якої характерна більша густина (рідина). Такий перехід характерний для першого каскаду. Знайдено

відповідне значення критичної температури, вище якої фазовий перехід відсутній, і система перебуває у надкритичному стані. Досліджено залежність значення критичної температури залежно від значень параметра  $a$ , який характеризує відношення відштовхувальної частини взаємодії до притягальної. Встановлена закономірність зменшення значення критичної температури із ростом параметра  $a$ , тобто із зменшенням величини притягання відносно відштовхування. Проведено розрахунок ізотерм тиску як функцій густини для температури вищої та нижчої, ніж критична. Встановлено, що для будь-якої температури  $T < T_c$ , має місце стрибок густини, величина якого зростає із пониженням температури. Подібні дослідження виконано також для фазових переходів на наступних ділянках каскаду.

Отримані вище результати використано для опису фазової поведінки систем із взаємодією, що залежить від віддалі. Для цього здійснено розрахунок великої статистичної суми коміркової моделі плинну із потенціалом взаємодії Морзе. Існування для нього Фур'є-образу дозволило застосовувати метод колективних змінних. Вибір саме такого потенціалу зумовлений ще й тим, що відомі значення його параметрів для низки конкретних речовин. Це дозволило виконати аналітичні розрахунки, отримати на їх основі числові результати для фізичних характеристик та порівняти їх з даними комп'ютерних симуляцій чи навіть експериментів для реальних речовин. Особливість розрахунку великої статистичної суми коміркової моделі плинну полягає у введенні своєрідної системи відліку. Вона містить лише частину відштовхувальної компоненти потенціалу взаємодії, а також дозволяє здійснити розрахунок якобіана переходу від густинних до колективних змінних. У результаті отримано точне функціональне представлення великої статистичної суми. Встановлено, що обмеження ряду для якобіана переходу другим та четвертим степенем у показнику експоненти дає задовільний опис фазового переходу із газової в рідинну фазу навіть у випадку наближення нульової моди. Цей висновок не стосується безпосереднього околу критичної точки, який детально досліджений у четвертому розділі дисертації.

У роботі розвинуто два підходи до дослідження фазової поведінки моделі

із залежним від віддалі потенціалом взаємодії. Кожен із них має свої особливості застосування. Перший спосіб є загальним і не залежить від форми потенціалу взаємодії. Разом з тим він є більш громіздким, оскільки одним із його етапів є проміжне інтегрування під час розрахунку якобіана переходу. Другий спосіб — прямий — застосовний для обмеженого класу потенціалів взаємодії. Він використовується лише тоді, коли ефективний потенціал взаємодії, що утворюється внаслідок формування системи відліку із початкового потенціалу, не змінює знаку. Це означає, що включена до системи відліку частина потенціалу відштовхування повинна бути достатньо великою. Виконання такої додаткової умови дозволяє суттєво спростити розрахунки. Більше того, такий підхід дав можливість отримати точне представлення великої статистичної суми системи з потенціалом Морзе у вигляді безмежного кумулянтного ряду. Встановлено, що значення кумулянтів виражаються через нові спеціальні функції, які є швидкозбіжними рядами. Характерною особливістю застосування великого канонічного розподілу є отримання рівняння на зв'язок хімічного потенціалу та густини. Встановлено наявність деякої особливої температури  $T_c$  (критичної температури), такої, що для всіх  $T > T_c$  це рівняння має єдиний розв'язок. Наслідком цього є існування єдиної фази в системі. Для температур  $T < T_c$  виявлено можливість існування двох фаз із різними густинами за однакових значень температури та тиску. Саме це зумовлює існування фазового переходу в системі. Важливо, що в запропонованому підході немає необхідності використовувати конструкцію Максвелла. На відміну від інших підходів, пов'язаних із наближенням середнього поля, плато тиску, яке зображає перехід від газового до рідинного стану, природно виникає під час розрахунків. Це досягається застосуванням методу Лапласа для розрахунку великої статистичної суми в наближенні моделі  $\rho^4$ . У роботі отримано термодинамічний потенціал моделі в наближенні молекулярного поля, на основі якого розраховані основні характеристики фазового переходу першого роду. Знайдено значення параметрів критичної точки, розраховано рівняння стану в широкому діапазоні густини і температури вище і нижче критичної точки, на основі якого побудовано криву співіснування та спінодаль.

Розраховано також вигляд термодинамічного потенціалу із врахуванням флуктуацій, справедливого поблизу критичної точки. Основна ідея розрахунку термодинамічного потенціалу поблизу  $T_c$  полягає в окремому розрахунку внесків від короткохвильових та довгохвильових режимів флуктуацій параметрів порядку. Короткохвильові моди характеризуються наявністю ренормгрупової симетрії і описуються негауссовою густиною мір. У цьому випадку використовується метод ренормалізаційної групи. У дисертації розвинуто прямий метод обчислення термодинамічного потенціалу, що включає обидва типи мод флуктуацій (довгохвильові та короткохвильові) у надкритичній області. Отримано та досліджено нелінійне рівняння, що зв'язує відносну густину  $\bar{n}$  та хімічний потенціал  $M$ . Вирази для коефіцієнтів цього рівняння представлені як функції відношення ефективного хімічного потенціалу  $\tilde{h}$  до ренормалізованої температури  $h_c$ . Отримано величину  $\bar{n}$ , що відповідає умові  $M = 0$ . Показано існування інтервалу значень хімічного потенціалу, на якому густина  $\bar{n}$  зростає зі зростанням  $M$ . Окрім того, хімічний потенціал представлено як функцію густини. У роботі отримано координати критичної точки, розраховано рівняння стану та ізотермічну стисливість в надкритичній області. Встановлено наявність максимумів на ізотермах стисливості як функції густини. Побудовано проекцію кривої, що відповідає цим максимумам, на площину тиск-температура. В області температур близьких до критичної таку криву ототожнюють із лінією Відома, яка є границею розділу газоподібної та рідиноподібної структур надкритичного плинну.

На основі запропонованої у дисертаційній роботі моделі розвинуто теоретичний метод, який дає можливість в єдиному підході здійснити опис фазової поведінки простих однокомпонентних систем як у широкому діапазоні густини і температури, так і в критичній області.

*Ключові слова:* колективні змінні, коміркова модель плинну, надкритична область, рівняння стану, фазовий перехід першого роду.

## ABSTRACT

*Dobush O.A.* Equation of state of a cell fluid model. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.02 “Theoretical Physics” (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the development of a method for describing the first order phase transition in one-component systems in the framework of the grand canonical ensemble. The calculations were performed using a cell fluid model, which is generalized in the thesis to the case of continuous systems. The idea of the cell fluid model consists in the conditional partition of the total volume of the system into a certain number of fixed size cells. Depending on the density of the system, each of the cells contains a certain amount of particles, without imposing any conditions on their number. The particles within one cell consider to repel each other and particles from different cells — to attract each other. The Curie-Weiss interaction, which fails to be a function of distance between constituents, is used as the interaction potential. Such a model is used to describe the phase behavior of a simple one-component system without using density or activity expansions. It is established that predominance of repulsive component of interaction over attraction is the condition of stability of the system. Based on the method of describing the phase behavior proposed in the thesis, for the first time an accurate calculation of the grand partition function of a continuous system with Curie-Weiss interaction is performed, the equation of state of such a system is obtained, the cascade of phase transitions from the phase of lower density to the phase of increasingly higher density is detected. A detailed quantitative analysis of the phase transition from a phase with a minimum density (gas) to a phase characterized by a higher density (liquid) is carried out. Such a transition is characteristic of the first cascade. The corresponding value of the critical temperature is found. The phase transition is absent above this

temperature and the system remain in a supercritical state. The dependence of the critical temperature value on the values of the parameter  $a$ , which characterizes the ratio of the repulsive part of the interaction to the attractive one, is investigated. The regularity of decrease in the value of the critical temperature with increasing parameter  $a$  (decrease in the value of attraction relative to repulsion) is established. The pressure isotherms are calculated as a function of density for temperatures above and below the critical. For any temperature  $T < T_c$  the density jump is established, which magnitude increases with decreasing temperature. Similar studies are performed for phase transitions in subsequent parts of the cascade.

The above results are used to describe the phase behavior of systems with distance dependent interaction. For this purpose, the grand partition function of a cell fluid model with the Morse interaction potential is being calculated. The Morse potential possess a Fourier transform, which allows to apply the method of collective variables. The choice of such potential is also caused by the fact that the values of its parameters are known for a number of certain substances. This made it possible to perform analytical calculations, obtain numerical results for physical characteristics, and compare them with data from computer simulations or, more over, experiments for real substances. The peculiarity of calculating the grand partition function of the cell fluid model is the introduction of a kind of a reference system. The later contains only a part of the repulsive component of the interaction potential and also allows to calculate the Jacobian of transition from density variables to collective variables. The result is an exact functional representation of the grand partition function. It is established that the restriction of the series for the Jacobian of transition to the second and fourth power of collective variable in the exponent gives a satisfactory description of the phase transition from the gas to the liquid phase, even in the case of zero mode approximation. This conclusion does not concern the narrow vicinity of the critical point, which is studied in detail in the fourth section of the thesis.

Two approaches to the study of the phase behavior of the model with a distance dependent interaction potential are developed. Each of them has its own peculiarities of application. The first method is common and does not depend on

the form of the interaction potential. However, it is more cumbersome, since one of its stages is intermediate integration during the calculation of the Jacobian of transition. The second method — direct — is applicable to a limited class of interaction potentials. It is used only when the effective interaction potential resulting from the formation of the reference system potential from the initial potential does not change the sign. This means that part of the repulsion potential which is included in the reference system must be sufficiently large. The fulfillment of such an additional condition makes it possible to significantly simplify the calculations. Moreover, this approach made it possible to obtain an accurate representation of the grand partition function of a system with Morse potential in the form of an infinite cumulant series. It is established that the values of cumulants are expressed through new special functions, which are rapidly convergent series. A characteristic feature of using a grand canonical distribution is to obtain an equation for the bond of chemical potential and density. We find that there is some special temperature  $T_c$  (critical temperature) such that for all  $T > T_c$  this equation has a unique solution. The consequence is the existence of a single phase in the system. For the temperatures  $T < T_c$ , the possibility of two phases with different densities at the same temperature and pressure is found. The latter fact causes a phase transition in the system. It is important that in frames of the proposed approach there is no need to use the Maxwell construction. Unlike other approaches related to the mean-field approximation, a pressure plateau depicting the transition from gas to liquid state naturally arises during calculations. This is achieved by applying the Laplace method to calculate the grand partition function in the approximation of the  $\rho^4$  model. The thermodynamic potential of the model is obtained, based on which the main characteristics of the first order phase transition are calculated. The values of the critical point parameters were found, the equation of state was calculated over a wide range of density and temperature above and below the critical point, based on which the coexistence curve and spinodal were plotted.

The thermodynamic potential in the vicinity of the critical point is also calculated with allowance for fluctuations. The basic idea of calculating the thermo-

dynamic potential near  $T_c$  is to include separately the contributions from short- and long-wave modes of order parameter fluctuations. Shortwave modes are characterized by the presence of renormalization group symmetry and are described by non-Gaussian measure density. In this case, the method of renormalization group is used. The direct method of calculating thermodynamic potential is developed in the thesis, which includes both types of modes of fluctuations (long-wave and shortwave) in the supercritical region. A nonlinear equation relating the density  $\bar{n}$  and the chemical potential  $M$  is obtained and investigated. The expressions for the coefficients of this equation are presented as functions of the ratio of the effective chemical potential  $\tilde{h}$  to the renormalized temperature  $h_c$ . The value  $\bar{n}$  corresponding to the condition  $M = 0$  is obtained. The existence of an interval of chemical potential values at which the density  $\bar{n}$  increases with increasing  $M$  is shown. In addition, the chemical potential is represented as a function of density. The coordinates of the critical point are obtained, the equation of state and the isothermal compressibility in the supercritical region are calculated. The existence of maxima on compressibility isotherms as functions of density is established. The projection of a curve corresponding to these maxima is plotted on the pressure-temperature plane. Near the critical temperature, such a curve is identified as the Widom line. The latter is a boundary between the gaseous and liquid structures of the supercritical fluid.

Based on the model proposed in the thesis, the theoretical method is developed, which makes it possible in frames of the single approach to describe the phase behavior of simple one-component systems both in wide range of density and temperature, and in the critical region.

*Keywords:* cell fluid model, collective variables, equation of state, first order phase transition, supercritical region

### Список публікацій здобувача

1. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A., Romanik R. V.* Concerning a calculation of the grand partition function of a fluid model // *Ukrainian Journal of Physics*. 2015. Vol. 60, no. 8. P. 805–822.
2. *Kozlovskii M., Dobush O.* Representation of the grand partition function of the cell model: The state equation in the mean-field approximation // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 215. P. 58–68.
3. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A.* Phase transition in a cell fluid model // *Condensed Matter Physics*. 2017. Vol. 20, no. 2. P. 23501:1–18.
4. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A., Pylyuk I. V.* Using a fluid cell model for description of a phase transition in simple liquid alkali metals // *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, no. 10. P. 865–873.
5. *Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V., Dobush O. A.* The equation of state of a cell fluid model in the supercritical region // *Condensed Matter Physics*. 2018. Vol. 21, no. 4. P. 43502:1–26.
6. *Kozitsky Y., Kozlovskii M., Dobush O.* Phase transitions in a continuum Curie-Weiss system: A quantitative analysis // *Modern Problems of Molecular Physics* / Ed. by A. V. Bulavin, L. A. Chalyi. Cham, Switzerland : Springer, 2018. P. 229–251.
7. *Kozlovskii M., Dobush O.* Calculating the grand partition function of a fluid model // *Complex Analysis and Dynamical Systems VII*, May 10–15, 2015, Nahariya, Israel. Book of abstracts. Nahariya, 2015.
8. *Добуш О. А.* До розрахунку великої статистичної суми моделі простого плинну // XV Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 4–5 червня, 2015. Тези доповідей. Львів, 2015. С. 40.
9. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P.* Representation of the grand partition function of the cell model: state equation in the mean-field approximation // MECO–41,

- February 15–17, 2016, Vienna, Austria. Book of abstracts. Vienna, 2016. P. 67.
10. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P.* Calculating the state equation of the cell fluid model // PLMMP, May 27–30, 2016, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. Kyiv, 2016. P. 177.
  11. *Добуш О. А., Козловський М. П.* Рівняння стану коміркової моделі плинну // XVI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 9–10 червня, 2016. Тези доповідей. Львів, 2016. С. 25.
  12. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V.* The equation of state of a simple fluid in the supercritical region // PLMMP, May 19–22, 2018, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. Kyiv, 2018. P. 150.
  13. *Добуш О. А., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Рівняння стану простого плинну в надкритичній області // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. Львів, 2018. С. 29.
  14. *Добуш О. А., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Рівняння стану коміркової моделі плинну в надкритичній області // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. Львів, 2019. С. 15.
  15. *Pylyuk I. V., Kozlovskii M. P., Dobush O. A.* Critical behavior of a supercritical cell fluid // STATPHYS–2019, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2019. P. 100.

# ЗМІСТ

|                                                                                                        |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Вступ</b>                                                                                           | <b>15</b> |
| <b>1 Огляд літератури</b>                                                                              | <b>23</b> |
| 1.1 Теоретичні підходи до опису фазових переходів і критичних явищ у рідинах . . . . .                 | 24        |
| 1.2 Коміркові моделі у статистичній теорії рідинних систем . . . . .                                   | 29        |
| 1.3 Надкритичні плинні та їх технологічне застосування . . . . .                                       | 33        |
| 1.4 Сучасні теоретичні підходи до опису надкритичних плиннів . . . . .                                 | 35        |
| <b>2 Фазовий перехід у неперервній системі із взаємодією Кюрі-Вейса: кількісний аналіз</b>             | <b>37</b> |
| 2.1 Коміркова модель плинну із потенціалом середнього поля. Велика статистична сума . . . . .          | 38        |
| 2.2 Кількісний аналіз . . . . .                                                                        | 46        |
| 2.2.1 Рівняння стану у однофазній області . . . . .                                                    | 48        |
| 2.2.2 Опис поведінки моделі в області температур $T < T_c$ . . . . .                                   | 49        |
| 2.2.3 Рівняння стану в області температури $T < T_c$ . . . . .                                         | 54        |
| 2.2.4 Перехід між фазою II та фазою III . . . . .                                                      | 56        |
| 2.2.5 Дослідження залежності від співвідношення між параметрами відштовхування та притягання . . . . . | 61        |
| 2.3 Висновки . . . . .                                                                                 | 63        |
| <b>3 Фазовий перехід у комірковій моделі плинну із взаємодією Морзе</b>                                | <b>64</b> |

|       |                                                                                                                                 |            |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1   | Велика статистична сума коміркової моделі плин у представленні колективних змінних . . . . .                                    | 64         |
| 3.2   | Загальний спосіб розрахунку якобіана переходу . . . . .                                                                         | 72         |
| 3.2.1 | Велика статистична сума та термодинамічні характеристики                                                                        | 77         |
| 3.2.2 | Великий термодинамічний потенціал коміркової моделі плин у наближенні нульової моди . . . . .                                   | 80         |
| 3.2.3 | Визначення залежності хімічного потенціалу від температури та середньої густини . . . . .                                       | 84         |
| 3.3   | Прямий спосіб розрахунку коміркової моделі плин . . . . .                                                                       | 89         |
| 3.3.1 | Розрахунок явного вигляду великої статистичної суми в наближенні типу молекулярного поля . . . . .                              | 91         |
| 3.3.2 | Поведінка системи в області температур $T < T_c$ . . . . .                                                                      | 97         |
| 3.4   | Висновки . . . . .                                                                                                              | 104        |
| 4     | <b>Використання коміркової моделі для опису поведінки простого плин у надкритичній області</b>                                  | <b>107</b> |
| 4.1   | Представлення великої статистичної суми у випадку залежної від температури системи відліку . . . . .                            | 109        |
| 4.1.1 | Наближений розрахунок великої статистичної суми . . . . .                                                                       | 111        |
| 4.1.2 | Фазова поведінка коміркової моделі плин . . . . .                                                                               | 115        |
| 4.2   | Рівняння стану коміркової моделі плин в надкритичній області . .                                                                | 119        |
| 4.3   | Термодинамічний потенціал моделі . . . . .                                                                                      | 129        |
| 4.4   | Рівняння стану моделі при $T \geq T_c$ з врахуванням флуктуаційних ефектів. Лінія максимумів ізотермічної стисливості . . . . . | 138        |
| 4.5   | Висновки . . . . .                                                                                                              | 144        |
|       | <b>Висновки</b>                                                                                                                 | <b>147</b> |
|       | <b>Список використаних джерел</b>                                                                                               | <b>149</b> |
| A     | <b>Розв'язки <math>\bar{\rho}_{0i}</math> за температури <math>T &gt; T_c</math> та <math>T &lt; T_c</math></b>                 | <b>162</b> |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| Б Розрахунок якобіана переходу. Кумулянтне представлення. | 165 |
| В Співвідношення між параметрами $p$ та $v$               | 167 |
| Г Розрахунок виразу для середньої густини $\bar{n}$       | 170 |
| Д Розрахунок величини $\sigma_{00}^{(+)}$                 | 172 |
| Е Список публікацій здобувача                             | 176 |
| Є Апробація результатів дисертації                        | 179 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

|                   |   |                                       |
|-------------------|---|---------------------------------------|
| BBC               | — | велика статистична сума               |
| KЗ                | — | колективна змінна / колективні змінні |
| НКП               | — | надкритичний плин                     |
| РГ                | — | ренормалізаційна група                |
| РС                | — | рекурентні співвідношення             |
| SCW               | — | надкритична вода                      |
| scCO <sub>2</sub> | — | надкритичний діоксид вуглецю          |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Поведінка багаточастинкових систем як в газовій, так і в рідинній фазах привертає увагу науковців вже понад століття. Проте опис фазових переходів у рідинах залишається ваговою областю досліджень у статистичній фізиці як на макроскопічному, так і мікроскопічному рівні.

Останнім часом більшість підходів до опису фазових переходів і критичних явищ у рідинах ґрунтуються на ідеях скейлінгу, гіпотезі універсальності, методах ренормалізаційної групи. Серед них варто відзначити наступні: методи, що ґрунтуються на врахуванні флуктуацій в теорії Ван-дер-Ваальса [1]; теоретико-польовий підхід, який виявився потужним засобом опису магнітних систем; підхід складного скейлінгу [2, 3], що є, по суті, феноменологічною теорією; методи інтегральних рівнянь, зокрема самоузгоджене наближення Орнштейна-Церніке (SCOZA) [4, 5]; розклади теорії збурень, наприклад, ієрархічна базисна теорія [6, 7], підхід непертурбативної ренормалізаційної групи [8]; методи, що базуються на дослідженні поведінки віріального рівняння стану з екстрапольованими коефіцієнтами [9]; метод колективних змінних [10]; числові методи та комп'ютерне моделювання.

Побудова теоретичних підходів передбачає використання певних моделей. Серед них і коміркові моделі [11, 12], які активно застосовувалися в 40-ві - 70-ті роки минулого століття для вивчення фазових переходів першого роду в рамках канонічного ансамблю, де число частинок використовувалося як незалежна змінна. Для них було запропоновано декілька способів розрахунку рівняння стану, які суттєво залежали від кількості частинок в комірці. Це дозволило досягти прогресу в описі фазової поведінки простих систем, однак такі підходи передбачають використання певних феноменологічних формулювань чи припущень. Проблеми,

що виникають у разі створення загального теоретичного методу розрахунку, який працює не лише для малих (газових), але й для великих (рідинних) густин, привели до відмови на довгі роки від використання коміркових моделей в теорії рідин. Новий етап розвитку цих моделей завдячує використанню формалізму великого канонічного розподілу. Такий підхід якісно змінює саме формулювання коміркової моделі, адже в ньому зникає потреба постулювання кількості частинок в конкретній комірці та використання цього для побудови теорії. У цьому напрямку слід відзначити використання моделі коміркового газу [13–15], для якої було встановлено, що її термодинамічні та кореляційні функції, а також вільна енергія є близькими до відповідних величин неперервних систем, коли спрямувати розмір комірки до нуля. По суті, модель коміркового газу є неперервним аналогом ґраткового газу. Натомість модель коміркового плинку є певним узагальненням моделі коміркового газу, оскільки не має обмежень щодо кількості частинок у комірці. Можливість обміну частинками системи з термостатом дозволила розвинути загальний метод опису фазової поведінки простих взаємодіючих систем у формалізмі колективних змінних з допомогою нового способу означення системи відліку, яка необхідна для розрахунку явного вигляду якобіана переходу від густинних до колективних змінних.

Впродовж останніх десятиліть інтерес зацікавлення надкритичними плинами (НКП) неухильно зростає. Вони володіють унікальними властивостями, які виявляються ефективними для хімічних, технологічних та промислових застосувань [16]. НКП можуть мати як газоподібні, так і рідиноподібні властивості залежно від термодинамічних умов, а їхні термофізичні та транспортні властивості можна миттєво регулювати. Критичні аномалії навколо критичної точки, як і надкритична границя газ-рідина, тобто лінія Відома [17], активно досліджуються фізиками, хіміками та використовуються інженерами. Надкритична границя газоподібної та рідиноподібної структур в околі критичної точки має велике значення з погляду фундаментальних аспектів та практичного застосування для створення нових технологій, тому що вона може слугувати референтним станом для регулювання термодинамічних властивостей. Зрештою, теоретичне розуміння НКП

призведе до раціональної побудови глобального рівняння стану для прогнозування або порівняння теплофізичних властивостей НКП.

Поведінка НКП інтенсивно досліджується в експериментах, методами комп'ютерного моделювання та шляхом розробки теоретичних підходів. Ці напрямки досліджень добре описані в недавніх оглядах Стаббса [18], Юна, Лі [19] та Веги [20]. Більшість теоретичних підходів до опису надкритичних плинів представлені статистично-механічними теоріями. Серед них метод інтегральних рівнянь, зокрема, однорідне рівняння Орнштейна-Церніке, наближення Перкуса-Євіка [21], гіперланцюгове наближення (hypernetted chain closure) [22], а також флуктуаційна теорія сполук [23]. З іншого боку, теорія ренормалізаційної групи (РГ) [24] виявилась успішною для опису властивостей систем поблизу їх критичної точки. Кожна з цих теорій ефективна в певному, характерному для неї, діапазоні густини, температури та тиску.

Актуальність теми даної дисертаційної роботи визначає потреба розвитку єдиного теоретичного підходу до опису фазової поведінки систем взаємодіючих частинок та побудови рівняння стану в широкому діапазоні густини і температури, що включає надкритичну область.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України “Про розвиток теоретичних підходів опису флюїдів, ґраткових та складних систем поблизу точок фазового переходу” (2013-2017 рр., номер держреєстрації 0112U007763), “Нові концепції статистичного опису і їх застосування до теорії багаточастинкових систем” (2017-2019 рр., номер держреєстрації 0117U002093), “Методи і моделі статистичної фізики для опису виникнення структур та пояснення скейлінгу у складних системах” (2018-2019 рр., номер держреєстрації 0118U003012), за підтримки проекту співпраці FP7 EU IRSES 612669 “Structure and Evolution of Complex Systems with Application in Physics and Life Sciences”.

**Мета і задачі дослідження.** *Об'єктом дослідження є коміркова модель плину з різними типами потенціалів взаємодії.*

*Предмет дослідження — опис фазової поведінки цієї моделі та її властивостей в надкритичній області.*

*Метою роботи є розвиток методу розрахунку великої статистичної суми в просторі колективних змінних, одержання термодинамічних функцій, рівняння стану коміркової моделі, а також критичних показників і лінії Відома в надкритичній області.*

*Завданнями роботи є:*

- кількісний опис фазового переходу першого роду в неперервній системі із взаємодією Кюрі-Вейса;
- розробка методу отримання загального функціонального представлення великої статистичної суми коміркової моделі плину з використанням різних способів розрахунку якобіана переходу від густинних до колективних змінних в залежності від форми потенціалу взаємодії;
- отримання явного вигляду великого термодинамічного потенціалу моделі плину з ґратковим аналогом потенціалу взаємодії Морзе;
- розрахунок та дослідження рівняння стану моделі в широкому діапазоні густини та температури;
- вивчення особливостей поведінки коміркової моделі плину в надкритичній області.

**Методи дослідження.** У роботі застосовуються аналітичні методи дослідження, зокрема, метод колективних змінних, метод Лапласа, наближення середнього поля, метод ренормалізаційної групи.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі побудовано ефективний метод опису фазової поведінки системи взаємодіючих частинок із використанням коміркової моделі плину. Запропонований метод дозволив провести точний розрахунок моделі із взаємодією Кюрі-Вейса. Встановлено наявність

для неї каскаду фазових переходів першого роду. Запропоновано спосіб розрахунку рівняння стану для систем із потенціалом взаємодії, що залежить від віддалі. Здійснено як спрощений опис поведінки досліджуваної системи в області температур поза критичною точкою (наближення нульової моди), так і розширений, який враховує вплив довгохвильових флуктуацій і відображає поведінку системи в безпосередньому околі критичної точки. Розширений опис дозволив встановити наявність лінії, яка є границею розділу газоподібної та рідиноподібної структур надкритичного плинку.

Можна вказати на кілька головних аспектів **практичного і наукового значення одержаних результатів**. Отримані у даній дисертаційній роботі результати мають практичне значення для подальших теоретичних досліджень. Вони дозволяють проводити розрахунок кривих співіснування для цілого ряду фізичних систем, використовуючи відомі з числових розрахунків значення параметрів потенціалів взаємодії. Результати, отримані в дисертації, які стосуються рівняння стану коміркового плинку в надкритичній області, можуть бути використані для покращення вже існуючих та розробки нових технологій у хімічній промисловості. Окремі фрагменти дисертаційної роботи можуть бути використані у лекціях з теорії конденсованих середовищ для магістрів і аспірантів.

**Особистий внесок здобувача.** Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи доктор фізико-математичних наук М. П. Козловський. У спільних публікаціях авторці дисертації належить:

- виконання розрахунку великої статистичної суми загальним [25, 26] та прямим [27, 28] способом;
- одержання рівняння стану моделі в широкому діапазоні температури вище і нижче критичної точки [26, 27] в наближенні типу середнього поля моделі  $\rho^4$ ;
- отримання кривих співіснування без використання будь-яких феноменологічних припущень [26–28];
- отримання фазової діаграми моделі, яка крім кривої співіснування, містить

лінію, що обмежує область існування рідинної фази [27];

- здійснення дослідження поведінки коміркової моделі плин у околі критичної точки з використанням методу ренормалізаційної групи [29];
- розрахунок явного вигляду термодинамічного потенціалу із врахуванням впливу флуктуацій та рівняння стану у надкритичній області, а також дослідження ізотермічної стисливості та побудова лінії Відома [29].

Обговорення та інтерпретацію отриманих результатів в публікаціях співавтори виконували разом.

**Апробація результатів дисертації.** Ключові результати досліджень доповідались на конференціях: Complex Analysis and Dynamical Systems VII (Нагарія, Ізраїль, 2015 р.), МЕСО-41 (Відень, Австрія, 2016 р.), PLMMP-2016 та PLMMP-2018 (Київ, 2016 та 2018 рр), STATPHYS-2019 (Львів, 2019 р.), XV, XVI, XVIII та XIX Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2015, 2016, 2018 та 2019 рр.), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць, з них: 5 статей у фахових наукових виданнях [25–29], 1 розділ в колективній монографії [30] та 9 тез конференцій [31–39].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, розділу з оглядом літератури та трьох розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також загальних висновків, списку використаної літератури, 7 додатків, 55 рисунків та 1 таблиці. Робота викладена на 148 сторінках (повний обсяг разом з літературою та додатками – 179 сторінок), бібліографічний список містить 138 найменування публікацій у вітчизняних та закордонних виданнях.

**У вступі** обґрунтовано актуальність дослідження, сформульовано мету роботи, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів та

наведено стислу характеристику дисертації.

У **першому розділі** проведено огляд літератури, що стосується даної роботи. Обговорено сучасний стан та методи досліджень спрямовані на опис фазової поведінки простих рідинних систем, окреслено низку вже існуючих і відомих коміркових та ґраткових моделей. Обґрунтовано доцільність використання великого канонічного розподілу для опису фазових переходів першого роду, включаючи надкритичну область, і, як наслідок, потреби нового формулювання коміркової моделі плину для опису фазової поведінки та розрахунку рівняння стану однокомпонентних систем взаємодіючих частинок.

**Другий розділ** присвячений кількісному вивченню фазових переходів першого роду у неперервній системі частинок із взаємодією Кюрі-Вейса. Здійснено математично строгий розрахунок великої статистичної суми такої системи, отримано точне рівняння стану коміркової моделі та встановлено наявність каскаду фазових переходів за температур нижче критичної  $T_c$ . Досліджено поведінку тиску як функції густини для перших трьох каскадів фазового переходу першого роду за температури нижчої, ніж критична.

Результати цього розділу опубліковано у праці [30].

У **третьому розділі** здійснено опис фазового переходу першого роду коміркової моделі плину із потенціалом взаємодії, залежним від віддалі. Запропоновано два підходи до розрахунку великої статистичної суми коміркової моделі плину у просторі колективних змінних, а також спосіб розрахунку якобіана переходу до колективних змінних, який ґрунтується на використанні нових спеціальних функцій. Отримано точне представлення великої статистичної суми цієї моделі в формалізмі колективних змінних. У наближенні нульової моди досліджено поведінку системи, використовуючи модель  $\rho^4$ , яка містить другий та четвертий степені змінної за температури вищої і нижчої, ніж критична. Отримано розв'язок рівняння на зв'язок хімічного потенціалу та густини, розраховано явну аналітичну форму рівняння стану, що справедливе для широкої області температури. Представлено криві співіснування, ізотерми тиску, побудовані на основі отриманого в дисертації рівняння стану, а також діаграму стану коміркового плину Морзе.

Результати цього розділу опубліковано у працях [25–27].

У **четвертому розділі** використано запропонований у третьому розділі метод розрахунку великої статистичної суми для одержання рівняння стану та побудови кривих співіснування коміркового плинну із параметрами потенціалу взаємодії характерними для опису взаємодії натрію та калію. Також цей розділ присвячений розвитку аналітичного методу розрахунку рівняння стану коміркової моделі плинну у надкритичній області, використовуючи множину колективних змінних та перетворення ренормалізаційної групи. Математичний опис з урахуванням негаусових коливань параметра порядку виконано в околі критичної точки на основі моделі  $\rho^4$ . Крім універсальних величин, розраховані значення критичних показників кореляційної довжини (температурний та польовий), отримано рівняння для критичної температури моделі плинну. Побудовано криву ізотермічної стисливості як функції густини. Також зображено лінію екстремумів стисливості у надкритичній області.

Результати цього розділу опубліковано у працях [28, 29].

Дисертаційна робота завершується **Висновками**, **Списком використаних джерел** та **Додатками**.

## РОЗДІЛ 1

# ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У розділі представлено огляд робіт присвячених теоретичному опису фазової поведінки рідинних систем. Особливу увагу звернено на актуальність практичного застосування та вивчення властивостей простих плинів у надкритичній області, а також методи їх досліджень. Окреслено досі не вирішені питання, що стоять перед науковцями сучасності, які працюють в цій галузі.

Поведінка багаточастинкових систем як в газовій, так і в рідинній фазах привертає увагу науковців вже близько півтора століття. Тим не менше опис фазових переходів та критичних явищ у рідинах залишається фундаментальною та актуальною областю досліджень у фізиці конденсованих середовищ [40]. Ця найбагатша ділянка фізики охоплює широкий спектр класичних і квантових систем, серед них: класичні і квантові рідини, кристали, аморфні речовини, сегнетоелектрики, надпровідники, феромагнетики, розчини, сплави тощо. Усі ці, на перший погляд, зовсім різні фізичні системи проявляють універсальність термодинамічних властивостей поблизу точок фазового переходу і критичних точок. Для багатьох з цих систем справджується гіпотеза універсальності. Її основна ідея полягає в тому, що в критичній області властивості системи залежать лише від глобальних характеристик системи, і не залежать від їх мікроскопічної природи. Так, до прикладу, для ізінгівських магнетиків і деяких рідин фізичні характеристики будуть описуватися однаковими степеневими законами (критичними показниками) в околі критичної точки [41]. У такому випадку говорять, що системи належать до одного класу універсальності. Таку поведінку пояснює поява в критичній області характерного розміру системи – радіуса кореляції флуктуацій параметра порядку,

що необмежено зростає із наближенням до критичної точки. Це явище свідчить про зростання ролі кооперативних ефектів, що зумовлені сильною кореляцією флуктуацій на великих відстанях, у той час як необмежене зростання радіуса кореляцій викликає появу сингулярних властивостей речовини поблизу її критичної точки [42].

Завдяки інтенсивним дослідженням фазових переходів і критичних явищ досягнуто чимало для розуміння їхньої природи [43–45]. Структуру речовин та її зміну під час фазових переходів досліджують в експериментах з використанням класичних методів [46] зокрема за допомогою електронної мікроскопії та дифракції рентгенівських променів [47], а також ядерним магнітним резонансом [48] та розсіянням нейтронів [49]. Останнім часом більшість теоретичних підходів до опису рідин у цій області ґрунтуються на ідеях скейлінгу, гіпотезі універсальності, методах ренормалізаційної групи. На розгляді деяких із них слід зупинитись детальніше.

### **1.1. Теоретичні підходи до опису фазових переходів і критичних явищ у рідинах**

Загальновідомо, що класичні рівняння стану не застосовні в області поблизу критичної точки рідини, де на поведінку термодинамічних властивостей сильно впливають флуктуації густини. Проте існують феноменологічні теоретичні підходи до корекції класичних кубічних рівнянь стану для врахування ефектів критичних флуктуацій. Такі підходи використовують перетворення, виведені з теорії ренормалізаційної групи критичних явищ, яка була розроблена раніше, наприклад, для звичного розкладу густини Ландау вільної енергії Гельмгольца тривимірної моделі Ізінга [1].

Ще одним варіантом феноменологічної теорії є підхід складного скейлінгу. Він є прикладом опису реальних системи за допомогою дуже спрощених теоретичних моделей без значної втрати необхідної фізичної інформації. Підхід складного скейлінгу полягає у відображенні асиметричної критичності рідини на симетрич-

ну модель Ізінга або ґраткового газу, інваріантну щодо знака параметра порядку. Встановлено [50, 51], що термодинаміку критичних явищ у рідинах, які зазвичай проявляють асиметричну поведінку фаз, можна послідовно описати, поєднуючи всі змінні фізичного поля у три теоретичні поля моделі Ізінга. Складний скейлінг застосовується для опису як однорідних [52], так і неоднорідних рідинних систем [2, 3].

Одним із методів відображення несиметричних фазових діаграм плинів на симетричну фазову діаграму моделі Ізінга є глобальний ізоморфізм [53–55]. Попри те, що він є феноменологічною теорією, як і складний скейлінг, глобальний ізоморфізм дозволяє вийти за межі симетричної моделі ґраткового газу в описі критичної поведінки фізичних систем, що належать до класу універсальності моделі Ізінга.

Одним із поширених підходів для опису плинів та термодинаміки розчинів є метод інтегральних рівнянь. Цей метод є чисельною процедурою для структурного аналізу системи на основі розрахунку парних кореляційних функцій. Одним із таких підходів є самоузгоджене наближення Орнштейна-Церніке (SCOZA) [4, 5]. Навідміну від інших наближень в теорії інтегральних рівнянь, SCOZA не є середньо-польовим і залишається точним при переході від умов рідкого стану до критичних умов. Попри те, що результати (зокрема критичні показники) для ґраткової моделі чи моделі Ізінга із взаємодією найближчих сусідів, отримані у цьому підході, добре узгоджуються із точними оціночними значеннями для цих систем, результати для неперервних систем не настільки хороші. Дотепер проводяться активні дослідження в цьому напрямку.

Прикладом методу, що базується на застосуванні розкладів теорії збурень є ієрархічна базисна теорія (hierarchical reference theory) [6, 7]. Цей підхід розвивався саме з метою належного опису фазових переходів першого та другого роду в теорії рідкого стану, який вимагає ретельного врахування довгохвильових флуктуацій. Серед особливостей, що притаманні всім непертурбативним наближенням рівняння ієрархічної базисної теорії, можна згадати правильну скейлінгову форму термодинаміки та кореляцій в критичній області, прогнозування некласичних

критичних показників і точну реалізацію конструкції Максвелла для фазових переходів першого роду, які показують, що включення довгохвильових флуктуацій породжує області співіснування при постійному тиску і хімічному потенціалі. Одним із недоліків цього методу є нездатність розрізняти криву співіснування та спінодаль.

Слід зауважити, що ієрархічну базисну теорію отримано як сингулярну границю регулярних гладких відсікань рівнянь підходу непертурбативної ренормалізаційної групи [8]. Останній є реалізацією методу ефективної середньої дії для простих класичних рідин, який здійснюється або в рамках статистичної польової теорії рідин, або у звичайному формалізмі великого канонічного ансамблю класичної статистичної механіки. Одним із вагомих отриманих результатів є незникаюча стисливість вздовж кривої співіснування.

Методи, що базуються на дослідженні поведінки віріального рівняння стану [9, 56] займають стійку позицію в статистичній термодинаміці рідини. З одного боку, це інженерне рівняння стану, що забезпечує вигляд тиску як простої функції густини і температури. З іншого боку, це молекулярна модель, яка забезпечує чітку характеристику рідини явно з точки зору її молекулярних взаємодій. Ідея побудови такого рівняння стану полягає у груповому нескінченному розкладі за густиною чи об'ємом, причому кожен наступний член ряду фігурує із певним коефіцієнтом. Завдання отримання явного розв'язку цього рівняння полягає у послідовному розрахунку віріальних коефіцієнтів, а також забезпеченні умов для збіжності ряду. Віріальне рівняння стану описує поведінку в термодинамічній границі і може фіксувати фізику, що відповідає термодинамічним особливостям. Проте через свою середньо-польову природу цей метод зазнає невдачі в критичній області, а також у разі отримання кривої співіснування.

Як показують результати численних досліджень, на даний час створено багато ефективних підходів до вирішення питання теоретичного опису природи фазових переходів та критичних явищ у рідинних системах на макроскопічному рівні, проте розвиток подібних досліджень на рівні мікроскопії залишається актуальним. Особливої ваги набуває останній напрямок адже в рамках велико-

го канонічного ансамблю можна адекватно відобразити реальні системи атомів і молекул завдяки наявності хімічного потенціалу. Саме цей термодинамічний параметр відповідає за обмін складовими частинками в різних областях системи та з навколишнім середовищем, а також кількісно характеризує прагнення термодинамічної системи до встановлення рівноваги за складом.

Ефективним у цьому напрямку є **метод колективних змінних**. Цей метод був спочатку запропонований Д.Н. Зубарьовим та Н.Н. Боголюбовим [57] для обчислення конфігураційних інтегралів системи заряджених класичних частинок, пошуку хвильових функцій нижнього стану системи взаємодіючих бозонів і їх функції розподілу за нульової температури, проведення дослідження системи заряджених ферміонів. Через деякий час методу колективних змінних знайшли застосування у різноманітних ділянках теоретичної фізики [58]. У напрямку квантової механіки метод активно розвивали для побудови теорії рідкого гелію, зокрема для точного розрахунку далекосяжних кореляцій, які добре описують слабо неідеальний Бозе-газ [59], для розрахунку спектру елементарних збуджень [60], для розрахунку повної матриці густини та термодинамічних функцій багатобозонної системи і загалом побудови самоузгодженої теорії рідкого  $^4\text{He}$  [61]. Одним із найуспішніших напрямків застосування методу колективних змінних є цілісний теоретичний опис фазового переходу другого роду в тривимірній моделі Ізінга [62], а згодом і фазових переходів та критичної поведінки тривимірних магнетиків за наявності поля [63, 64]. Вагомі результати було отримано в напрямку дослідження ферроелектричних фазових переходів у кластерних системах [65, 66], розраховано вільну енергію ферроелектричних кластерів із диполь-дипольною міжчастинковою взаємодією у критичній області та критичні показники кореляційної довжини і теплоємності [67]. Запропонований І.Р. Юхновським метод зміщень і колективних змінних дозволив отримати ряд нових результатів в теорії металів [68–70]. Використання у цьому методі базисного підходу дозволило дослідити енергетичні, структурні та діелектричні характеристики моделі нерелятивістської електронної рідини в різних областях неідеальності [71].

Окремої уваги заслуговує застосування методу колективних змінних до опи-

су властивостей та фазової поведінки іонних рідин у різних середовищах. З одного боку, результати стосуються відносно простих об'єктів, як от у випадку дослідження критичної поведінки обмеженої моделі іонної рідини із взаємодією Кулона [72] чи одержання фазової діаграми та правильної тенденції обох критичних параметрів простої зарядово-асиметричної моделі іонної рідини [73]. З іншого — доволі складних моделей, зокрема розмірно-асиметричної моделі іонної рідини, обмеженої у неупорядкованій матриці [74], для якої було досліджено залежність фазової поведінки від розміру та зарядової асиметрії іонів та характеристик матриці, таких як геометрія пористості і діаметр твердих перешкод.

Метод колективних змінних був розвинутий І.Р. Юхновським [10, 75, 76] для проведення повного інтегрування великої статистичної суми системи взаємодіючих частинок у фазовому просторі колективних змінних для дослідження її поведінки в критичній області, одержання параметрів критичної точки, що добре узгоджуються із результатами експериментів для низки інертних газів. Також в рамках методу колективних змінних було проведено розрахунок великої статистичної суми багатокomпонентної системи [77], а через кілька років здійснено дослідження фазової поведінки та критичних властивостей симетричної двокомпонентної рідинної суміші [78, 79].

Дослідження простих рідин часто проводиться з використанням концепції системи відліку, яку зазвичай обирають у формі системи потенціалу взаємодії твердих кульок. Повний потенціал взаємодії системи зазвичай використовують у формі функції, для якої немає Фур'є-образу. Зокрема, потенціал твердих кульок є такою функцією так само, як широко застосовний потенціал Ленарда-Джонса чи його узагальнення — потенціал Мі [80]. Проте в літературі можна знайти також і результати для систем багатьох частинок, взаємодію яких описано менш поширеними парними потенціалами, які володіють перетворенням Фур'є. Одним із таких прикладів є плин Морзе, який до цього часу вже досліджувався у підході інтегральних рівнянь [81], методами комп'ютерних симуляцій молекулярної динаміки [82] та Монте Карло з використанням способу  $NpT$  плюс тестової частинки [83], і методу матриці переходу у великому канонічному ансамблі [84]. Викор-

ристання таких потенціалів може бути достатньою для окремих цілей, наприклад, для опису співіснування рідини і пари у рідких металах [81, 84].

## 1.2. Коміркові моделі у статистичній теорії рідинних систем

Завдання точного теоретичного опису властивостей реальних речовин є надзвичайно складним, відтак виникає необхідність застосування певних ідеалізацій для ефективної імітації поведінки справжніх багаточастинкових систем. Зараз більшість науковців у галузі статистичної механіки вважають формулювання термодинамічних ансамблів, які Дж. У. Гіббс [85] здійснив ще на самому початку ХХ-го століття, чи не найкращою відправною точкою досліджень. Термодинамічним ансамблем є набір всеможливих станів даної системи в рівноважному стані, що відповідають певним критеріям. За цими критеріями ансамблі поділяють, зокрема, на мікроканонічний, канонічний та великий канонічний. Мікроканонічний ансамбль є дуже грубим наближенням реальної системи, адже складається із фіксованого числа частинок (молекул) у фіксованому об'ємі із фіксованою сумарною енергією. Набір великої кількості мікроканонічних ансамблів, які можуть обмінюватись енергією, формують канонічний ансамбль. У цьому ансамблі енергія кожного мікроканонічного ансамблю коливається поблизу середнього значення, яке є функцією фіксованого числа частинок. У свою чергу набір канонічних ансамблів, які можуть обмінюватись і енергією, і частинками формують великий канонічний ансамбль. Число частинок кожного великого канонічного ансамблю коливається поблизу середнього значення, яке є функцією хімічного потенціалу. Це означає, що фіксоване число частинок зникає як таке із набору незалежних змінних, а процес обміну частинками регулює хімічний потенціал. Саме формалізм двох останніх ансамблів найчастіше використовується як базовий в теоретичних дослідженнях.

Окрім ідеалізації у формі термодинамічних ансамблів, які накладають загальні правила поведінки складових системи, побудова теоретичних підходів пе-

редбачає використання певних моделей для відтворення особливостей конкретних реальних об'єктів (речовин). Найпростішими моделями плинну вважаються моделі типу ґраткового газу, які є своєрідною проекцією моделі Ізінга на випадок рідинної чи газової системи. У моделі ґраткового газу вважається, що кожен вузол ґратки може містити одну частинку системи або бути порожнім.

Цікавим способом модифікації моделі ґраткового газу є так звані *коміркові ґраткові моделі* [11, 12], які активно застосовувалися в 40-ві - 70-ті роки минулого століття для вивчення фазових переходів першого роду в рамках *канонічного ансамблю*, де число частинок використовується в якості незалежної змінної.

Однією із перших реалізацій коміркової моделі рідини є модель, запропонована наприкінці 1930-х років Ленард-Джонсом та Девонширом [86]. У своїй роботі автори провели аналогію між структурою твердого тіла і рідини, чи газу з високою густиною, припустивши, що об'єм системи розділено на ґратку із сферичних комірок, які щільно прилягають одна до одної. Кожна комірка такої моделі містить по одній частинці (молекулі), які мають фіксоване положення. Вважалось, що у такій системі молекули взаємодіють лише з найближчими сусідами, і таких сусідів у кожній молекулі дванадцять. Тоді ж автори моделювали взаємодію між частинками, використовуючи потенціал взаємодії, який складався з відштовхувальної і притягальної частини, і вже довгі роки добре відомий науковій спільноті як потенціал Ленард-Джонса. Для такої системи Ленард-Джонс та Девоншир сподівались отримати фазовий перехід газ-рідина, проте виявилось, що їхня коміркова модель не здатна описати рідину, натомість радше годиться для опису твердої фази.

Наступна модифікація вище описаної моделі Ленард-Джонса та Девоншира пов'язана із поняттям “спільна ентропія” (communal entropy) [11, 87]. Припущення про те, що молекули в речовині жорстко зафіксовані у вузлах ґратки і справді більш притаманне твердим тілам, аніж рідинам чи, тим більше, газам. Тому для опису рідинної і газової фази природно додати в модель можливість довільного розташування частинок і обміну позицій в комірках між ними. Цей процес зумовлює виникнення спільної ентропії, яка входить у статистичну суму додатковим

множником  $e^N$  [88] (де  $N$  — число частинок системи). Крім того, розглядалась можливість перебування в комірці більше однієї частинки, зокрема двох чи трьох. Як виявилось [87], спільна ентропія не проявляється доти, поки об'єм системи не перевищить в п'ять разів об'єм щільної упаковки в твердій фазі системи. Це говорить про те, що спільна ентропія практично нульова в твердому та рідинному станах, але в газоподібному стані зумовлені нею додаткові члени вільної енергії можуть мати помітний вплив на результати для критичних констант та тиску.

Ще однією реалізацією коміркової моделі була ґраткова модель, запропонована Ейрінгом [89]. Суть її полягала у тому, що об'єм системи розбивався на ґратку, кожен вузол якої мав фіксований об'єм і міг містити частинку або ж дірку (бути порожнім). Тобто у цій моделі кількість вузлів ґратки могла значно перевищувати кількість частинок в системі. Між частинками і дірками встановлювались певні правила взаємодії, крім того вважалось, що частинки можуть мігрувати з дірки на дірку. До початку 50-х років активне використання подібних моделей дало можливість добитись дуже добрих результатів для газової фази [90], проте не покращило ситуацію з описом властивостей рідини.

Розрахунок рівняння стану коміркових моделей, описаних вище безпосередньо пов'язаний із розрахунком “вільного об'єму” Вільним об'ємом вважається об'єм системи, в якому частинка може рухатися без перешкод [11, 91]. До прикладу, якщо вважати, що в одній комірці моделі може перебувати лише одна частинка (як в моделі Ленард-Джонса-Девоншира), то вільним об'єм слід шукати як конфігураційний інтеграл однієї молекули в межах об'єму комірки. Так як кількість можливих способів розподілу частинок в комірках є зліченною, то виявляється набагато простіше розрахувати імовірність усіх певних конфігурацій комірок і звідти розрахувати статистичну суму, аніж брати конфігураційний інтеграл за множиною неперервних значень просторових координат. Вважається, що основною метою коміркових теорій рідини є розрахунок вільного об'єму. Його залежність від температури і тиску дає рівняння стану плину.

Підсумовуючи вище сказане, використання коміркових моделей у формалізмі канонічного ансамблю вимушувало потребу врахування спільної ентропії,

вільного об'єму, застосування діркової теорії тощо. Було запропоновано декілька способів для розрахунку рівняння стану таких моделей, які суттєво залежали від кількості частинок в системі, кількості комірок, на які розділявся об'єм системи, співвідношення між кількістю комірок і кількістю частинок, а також кількість частинок в комірці. Це дозволило досягти прогресу в описі фазової поведінки простих систем, однак такі підходи передбачають використання певних феноменологічних формулювань чи припущень. Проблеми, що виникають при створенні загального теоретичного методу розрахунку, який працює не лише для малих (газових), але й для великих (рідинних) густин призвело до відмови від використання коміркових моделей в теорії рідин на довгі роки.

Новий етап розвитку коміркових моделей завдячує використанню великого канонічного розподілу. Такий підхід якісно змінює саме формулювання коміркової моделі, адже в ньому зникає потреба постулювання кількості частинок в системі та використання цього для побудови теорії. У цьому напрямку слід відзначити використання моделі коміркового газу [13–15], для якої було встановлено, що термодинамічні та кореляційні функції, а також вільна енергія такої моделі є близькими до відповідних величин неперервних систем, коли спрямувати розмір комірки до нуля. По суті модель коміркового газу є неперервним аналогом ґраткового газу. Натомість модель коміркового плинну, що запропонована і означена у розділі 2 дисертаційної роботи, є певним узагальненням коміркового газу, оскільки не має обмежень на кількість частинок в комірці. Можливість обміну частинками системи з термостатом дозволила розвинути загальний метод опису фазової поведінки простих взаємодіючих систем у формалізмі колективних змінних з допомогою нового способу означення системи відліку, яка необхідна для розрахунку явного вигляду якобіана переходу від густинних до колективних змінних.

### 1.3. Надкритичні плинн та їх технологічне застосування

Одним із досліджень, представлених у дисертаційній роботі є теоретичний опис критичної поведінки коміркової моделі плинну в надкритичній області.

У 2017 році науковці відзначали 195-ту річницю відкриття критичної точки [92, 93], а отже, і надкритичної області. З того часу вчені та інженери вивчали її як експериментально, так і теоретично, значно збільшуючи знання наукової спільноти про критичну область, а також поведінку надкритичних плиннів (НКП), їхнього практичного застосування.

Плин стає надкритичним, коли його температура і тиск є вищими, ніж відповідні критичні значення цих величин. Область, що представляє інтерес для більшості сфер використання НКП, знаходиться в діапазоні дещо вище критичної точки (зазвичай,  $1 < T/T_c < 1.1$  та  $1 < P/P_c < 2$  [94]). У цих умовах плин існує як єдина фаза із властивостями як рідин, так і газів. Його густина є достатньо велика, щоб мати здатність до розчинення, тоді як дифузійність розчинених речовин є вищою, ніж у рідинах, а в'язкість — нижчою, полегшуючи транспорт маси. Здатність до стисливості плинну в надкритичних умовах означає, що інтенсивність розчинення може налаштовуватись шляхом зручної зміни густини через невеликі зміни тиску. Деякі інші властивості, такі як похідні другого порядку, виявляють сингулярну поведінку при наближенні до критичної точки.

Хоча з терміну “надкритичний” випливає, що тиск і температура є вищими, ніж їх критичні значення, однак загалом будь-яку рідину, яка знаходиться за температури, що перевищує її критичну температуру за тиску нижчого, ніж критичний ( $P < P_c$ ), також можна вважати НКП. Рідини в цій області поділяють деякі цікаві властивості НКП як розчинників [95]. Технологічний інтерес до НКП залежить від їхньої розчинної сили, порівняної чи навіть такої, що перевершує традиційні органічні розчинники, у той час як НКП є більш екологічними. Крім того, робота у надкритичній області дозволяє контролювати показники в хімічних реакціях і в обробці матеріалів. Цього важко досягти за допомогою

звичайних розчинників [96]. Більшість промислових застосувань НКП пов'язані з надкритичною водою (SCW) або надкритичним діоксидом вуглецю ( $\text{scCO}_2$ ). Вода та діоксид вуглецю є екологічно чистими, нетоксичними та негорючими рідинами, які є найбільш поширеними та недорогими розчинниками на Землі. У промислових процесах  $\text{scCO}_2$  має ряд переваг у порівнянні з традиційними розчинниками. На додаток до вже згаданих властивостей його можна легко переробляти, не залишаючи відходів після обробки. Низька критична температура ( $31\text{ }^\circ\text{C}$ ) дозволяє здійснювати обережну обробку, тоді як нульовий поверхневий натяг в критичній області і здатність до дифузії дозволяють здійснювати виключно ефективне проникнення. Ці властивості призвели до використання  $\text{scCO}_2$  як альтернативи деяких традиційних розчинників, які є токсичними або тепер визнані шкідливими для навколишнього середовища. Опис деяких сучасних промислових застосувань  $\text{scCO}_2$ , зокрема екстракції твердих речовин та рідин з використанням густих газів, технологій для обробки полімерів за високих тисків, надкритичного сушіння та очищення, а також застосування  $\text{scCO}_2$  в енергетиці, можна знайти в недавньому огляді Кнез та ін. [97].

Надкритична вода є також екологічно чистим розчинником, альтернативним органічним розчинникам, з широким спектром застосувань в процесах, так званої, зеленої хімії (див., наприклад, [97–102]). Діелектричні властивості SCW можна різко змінювати в надкритичній області незначним регулюванням температури або тиску. Це дозволяє розчинення декількох типів полярних або неполярних розчинів у SCW, які нерозчинні у рідкій воді. Як і будь-який інший надкритичний плин, SCW має низьку в'язкість, високу дифузійність і нульовий поверхневий натяг поблизу критичної точки. На додаток до вже згаданих застосувань, поєднання цих властивостей нещодавно сприяла використанню SCW у нових сферах, таких як обробка небезпечних відходів [103] і виробництво водню з вологої біомаси [104].

Захоплююча поведінка плинів у критичній області та їх потенціал застосування в різних сферах спонукали дослідників шукати явний опис термодинамічної поведінки чистих плинів та їх сумішів. Деякі дослідження фокусуються на фундаментальному розумінні сингулярної поведінки рідин в цій області, інші шукають

практичний спосіб поліпшення опису властивостей в цій області з інженерною метою. Фактично, знання теплофізичних властивостей плинів, що використовуються як НКП, як-от густина, тиск пари, розчинність компонентів, міжфазні властивості, в'язкість, теплоємність тощо, є ключовим елементом як теоретичної, так і експериментальної роботи для здійснення характеристики перед остаточною розробкою технологій їх застосування. Ці властивості можна точно передбачити за допомогою декількох рівнянь стану для рідин, далеких від критичної області, як це зазвичай робиться в комп'ютерних симуляціях. На жаль, складність та відсутність даних експериментів зумовлюють те, що поведінка  $scCO_2$  та  $SCW$  не добре описуються класичними методами, які не працюють в околі критичної точки, через середньопольове формулювання. Тому молекулярні (molecular-based) рівняння стану стають відмінними інструментами для вивчення поведінки цих сполук, забезпечуючи надійну координацію для опису НКП. Крім того, молекулярні симуляції можуть також надати деталі щодо структурних властивостей розчиненої речовини/розчинника, транспортних властивостей і додаткової молекулярної інформації, доповнюючи інформацію, надану теоретичними методами, допомагаючи в раціональному проектуванні процесів і створенні продуктів.

#### 1.4. Сучасні теоретичні підходи до опису надкритичних плинів

Густина пари і рідини, які перебувають у стані рівноваги, чітко помітна нижче критичної точки. Однак із наближенням до критичної точки знизу ( $T \rightarrow T_c^-$ ), розмір газової та рідинної областей починають флуктувати в масштабах все більшої довжини. НКП близько критичної точки — це неоднорідне середовище з областями високої та низької густини, що простягаються на відстані порядку кореляційної довжини і менше.

Встановлено, що в критичній області флуктуації густини і концентрації, викликані далекосяжними кореляціями між усіма молекулами, призводять до особливостей властивостей чистих сполук (і сумішей) в критичній точці. Значен-

ня деяких властивостей, таких як швидкість звуку, ізохорна теплоємність, ізотермічна стисливість тощо, змінюється дуже швидко з невеликою зміною тиску або температури, при цьому ізотермічна стисливість в критичній точці розбігається. Наявність точних інструментів моделювання для опису цієї поведінки має першорядне значення для оптимального проектування надкритичних процесів, а також для вивчення нових потенційних застосувань НКП.

Класичні рівняння стану представлені статистично-механічними теоріями, як-от флуктуаційна теорія сполук [23] та метод інтегральних рівнянь, який складається з однорідного рівняння Орнштейна-Церніке [40, 105] і наближень, зокрема наближенням Перкуса-Євіка [21] та гіперланцюгового наближення (hypernetted chain closure) [22]. Усі вони досить добре описують термодинамічні властивості плинів далеко від критичної точки, однак вони не в змозі захопити поведінку систем у критичній області через їх класичне середньопольове формулювання, яке не в змозі врахувати локальні флуктуації густини. Тільки теорії, які явно враховують ці флуктуації, нададуть правильний опис поведінки рідин в критичній області [106].

Актуальність теми даної дисертаційної роботи визначає потреба розвитку загального теоретичного підходу до опису фазової поведінки систем взаємодіючих частинок та побудови відповідного рівняння стану в широкому діапазоні густини і температури, що включає критичну область.

## РОЗДІЛ 2

# ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД У НЕПЕРЕРВНІЙ СИСТЕМІ ІЗ ВЗАЄМОДІЄЮ КЮРІ-ВЕЙСА: КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

У розділі кількісно вивчено фазові переходи першого роду у неперервній системі частинок із взаємодією Кюрі-Вейса. Результати досліджень представлені в роботі [30].

Строга теорія фазових переходів у неперервних частинкових системах має набагато скромніший перелік результатів, ніж використання ґраткових теорій. За таких обставин достатньо природним є використання тут середньо-польових моделей. У роботі [107] представлено математичну реалізацію підходу середнього поля, використовуючи нескінченосязне притягання типу Каца у поєднанні із парним відштовхуванням. За допомогою строгих верхніх і нижніх границь, отриманих у цій роботі для канонічної функції розподілу, автори вивели рівняння стану, що вказує на імовірність фазового переходу першого роду. Пізніше цей результат було використано у роботі [108], див. також [109], щоб вийти за межі середнього поля. Інший середньо-польовий підхід базується на використанні взаємодій Кюрі-Вейса та супутніх методах розрахунку асимптотик інтегралів. Нещодавно його перетворили на математичну теорію в рамках якої термодинамічні фази побудовано як міри імовірності на відповідному фазовому просторі, див. [110]. У такому контексті, у статті [110] було запропоновано просту модель типу Кюрі-Вейса неперервної частинкової системи, для якої у роботі [111] було доведено, що кілька термодинамічних фаз можуть існувати при одних і тих самих значеннях температури та хімічного потенціалу. Розділ висвітлює аналітичне і детальне кількісне

дослідження цієї моделі.

## 2.1. Коміркова модель плинну із потенціалом середнього поля. Велика статистична сума

Об'єктом цього дослідження є система частинок із взаємодією Кюрі-Вейса в деякому тривимірному об'ємі  $V$ . Модель визначається поділом цього об'єму на однакові кубічні комірки  $\Delta_l = (-c/2, c/2]^3 \subset \mathbb{R}^3$  об'ємом  $v = c^3$ , де  $c$  – ребро комірки. Отже,  $V$  є сукупністю  $N_v$  нез'єднаних комірок  $\Delta_l$ :

$$V = \bigcup_{l=1}^{N_v} \Delta_l.$$

Як звично для теорій Кюрі-Вейса [110], форма енергії взаємодії системи частинок, поміщених у об'єм  $V$ , залежить від  $V$ . У комірковій моделі плинну, енергія конфігурації  $N$  частинок  $\eta = \{x_1, \dots, x_N\}$ , де  $x_i = (x_i^{(1)}, x_i^{(2)}, x_i^{(3)})$  – координата  $i$ -тої частинки, в об'ємі  $V$  має вигляд

$$W_{N_v}(\eta) = \frac{1}{2} \sum_{x, y \in \eta} \Phi_{N_v}(x, y),$$

а загальний вираз ВСС досліджуваної системи є таким

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int_V (dx)^N \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{x, y \in \eta} \Phi_{N_v}(x, y) \right). \quad (2.1)$$

Тут  $N$  – число частинок,  $z = \exp(\beta\mu)$  – активність,  $\mu$  – хімічний потенціал,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обернена температура ( $k_B$  – стала Больцмана), інтегрування за координатами частинок позначено як  $\int_V (dx)^N = \int_V dx_1 \dots \int_V dx_N$ . Потенціал взаємодії

$$\Phi_{N_v}(x, y) = -J_1/N + J_2 \sum_{l=1}^{N_v} I_{\Delta_l}(x) I_{\Delta_l}(y). \quad (2.2)$$

Тут  $I_{\Delta_l}$  є індикатором комірки  $\Delta_l$ , а саме,  $I_{\Delta_l}(x) = 1$ , якщо  $x \in \Delta_l$ , а інакше  $I_{\Delta_l}(x) = 0$ . Для зручності, у  $W_{N_v}$ , поданій вище, враховано член самовзаємодії  $\Phi_{N_v}(x, x)$ , який не впливає на фізику моделі. Величини  $W_{N_v}$  та  $\Phi_{N_v}$  залежать

лише від числа комірок  $N_v$  у  $V$ , а не від їхньої певної локації. У недавній статті [111] було показано, що енергію взаємодії багаточастинкової системи з потенціалом (2.2) можна точно записати у вигляді енергії взаємодії коміркової моделі

$$\sum_{x,y \in \eta} \Phi_{N_v}(x, y) = \sum_{\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2 \in \Lambda} \Phi_{l_{12}} \rho_{\mathbf{l}_1}(\eta) \rho_{\mathbf{l}_2}(\eta), \quad (2.3)$$

де  $l_{12} = |\mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2|$  — це різниця двох коміркових векторів. Кожен  $\mathbf{l}_i$  приймає значення з множини  $\Lambda$ , означеної як

$$\Lambda = \left\{ \mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3) \mid l_i = cm_i; m_i = 1, 2, \dots, N_a; i = 1, 2, 3; N_v = N_a^3 \right\},$$

де  $N_a$  — число комірок вздовж кожної з осей. Число заповнення комірки  $\rho_{\mathbf{l}}(\eta)$  виражається через характеристичні функції  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x)$

$$\rho_{\mathbf{l}}(\eta) = \sum_{x \in \eta} I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x). \quad (2.4)$$

Очевидно, що

$$\sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \rho_{\mathbf{l}}(\eta) = N. \quad (2.5)$$

Для коміркового потенціалу  $\Phi_{l_{12}}$  маємо

$$\Phi_{l_{12}} = \begin{cases} -J_1/N_a, & x \in \Delta_{l_1}, \quad y \in \Delta_{l_2}, \quad \mathbf{l}_1 \neq \mathbf{l}_2; \\ J_2 \delta_{\mathbf{l}_1 \mathbf{l}_2}, & x, y \in \Delta_{l_1}, \quad \mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_2. \end{cases} \quad (2.6)$$

Перший член у  $\Phi_{l_{12}}$  із  $J_1 > 0$  описує притягання. У підході Кюрі-Вейса, він приймається однаковим для всіх частинок. Другий член із  $J_2 > 0$  описує відштовхування між двома частинками, що містяться у одній і тій самій комірці. Тобто, у комірковій моделі плин у кожні дві частинки в  $V$  притягають одна одну незалежно від їхнього розташування, і відштовхують, лише тоді, коли вони знаходяться у одній і тій же комірці. Величини  $J_1$  та  $J_2$  у (2.6) вважаються такими, що задовольняють наступну умову

$$J_2 > J_1. \quad (2.7)$$

Як було показано в [111] саме вона забезпечує стійкість системи (див. [112]).

Приймаючи до уваги (2.6), вираз (2.3) записується у вигляді

$$-\frac{\beta}{2} \sum_{x,y \in \eta} \Psi_{N_v}(x, y) = \frac{\beta J_1}{2N_a} \left( \sum_{l \in \Lambda} \rho_l(\eta) \right)^2 - \frac{\beta J_2}{2} \sum_{l \in \Lambda} \rho_l^2(\eta). \quad (2.8)$$

Для оптимізації термодинамічних змінних введено позначення

$$p = \beta J_1, \quad a = J_2/J_1. \quad (2.9)$$

і безрозмірний хімічний потенціал  $\mu = \beta \times (\text{хімічний потенціал})$ . Тоді  $(p, \mu)$  вважатиметься базовим набором термодинамічних змінних, в той час як  $a$  та  $v$  є параметрами моделі. Величина  $p$  може бути зображена у вигляді

$$p = \beta_c J_1 / (1 + \tau), \quad (2.10)$$

де

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.11)$$

є відносною безрозмірною температурою,  $T_c$  – деяка фіксована температура, а  $\beta_c = (k_B T_c)^{-1}$ . Для останнього доданку (2.8) слід виконати перетворення Стратоновича-Хаббарда

$$\exp \left[ -\frac{ap}{2} \sum_{l \in \Lambda} \rho_l^2(\eta) \right] = (2\pi ap)^{-N_v/2} \int (d\varphi_l)^{N_v} \exp \left( -\frac{1}{2ap} \sum_{l \in \Lambda} \varphi_l^2 + i \sum_{l \in \Lambda} \varphi_l \rho_l(\eta) \right). \quad (2.12)$$

Подальший розрахунок виразу (2.1) здійснюється з використанням множини колективних змінних  $\rho_l$ , яка визначається тотожністю

$$1 = \int (d\rho_l)^{N_v} \prod_{l \in \Lambda} \delta(\rho_l - \rho_l(\eta)) = \int (d\rho_l)^{N_v} \int (d\nu_l)^{N_v} \exp \left( 2\pi i \sum_{l \in \Lambda} \nu_l (\rho_l - \rho_l(\eta)) \right). \quad (2.13)$$

Скориставшись із рівності (2.5), маємо

$$z^N = e^{\beta \mu N} = e^{\beta \mu \sum_{l \in \Lambda} \rho_l(\eta)}. \quad (2.14)$$

Велика статистична сума (2.1) записується в представленні колективних змінних  $\rho_l$  у вигляді:

$$\Xi = (2\pi ap)^{-N_v/2} \int (d\rho_l)^{N_v} e^{\frac{p}{2N_v} (\sum_{l \in \Lambda} \rho_l)^2} \int (d\nu_l)^{N_v} e^{2\pi i \sum_{l \in \Lambda} \nu_l \rho_l}$$

$$\times \int (d\varphi_1)^{N_v} e^{-\frac{1}{2ap} \sum_{l \in \Lambda} \varphi_1^2} e^{\beta \mu \sum_{l \in \Lambda} \rho_1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_V (dx)^N e^{-2\pi i \sum_{l \in \Lambda} \bar{\nu}_1 \rho_1(\eta)}. \quad (2.15)$$

Записуючи (2.15), використано рівність (2.14), причому замість чисел заповнення  $\rho_1(\eta)$  з'явилися колективні змінні  $\rho_1$ , внаслідок виконання (2.13). Така ж заміна здійснена для всіх решти  $\rho_1(\eta)$  за винятком останньої експоненти в (2.15), де використано позначення:

$$\bar{\nu}_1 = \nu_1 - \varphi_1/2\pi. \quad (2.16)$$

Інтегрування за координатами частинок  $dx_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) виконується з використанням наступних міркувань [111]. Розглянемо інтегрування за  $dx_1$ . Частинка із координатою  $x_1$  потрапляє лише в одну з комірок, наприклад в  $\Delta_l$ , і не потрапляє в жодну іншу комірку  $\Delta_{l'} \neq \Delta_l$ . Тому

$$I_1 = \int_V dx_1 \exp \left[ -2\pi i \bar{\nu}_1 \sum_{x_1 \in \eta} I_{\Delta_l}(x_1) \right] = \int_v dx_1 e^{-2\pi i \bar{\nu}_1} = v e^{-2\pi i \bar{\nu}_1}. \quad (2.17)$$

Інтегрування за  $dx_2, \dots, dx_N$  дає аналогічний результат. Отже (2.15) може бути записано у вигляді

$$\Xi = (2\pi ap)^{-N_v/2} \int (d\rho_1)^{N_v} \exp \left[ \frac{p}{2N_v} \left( \sum_{l \in \Lambda} \rho_1 \right)^2 \right] \prod_{l \in \Lambda} G_l(\rho_1), \quad (2.18)$$

де

$$G_l(\rho_1) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 e^{2\pi i \nu_1 \rho_1 + \beta \mu \rho_1} \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_1 e^{-\varphi_1^2/2ap} \exp[v e^{-2\pi i \bar{\nu}_1}]. \quad (2.19)$$

Для розрахунку інтеграла за змінними  $\varphi_1$  використовується представлення

$$\exp[v e^{-2\pi i \bar{\nu}_1}] = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-2\pi i \nu_1 m} e^{i \varphi_1 m}. \quad (2.20)$$

Легко бачити, що

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 e^{2\pi i \nu_1 (\rho_1 - m)} = \delta(\rho_1 - m), \quad (2.21)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_1 \exp \left[ -\frac{1}{2ap} \varphi_1^2 + i \varphi_1 m \right] = \sqrt{2\pi ap} e^{-\frac{1}{2} a p m^2}.$$

Множник  $\sqrt{2\pi ap}$  скорочується із відповідним йому множителем із (2.18) і отримується явний вираз для великої статистичної суми коміркової моделі плинну з потенціалом (2.6)

$$\Xi = \int (d\rho_1)^{N_v} \exp \left[ \frac{p}{2N_v} \left( \sum_{1 \in \Lambda} \rho_1 \right)^2 \right] e^{\beta\mu \sum_{1 \in \Lambda} \rho_1} \prod_{1 \in \Lambda} J(\rho_1), \quad (2.22)$$

де

$$J(\rho_1) = \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(v)^m}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} \delta(\rho_1 - m) \right]. \quad (2.23)$$

Якщо зобразити множник із притяганням у вигляді

$$\exp \left[ \frac{p}{2N_v} \left( \sum_{1 \in \Lambda} \rho_1 \right)^2 \right] = g \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left( -N_v \frac{y^2}{2p} + (y + \beta\mu) \sum_{1 \in \Lambda} \rho_1 \right), \quad (2.24)$$

де

$$g = \left( \frac{N_v}{2\pi p} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.25)$$

то виконані вище перетворення дозволяють отримати вираз для великої статистичної суми (2.22) у формі однократного інтеграла

$$\Xi = g \int_{-\infty}^{\infty} \exp [N_v E_0(y, p, \mu)] dy, \quad (2.26)$$

де

$$E_0(y, p, \mu) = -\frac{y^2}{2p} + \ln K_0(y, p, \mu). \quad (2.27)$$

Легко бачити, що  $E_0$  є нескінченно диференційована функція усіх її аргументів, а

$$K_0(y, p, \mu) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} \exp \left[ -\frac{ap}{2}m^2 + (y + \beta\mu)m \right]. \quad (2.28)$$

Маючи явний вираз великої статистичної суми, можна записати рівняння стану коміркової моделі, наприклад, в змінних  $(p, \mu)$

$$P(p, \mu) = \frac{1}{V} \ln \Xi(p, \mu). \quad (2.29)$$

Зауважимо, що змінна  $p$ , обернено пропорційна до температури.

Легко бачити, що вираз для ВСС (2.26) є збіжним для всіх  $a > 1$ . Для цього слід використати тотожність

$$\exp\left(-\frac{ap}{2}m^2 + (y + \beta\mu)m\right) = e^{(y+\beta\mu)^2/2ap} \exp\left(-\left[\frac{y + \beta\mu}{\sqrt{2ap}} - \sqrt{\frac{ap}{2}}m\right]^2\right). \quad (2.30)$$

Тоді

$$\Xi = g \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left[N_v \left(\frac{(y + \beta\mu)^2}{2ap} - \frac{y^2}{2p} + \ln L_0(y, p, \mu)\right)\right]. \quad (2.31)$$

Тут

$$L_0(y, p, \mu) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} \exp\left[-\left(\frac{y + \beta\mu}{\sqrt{2ap}} - \sqrt{\frac{ap}{2}}m\right)^2\right]. \quad (2.32)$$

Вираз (2.31) може бути зображений як

$$\Xi = g \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp[N_v E_0^s(y, p, \mu)], \quad (2.33)$$

де

$$E_0^s(y, p, \mu) = -\frac{\epsilon}{2}y^2 + y\beta\mu/ap + \frac{\beta^2\mu^2}{2ap} + \ln L_0(y, p, \mu), \quad (2.34)$$

причому

$$\epsilon = (a - 1)/(ap). \quad (2.35)$$

Очевидно, що умова

$$\frac{J_2}{J_1} > 1 \quad (2.36)$$

забезпечує збіжність інтегралу в (2.33) і виразу (2.26), а отже є умовою стійкості системи.

Таким чином, маємо еквівалентні представлення (2.26) та (2.33) для великої статистичної суми коміркової моделі плинну і з потенціалом середнього поля (2.6). Перше з них (2.26) містить спеціальні функції  $K^{(n)}(y, p, \mu)$  (2.39), які залежать від хімічного потенціалу. Друге представлення (2.4) включає спеціальні функції  $L_0(y, p, \mu)$  (2.32), причому містить параметр  $\epsilon$  (2.35), який визначає збіжність інтегралу (2.31) (при  $\epsilon > 0$ , або при  $a > 1$ ).

Асимптотичний розрахунок (2.26) виконується із використанням методу Лапласа [113]. У цьому методі розрахунок виразу (2.26) у границі великого  $N_v$  базується на знаходженні глобального максимуму  $E_0(y, p, \mu)$  як функції  $y \in \mathbb{R}$  (тобто, для фіксованих значень  $p > 0$  та  $\mu \in \mathbb{R}$ ). Значення  $\bar{y}$  змінної  $y$  є точкою екстремуму, якщо вона є розв'язком наступного рівняння

$$E_1(\bar{y}, p, \mu) = \frac{\partial}{\partial y} E_0(y, p, \mu) \Big|_{y=\bar{y}} = 0. \quad (2.37)$$

Використовуючи (2.27) та (2.28), це рівняння можна переписати таким чином

$$\bar{y} = p \frac{K_1(\bar{y}, p, \mu)}{K_0(\bar{y}, p, \mu)}. \quad (2.38)$$

Для спеціальних функцій  $K_n(\bar{y}, p, \mu)$  маємо представлення

$$K_n(\bar{y}, p, \mu) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} m^n e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{(\bar{y}+\beta\mu)m}, \quad (2.39)$$

яке є швидкозбіжним рядом за  $m \in \mathbb{N}$ . Рівняння у (2.38) має принаймні один розв'язок для будь-якого  $p > 0$  та  $\beta\mu \in \mathbb{R}$ . Так як і  $K_1$ , і  $K_0$  приймають лише строго додатні значення, ці розв'язки є також строго додатніми. Зауважимо, що (2.39) можна зобразити у вигляді

$$K_n(y, p, \mu) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^n}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{(y+\beta\bar{\mu})m},$$

де  $\beta\bar{\mu} = \beta\mu + \ln v$ . Таким чином, зміна параметра  $v$  впливає лише на абсолютне значення хімічного потенціалу. Відповідні розрахунки проведено в розділі 2.2.5

Оскільки для розрахунку (2.26) використовується метод Лапласа, то нас цікавлять точки максимуму  $E_0(\bar{y}, p, \mu)$ , які задовольняють умові

$$E_2(\bar{y}, p, \mu) = \frac{\partial^2}{\partial y^2} E_0(y, p, \mu) \Big|_{y=\bar{y}} < 0, \quad (2.40)$$

яка виконується для всіх  $\bar{y}$  із нерівності

$$\frac{K_2(\bar{y}, p, \mu)}{K_0(\bar{y}, p, \mu)} - \left( \frac{K_1(\bar{y}, p, \mu)}{K_0(\bar{y}, p, \mu)} \right)^2 < \frac{1}{p}. \quad (2.41)$$

Число розв'язків (2.38) залежить від величини параметрів  $a$  та  $p$  із (2.9). Із прямих розрахунків випливає, що

$$E_2(y, p, \mu) = -\frac{1}{p} + \frac{1}{2 [K_0(y, p, \mu)]^2} \times \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} \frac{v^{n_1+n_2}}{n_1! n_2!} (n_1 - n_2)^2 \exp \left( (y + \mu)(n_1 + n_2) - \frac{ap}{2} (n_1^2 + n_2^2) \right). \quad (2.42)$$

Умова у (2.38) визначає єдину ймовірнісну міру  $Q_{p,\mu}$  на  $\mathbb{N}_0$  таку, що

$$Q_{p,\mu}(n) = \frac{1}{K_0(\bar{y}, p, \mu) n!} v^n \exp \left( (\bar{y} + \mu)n - \frac{ap}{2} n^2 \right). \quad (2.43)$$

Середню густину знаходимо як середнє значення  $\bar{n} = \bar{n}(p, \mu)$  числа заповнення комірки  $\rho_1(\eta)$  за мірою ймовірності  $Q_{p,\mu}(n)$ , заданої на множині цілих чисел (включаючи значення  $n = 0$ ). Із (2.43) та (2.38) отримуємо

$$\bar{n}(p, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} n Q_{p,\mu}(n) = \frac{K_1(\bar{y}(p, \mu), p, \mu)}{K_0(\bar{y}(p, \mu), p, \mu)} = \frac{\bar{y}(p, \mu)}{p}. \quad (2.44)$$

Зауважимо, що з точністю до множника  $v^{-1}$ ,  $\bar{n}(p, \mu)$  є середньою густиною частинок у фазі. Для фіксованого  $p$  із (2.44) можна отримати  $\bar{\mu}(p, \bar{n})$ . Використання методу Лапласа дозволяє отримати рівняння стану в змінних (температура-хімічний потенціал)

$$P(p, \mu) = v^{-1} E_0(\bar{y}(p, \mu), p, \mu). \quad (2.45)$$

Обернувши функцію  $\bar{n}(p, \mu)$  так, щоб отримати функцію  $\bar{\mu}(p, \bar{n})$ , тиск поданий виразом (2.45) записується як функція  $\bar{n}$

$$P = \bar{P}(\bar{n}) = v^{-1} E(p\bar{n}, p, \bar{\mu}(p, \bar{n})), \quad (2.46)$$

що є рівнянням стану в змінних (температура-густина). У контексті цього дослідження, фазовий перехід слід розуміти як можливість мати різні розв'язки рівнянь при одних і тих же значеннях  $(p, \mu)$ . Тоді  $(p, \mu)$  називають *точкою співіснування фаз*. Зрозуміло, що така точка має належати до спільної топологічної границі принаймні двох відмінних однофазних областей. У [111], було показано існування фазових переходів у такому сенсі. А саме, доведено наступні твердження.

**Теорема 1.** Існує  $p_0 = p_0(a) > 0$  таке, що множина  $\mathcal{R}(p_0) := \{(p, \mu) : p \in (0, p_0]\}$  є однофазною областю.

**Теорема 2.** Для будь-якого  $a > 1$ , існує  $p_1 = p_1(a) > 0$  таке, що для будь-якого  $p \geq p_1$ , лінія  $l_p = \{(p, \mu) : \mu \in \mathbb{R}\}$  містить принаймні одну точку співіснування фаз.

## 2.2. Кількісний аналіз

Далі представлено оригінальні числові результати, пов'язані із попередніми викладками. Для цього зафіксовано наступні значення параметрів

$$a = J_2/J_1 = 1.2, \quad v = 12. \quad (2.47)$$

У розділі 2.2.5 представлений детальний розгляд того, як результат залежить від значень  $a$  та  $v$ .

Як впливає із теореми 1 та теореми 2, для малого  $p_0 > 0$  смуга  $\{(p, \mu) : \mu \in \mathbb{R}, p \in (0, p_0]\}$  є однофазною областю, тоді як лінії  $l_p = \{(p, \mu) : \mu \in \mathbb{R}\}$  містять точки співіснування фаз, якщо  $p \geq p_1$  для достатньо великих  $p_1 > p_0$ . Таким чином, має бути деяке критичне  $p_c \in (p_0, p_1)$ , що розділяє цих два режими. На цьому етапі метою є знайти його числове значення для параметрів (2.47).

На рисунку 2.1 подано графік  $\bar{\mu}(y)$ , що є функцією оберненою до

$$\begin{aligned} \bar{y} = p \sum_{m=0}^{\infty} m \frac{v^m}{m!} \exp\left(-\frac{ap}{2}m^2\right) \exp(\bar{y}m + \beta\mu m) \\ / \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} \exp\left(-\frac{ap}{2}m^2\right) \exp(\bar{y}m + \beta\mu m), \end{aligned} \quad (2.48)$$

з умовою

$$\frac{d}{d\mu} \bar{y}(\mu) > 0. \quad (2.49)$$

Тобто, якщо  $y > 0$ ,  $\bar{\mu}(y)$  є значенням  $\mu$  для якого  $y$  слугує розв'язком (2.38), детальніше див. [111]. З огляду на (2.49), монотонна залежність  $\bar{\mu}(y)$  від  $y$  відповідає однофазній області. Випадок а) на рис. 2.1 відповідає значенню  $p = 3.5$ ,

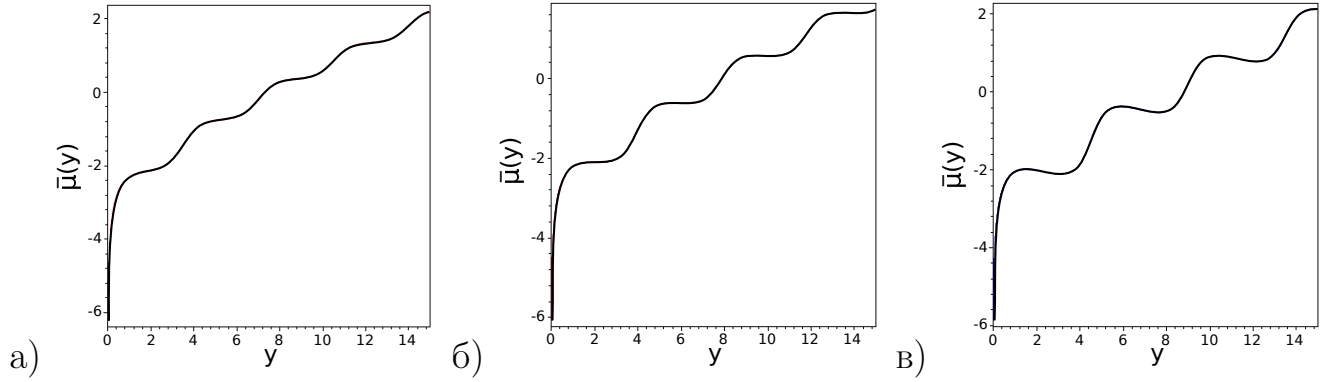


Рис. 2.1. Хімічний потенціал  $\bar{\mu}(y)$  як функція  $y$  для різних значень параметра притягання:  $p = 3.5$  (випадок а),  $p = p_c = 3.928236$  (випадок б),  $p = 4.5$  (випадок в).

випадок б) — рівності  $p = p_c = 3.928236$ , і випадок в) — значенню  $p = 4.5$ . Легко бачити, що при  $p < p_c(a)$  рівняння (2.38) дає лінію екстремумів функції  $E(\bar{y}, p, \mu)$ . Використання цього рівняння дозволяє показати, що хімічний потенціал  $\bar{\mu}(y)$  є монотонно зростаючою функцією  $y$  (див. рис. 2.1а).

Відповідно до теореми 2 для всіх  $p > p_c(a)$  кілька розв'язків  $\bar{y}$  відповідають одним і тим самим значенням  $\bar{\mu}(y)$ , як це показано на рисунку 2.1в. У цьому випадку деяка частина кривої зображеної на рисунку 2.1в відповідає  $\max E(\bar{y}, p, \mu)$ , а інша її частина задовольняє умові  $\min E(\bar{y}, p, \mu)$  за однакових значень  $\mu$ . Як наслідок, нерівності (2.40) частини кривої для (2.38) задовольняють умові  $\max E_0(\bar{y}, \mu)$ , якщо  $\bar{\mu}(y)$  поводить, як зростаюча функція змінної  $y$ . Умова  $\min E(\bar{y}, p, \mu)$  виконується на ділянках, де  $\bar{\mu}(y)$  є спадною функцією змінної  $y$ . Це означає, що при розрахунку виразу (2.26) методом Лапласа, важливими є лише ділянки монотонного зростання  $\bar{\mu}(y)$ .

В останньому твердженні легко переконатися прямо з розрахунків. Рисунок 2.2а показує переріз поверхні  $E_1(y, p, \mu)$  (2.37) із нульовою площиною, що відповідає лінії екстремумів  $\bar{\mu}(y)$ . На рисунку 2.2б зображення проекції поверхні  $E_2(y, p, \mu) > 0$  (біла частина) накладено на проекцію із рисунку 2.2а. Додатня частина другої похідної функції  $E_0(\bar{y}, \mu)$  співпадає з ділянкою, де  $\bar{\mu}(y)$  як функція  $\bar{y}$  спадає. Умова  $E_2(y, p, \mu) < 0$  виконується лише на ділянках, де  $\bar{\mu}(y)$ , є зростаючою функцією свого аргумента.

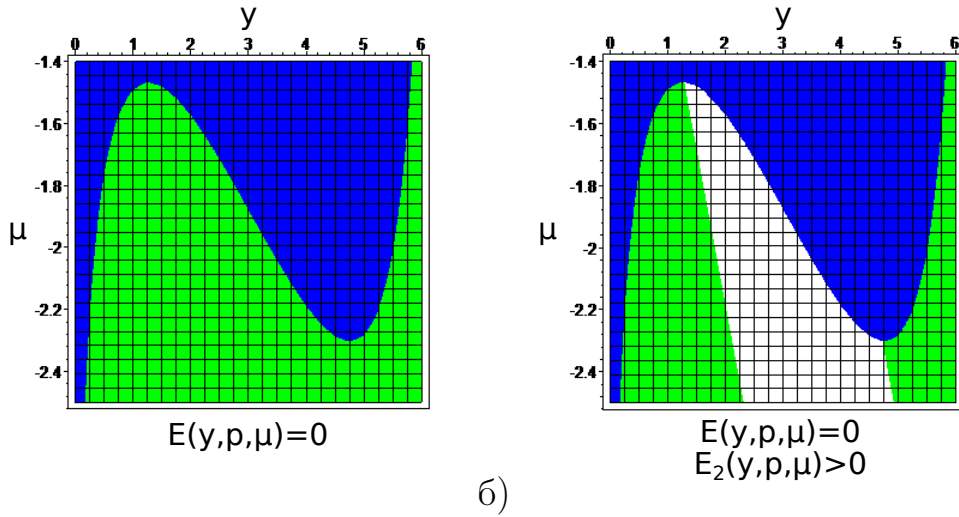


Рис. 2.2. Випадок а) відповідає межі поділу двох поверхонь, що дає лінію екстремумів (2.37) функції  $E(\bar{y}, p, \mu)$ . У випадку б) виражена (біла) частина задовольняє умові мінімуму  $E(\bar{y}, p, \mu)$  ( $p = 6$   $a = 1.2$ ,  $v = 12$ ).

### 2.2.1. Рівняння стану у однофазній області

У однофазній області  $p = p_c(a)$  функція у (2.27) має єдиний глобальний максимум  $\bar{y}(p, \mu)$ , а тому застосування методу Лапласа у (2.26) призведе до

$$\Xi \simeq g \exp [N_v E(\bar{y}(p, \mu) p, \mu)],$$

де асимптотичну рівність слід розуміти у границі великого  $N_v$ .

Запишемо рівняння стану моделі у випадку  $p < p_c(a)$ , тобто у області температури  $T > T_c$ . У цьому діапазоні параметра  $p$  хімічний потенціал  $\bar{\mu}(y)$  поводить, як монотонно зростаюча функція  $\bar{y}$  (рис. 2.1а). Явна форма тиску представлена формулою (2.45). Це рівняння виражає тиск  $P$  як функцію температури та хімічного потенціалу, так як  $\bar{y}$  є монотонно зростаючою функцією  $\mu$ , що легко бачити із (2.38). Це рівняння можна записати в змінних середньої густини  $\bar{n}$  як середнього значення чисел заповнення  $n$  за мірою ймовірності  $Q_{p, \mu}(n)$  із (2.43). Беручи до уваги (2.44) маємо

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} m \exp \left( -\frac{ap}{2} m^2 \right) \exp (p \bar{n} m + \beta \mu(p, \bar{n}) m) \\ &/ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} \exp \left( -\frac{ap}{2} m^2 \right) \exp (p \bar{n} m + \beta \mu(p, \bar{n}) m). \end{aligned} \quad (2.50)$$

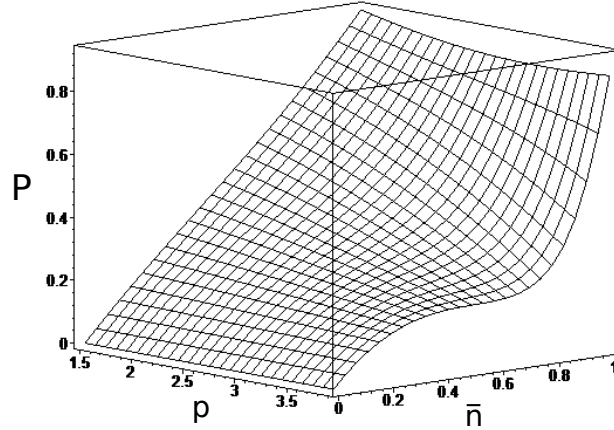


Рис. 2.3. Залежність тиску від густини та параметра притягання  $p$  (див. рівняння (2.51)) за температур вищих, ніж критична ( $a = 1.2$ ,  $v = 12$ ).

Рівняння (2.50) займає центральне місце у формалізмі великого канонічного ансамблю. Воно дає можливість знайти хімічний потенціал як функцію густини та виразити тиск через густину і температуру. У діапазоні значень параметра  $p < p_c(a)$  для (2.46) отримана явна форма рівняння стану

$$Pv = -\frac{1}{2}p\bar{n}^2 + \ln \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} \exp\left(-\frac{ap}{2}m^2\right) \exp(p\bar{n}m + \beta\mu(p, \bar{n})m), \quad (2.51)$$

де  $\mu(p, \bar{n})$  є функцією температури та середньої густини, як це видно з (2.50).

На рис. 2.3 зображено поверхню тиску як функцію середньої густини  $\bar{n}$  та параметра  $p$ , який є обернено пропорційним до температури. Легко бачити, що тиск є монотонно зростаючою функцією температури та густини.

### 2.2.2. Опис поведінки моделі в області температур $T < T_c$

Розглянемо розрахунок великої статистичної суми в області  $p > p_c(a)$ , що відповідає температурам  $T < T_c$ . Тут хімічний потенціал  $\bar{\mu}(y)$  не є монотонно зростаючою функцією  $\bar{y}$ . Дослідимо поведінку  $\bar{\mu}(y)$  у цій області значень параметра  $p$ . Вона зображена на рисунку 2.4 при  $p = 6$ . До прикладу, тут вибрано велике (у порівнянні із критичним) значення параметра  $p$ , а отже, координати максимумів  $\bar{\mu}(y)$  розташовані не надто близько одна до одної.

Точки екстремумів  $\bar{\mu}(y)$  знаходимо з рівняння (2.38). Це рівняння дозволяє

визначити локальні максимуми  $(y_1, y_{11})$  та локальні мінімуми  $(y_2, y_{21})$  функції  $\bar{\mu}(\bar{y})$ . Беручи до уваги вираз (2.42), отримуємо рівняння

$$K_2(\bar{y}, p, \mu)/K_0(\bar{y}, p, \mu) - (K_1(\bar{y}, p, \mu)/K_0(\bar{y}, p, \mu)) = 1/p \quad (2.52)$$

для точок екстремуму функції  $\bar{\mu}(y)$ . Порівнюючи цей вираз із умовою (2.40), легко бачити, що розв'язки  $\bar{y}$  цього рівняння не задовольняють умові  $\max E(\bar{y}, p, \mu)$ . Проте ці розв'язки визначають певні точки, що поділяють область значень  $\bar{y}$  на відрізки. Зокрема, відрізок

$$\bar{y} \in (0, y_1) \quad (2.53)$$

(див. рис. 2.4), де  $y_1 = 1.267510$  визначає область значень функції  $E_0(\bar{y}, \mu)$ , де вона має максимум ( $E_2(\bar{y}, p, \mu) < 0$ ), в той час як для значень

$$\bar{y} \in (y_1, y_2), \quad (2.54)$$

де  $y_2 = 4.755127$ , ця функція задовольняє умові мінімуму ( $E_2(\bar{y}, p, \mu) > 0$ ). Области значень

$$\bar{y} \in (0, y_1), \quad \bar{y} \in (y_2, y_{11}) \quad (2.55)$$

відповідають максимуму  $E(\bar{y}, p, \mu)$ , а мінімум спостерігається при

$$\bar{y} \in (y_1, y_2), \quad \bar{y} \in (y_{11}, y_{21}).$$

Тут  $y_{11} = 7.244287$ ,  $y_{21} = 10.763368$ . З метою розрахунку інтеграла (2.26) нас цікавить  $\max E(\bar{y}, p, \mu)$  та відрізки значень  $\bar{y}$  у (2.53), (2.55).

В області значень  $\bar{y} \in (0, y'_2)$  функція  $\mu(\bar{y})$  є монотонно зростаючою. Тут будь-яке значення  $\bar{y}$  має єдине відповідне значення  $\bar{\mu}(y) < \mu_2$ . Тому форма рівняння стану для  $\bar{y}$  на цьому відрізку співпадає з (2.45).

Розглянемо детальніше область першого максимум функції  $\bar{\mu}(y)$  (рисунк 2.4). Для кожного із значень  $\bar{\mu}(y)$  на відрізку маємо значення  $\bar{y}_1, \bar{y}_2$ , які відповідають різним  $E(\bar{y}_i, p, \mu(\bar{y}_i))$ . Кілька розв'язків  $\bar{y}$  є на відрізку

$$\bar{\mu}(y) \in (\mu_2, \mu_1) \quad (2.56)$$

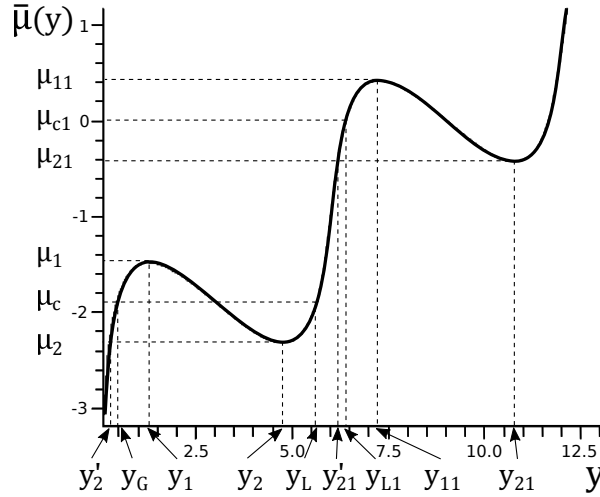


Рис. 2.4. Залежність хімічного потенціалу від  $\bar{y}$  при  $p = 6$  у області монотонної поведінки.

де  $\mu_2 = -2.308041$ ,  $\mu_1 = -1.470040$ . Необхідно вияснити котрий з них веде до  $\max E(\bar{y}, p, \mu)$ .

Введемо функцію

$$E_G(\bar{y}, p, \bar{\mu}(y)) = E(\bar{y}, p, \bar{\mu}(y))\Theta(y_1 - \bar{y}), \quad (2.57)$$

що відповідає значенням  $\bar{y} \in (0, y_1)$ , та функцію

$$E_L(\bar{y}_1, p, \bar{\mu}(y)) = E(\bar{y}, p, \bar{\mu}(y))\Theta(\bar{y} - y_2)\Theta(y_{11} - \bar{y}), \quad (2.58)$$

визначену на відрізку  $\bar{y} \in (y_2, y_{11})$ , де  $y_{11}$  є координатою другого локального максимуму  $\bar{\mu}(y)$  (рис. 2.4). Кожна з цих функцій залежить від хімічного потенціалу. Діапазон значень (2.54) не береться до уваги, так як на ньому  $E(\bar{y}, p, \mu)$  не задовольняє умові максимуму.

Функція  $E(\bar{y}, p, \mu)$  при  $p = 6$  є монотонно зростаючою для будь-якого

$$\bar{\mu}(y) \in (-\infty, \mu_2), \quad (2.59)$$

а також для

$$\bar{\mu}(y) \in (\mu_1, \mu_{21}), \quad (2.60)$$

де  $\mu_{21} = -0.4173780$ . Значення хімічного потенціалу  $\mu_{21}$  відповідає розв'язку рівняння (2.48) при  $\bar{y} = y_{21}$ . Очевидним є застосування методу Лапласа для розрахунку інтеграла (2.26) у областях хімічного потенціалу (2.59) та (2.60), так як

для будь-якого  $\bar{y}$  маємо єдине екстремальне (максимальне) значення  $E(\bar{y}, p, \mu)$ . Звертаючи увагу на значення хімічного потенціалу (2.56), необхідно знайти, яка з функцій, (2.57) чи (2.58), має більше значення. Легко переконатися, що при  $\bar{\mu}(y) = \mu_2$  маємо

$$E_G(\bar{y}, p, \mu_2) > E_{0L}(\bar{y}, \mu_2),$$

а при  $\bar{\mu}(y) = \mu_1$

$$E_G(\bar{y}, p, \mu_1) < E_L(\bar{y}, p, \mu_1).$$

Таким чином, у області значень (2.56) для всіх  $p > p_c(a)$  існує таке  $\mu_c$ , що

$$E_G(y_G, p, \mu_c) = E_L(y_L, p, \mu_c), \quad (2.61)$$

більше того,  $y_G \leq y_L$ . Тут знак рівності відноситься до випадку  $T = T_c$ . Легко бачити, що для всіх  $\mu < \mu_c$  маємо  $E_G > E_L$ , а для  $\mu > \mu_c$  максимальним буде  $E_L > E_G$ .

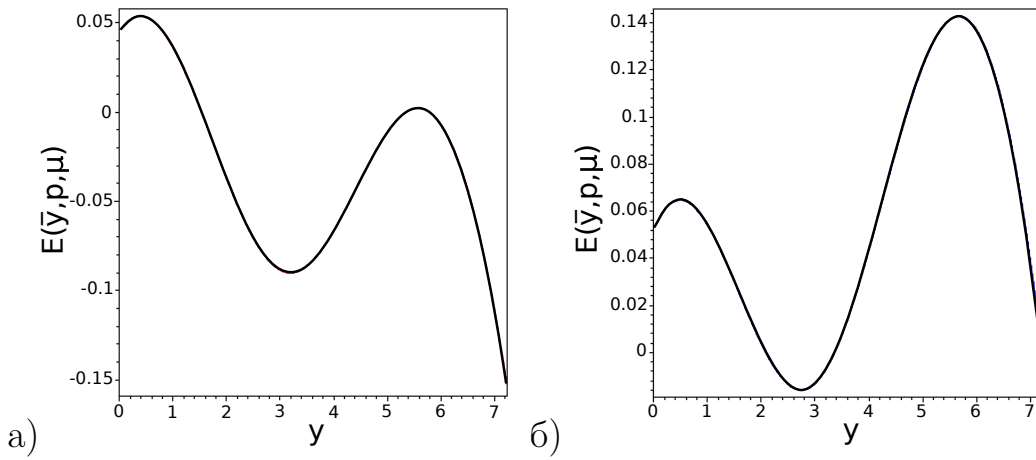


Рис. 2.5. Графік функції  $E(\bar{y}, p, \mu)$  для двох фіксованих значень хімічного потенціалу: випадок а) —  $\mu_a = -1.950$ , випадок б)  $\mu_b = -1.800$ . ( $\mu_c = -1.890291$ ,  $p = 6$ ,  $a = 1.2$ ,  $v = 12$ )

На рис. 2.5 представлено графіки  $E(\bar{y}, p, \mu)$  для двох фіксованих значень  $\bar{\mu}(y)$  (при  $p = 6, v = 12, a = 1.2$ ). Критичне значення хімічного потенціалу, у вище згаданому випадку значень параметрів, є  $\mu_c = -1.890291$ . Рисунок 2.5а відповідає  $\mu_a < \mu_c$ , рис. 2.5б — значенню  $\mu_b > \mu_c$ . Зауважимо, що  $\mu_a$  є близьким до  $\mu_2$  ( $\mu_a \geq \mu_2$ ), а  $\mu_b$  є близьким до  $\mu_1$  ( $\mu_b \leq \mu_1$ ). Для меншого значення хімічного

потенціалу  $\mu_a$  максимум зліва є більшим, ніж той, що справа. Для більшого  $\mu_b$  спостерігається протилежна ситуація. Інакше кажучи, за малих значень хімічного потенціалу  $\mu \in (-\infty, \mu_c)$  функція  $E_G > E_L$ , а за великих  $\mu \in (\mu_c, \mu_{21})$  маємо  $E_L > E_G$ . Подібна ситуація виникає в області значень  $\mu \in (\mu_{21}, \mu_{11})$ . Про це йдеться детальніше у наступному розділі 2.2.4

Для проведення числового розрахунку  $\mu_c$  спочатку слід розглянути координати точок екстремумів кривої  $\mu(\bar{y})$  на відрізку

$$\bar{y} \in (0, y_{11}), \quad (2.62)$$

де  $y_{11}$  є координатою другого більшого максимуму цієї функції (рисунок 2.4). Застосування рівняння (2.52) дозволяє знайти точки екстремумів  $y_1, y_2; y_{11}, y_{21}$  тощо. Використовуючи ці значення у (2.38), отримуємо відповідні значення хімічного потенціалу  $\mu_1, \mu_2, \mu_{11}, \mu_{21}$  (рисунок 2.4).

Схема розрахунку значення хімічного потенціалу  $\mu_c$ , див. (2.61), є наступною. Значення  $\mu^{(1)}$ , що відповідає координаті  $y_s = (y_1 + y_2)/2$ , отримується з рівняння (2.38)

$$\mu^{(1)} = \bar{\mu}(y_s).$$

На відрізку (2.62) є ще два значення  $\bar{y}$ , а саме  $y_G^{(1)} < y_s$  та  $y_L^{(1)} > y_s$ , що відповідають  $\mu^{(1)}$

$$\begin{aligned} y_G^{(1)} &= \bar{y}(\mu^{(1)}), & y_G^{(1)} &\in (0, y_1), \\ y_L^{(1)} &= \bar{y}(\mu^{(1)}), & y_L^{(1)} &\in (y_2, y_{11}). \end{aligned}$$

Тоді  $E_G(y_G^{(1)}, p, \mu^{(1)})$  потрібно порівняти з  $E_L(y_L^{(1)}, p, \mu^{(1)})$ . Якщо вони не однакові, потрібно знайти  $\mu^{(2)}$  з умови

$$E_G(y_G^{(2)}, p, \mu^{(2)}) = E_L(y_L^{(2)}, p, \mu^{(2)})$$

і повторити для розрахунку значення  $\mu^{(2)}$  процедуру, використану для  $\mu^{(1)}$ . Це і є одним із способів пошуку  $\mu_c$ , що задовольняє умові (2.61) із заздалегідь встановленою точністю. Значення  $\mu_c = \lim_{n \rightarrow \infty} \mu^{(n)} = -1.890291$  визначає критичне

значення хімічного потенціалу. Саме воно дозволяє встановити механізм фазового переходу першого роду. Хімічний потенціал є керуючим параметром, так як розрахунок здійснюється у формалізмі великого канонічного розподілу. У границі  $\mu \rightarrow -\infty$  маємо  $\bar{y} = 0$ , що є наслідком з (2.38). Зростання  $\mu$  викликає зростання  $\bar{y}$ . Слід зауважити, що відповідно до (2.44) величина  $\bar{y}$  пропорційна до густини  $\bar{n}$ . У області значень  $\mu \in (-\infty, \mu_c)$  величина  $\bar{y}$  зростає, починаючи з  $\bar{y} = 0$ , до  $\bar{y} = y_G$  ( $y_G = \lim_{n \rightarrow \infty} y_G^{(n)} = 0.420875$ ). Подальше зростання  $\mu$  викликає зміну функції  $E(\bar{y}, p, \mu)$  з  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$  при  $\mu = \mu_c - 0$ , на функцію  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$  при  $\mu = \mu_c + 0$ . Ця ситуація супроводжується стрибком  $\bar{y}$ , починаючи з  $y_G$  до  $y_L$  ( $y_L = \lim_{n \rightarrow \infty} y_L^{(n)} = 5.621854$ ). Більше того, при  $T = T_c$  маємо  $y_L(T_c) = y_G(T_c)$ . Із зменшенням температури ( $T < T_c$ ) значення  $\Delta y(T) = y_L(T) - y_G(T)$  зростає.

### 2.2.3. Рівняння стану в області температури $T < T_c$

Беручи до уваги наведені вище результати, можна записати рівняння стану в області низької густини  $\bar{n}$  при  $p > p_c(a)$ . Введемо позначення

$$P_{\bar{n}}v = -\frac{p}{2}\bar{n} + \ln \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{p\bar{n}m} e^{\beta\mu(p,\bar{n})m}, \quad (2.63)$$

де  $\mu(p, \bar{n})$  є розв'язком рівняння (2.50). Є кілька фіксованих значень густини  $\bar{n} = \bar{y}/p$  при  $T < T_c$ . Перше з них з'являється в області першого максимуму  $\bar{\mu}(y)$  (рисунок 2.4)

$$n_G = y_G/p. \quad (2.64)$$

Воно відповідає значенню  $\bar{y}$  на відрізку  $\bar{y} \in (0, y_1)$  для хімічного потенціалу  $\mu_c$  (2.61). При  $p = 6$  маємо  $n_G = 0.070146$ .

Другим фіксованим значенням є

$$n_L = y_L/p \quad (2.65)$$

( $n_L = 0.936975$  при  $p = 6$ ). Воно відповідає значенню  $\bar{y}$  на відрізку  $\bar{y} \in (y_2, y_{11})$  при  $\mu = \mu_c$ . Більше того,  $n_L \geq n_G$  для будь-якого  $T \leq T_c$ .

У області другого максимуму є фіксоване значення хімічного потенціалу

$$n'_{21} = \bar{y}'_{21}/p, \quad (2.66)$$

(для  $p = 6$  маємо  $\bar{y}'_{21} = 6.163534$ ,  $n'_{21} = 1.027256$ ), що відповідає координаті  $y'_{21}$ , яку обчислено при  $\mu_{21}$  (рисунок 2.4). Значення (2.64), (2.65) та (2.66) отримуються із рівняння (2.50) на різних відрізках змінної  $\bar{y}$ .

Рівняння стану системи в області густини

$$n \in (0, n'_{21}), \quad (2.67)$$

що включає значення  $\bar{y}$ , починаючи з нуля до  $y'_{21}$ , має такий вигляд

$$\begin{aligned} Pv = P_{\bar{n}}v\Theta(n_G - \bar{n}) + P_{n_G}v\Theta(\bar{n} - n_G)\Theta(n_L - \bar{n}) + \\ + P_{\bar{n}}v\Theta(\bar{n} - n_L)\Theta(n'_{21} - \bar{n}). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Перший доданок у (2.68) описує поведінку фази I із найнижчою густиною, третій член – фазу II, що має більшу густину, ніж фаза I для будь-яких  $T < T_c$ . При  $T = T_c$  обидві фази мають однакові густини, і при  $T > T_c$  існує лише одна густина, яка є монотонною функцією тиску (рисунок 2.3).

Другий доданок у виразі (2.68) вказує, що тиск залишається сталим і рівним

$$P_{n_G}v = -\frac{p}{2}n_G + \ln \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{pn_G m} e^{\beta\mu_c m}$$

на відріжку

$$\bar{n} \in (n_G, n_L). \quad (2.69)$$

Слід зауважити, що умова (2.61) дає  $P_{n_G} = P_{n_L}$ , де  $P_{n_L}$  є таким

$$P_{n_L}v = -\frac{p}{2}n_L + \ln \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-\frac{ap}{2}m^2} e^{pn_L m} e^{\beta\mu_c m}.$$

У випадку  $p > p_c(a)$  на відріжку (2.69) спостерігаються недосяжні густини з точки зору зміни хімічного потенціалу  $\bar{\mu}(y)$ . Коли  $\bar{\mu}(y)$  прямує до  $\mu_c$  зліва, маємо область густини

$$\bar{n} \in (0, n_G). \quad (2.70)$$

Коли  $\bar{\mu}(y)$  примує до  $\mu_c$  справа, то

$$\bar{n} \in (n_L, n'_{21}). \quad (2.71)$$

Область густин (2.69) між ними не реалізується. Розв'язки фази I, де густина змінюється в інтервалі (2.70), переходить стрибком у розв'язки фази II, з (2.71). Це пов'язано із зміною значення похідної від хімічного потенціалу у точці  $\mu_c$ .

На рисунку 2.6 зображено ізотерми тиску на відрізку (2.67) за різних значень параметра  $p$ .

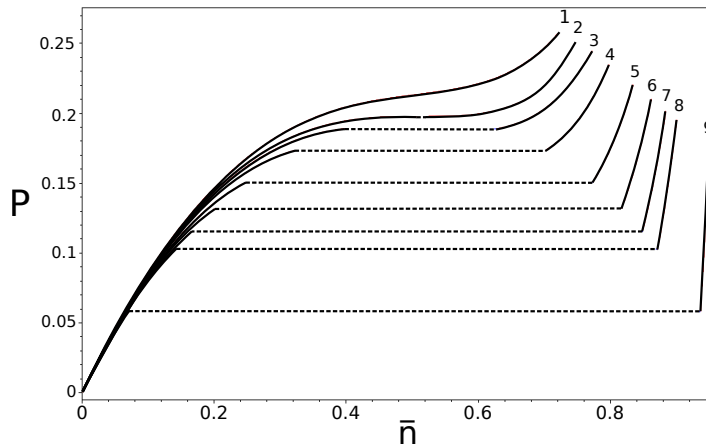


Рис. 2.6. Ізотерми тиску як функції густини в області низької густини (2.67). Крива 1 відповідає  $p = 3.8 < p_c$ . Криві 2–9 відповідають  $p \geq p_c$ :  $p = p_c$  (крива 2),  $p = 4$  (крива 3),  $p = 4.135$  (крива 4),  $p = 4.3647$  (крива 5),  $p = 4.5824$  (крива 6),  $p = 4.8$  (крива 7),  $p = 5$  (крива 8),  $p = 6$  (крива 9).

#### 2.2.4. Перехід між фазою II та фазою III

Попередній розділ був присвячений опису поведінки моделі в області низьких густин (2.67). Це можна умовно пов'язати із фазовим переходом газ-рідина, так як густина у цьому випадку змінюється, починаючи з нуля, до деякого фіксованого значення. Далі у розділі описано поведінку системи для більших значень густини  $\bar{n} > n'_{21}$  (рисунк 2.7) і показано, що там можливий перехід від фази II до фази III (із більшою густиною, ніж у фазі II). У цьому випадку особливо важливою є поведінка  $\bar{\mu}(y)$ .

На рисунку 2.7 зображено характеристичні точки функції  $\bar{\mu}(y)$  в області другого і третього максимумів величини  $\bar{\mu}(y)$  із (2.38).

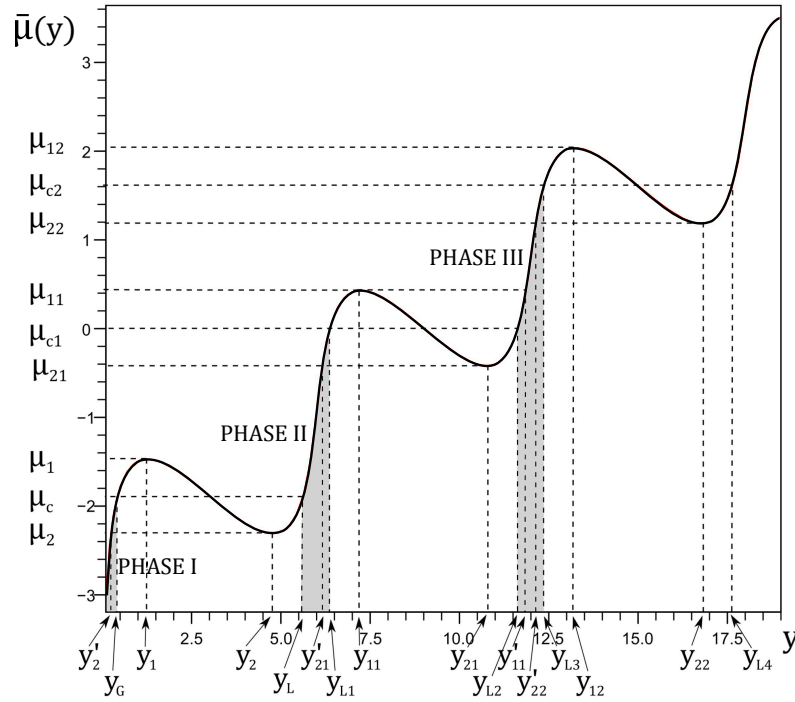


Рис. 2.7. Функція  $\bar{\mu}(y)$  в області другого максимуму при  $p = 6$ ,  $a = 1.2$ ,  $v = 12$ .

На відрізку значень хімічного потенціалу

$$\bar{\mu}(y) \in (\mu_{21}, \mu_{11}) \quad (2.72)$$

( $\mu_{21} = -0.417380$ ,  $\mu_{11} = 0.431080$ ) спостерігається немонотонна поведінка  $\bar{\mu}(y)$ . Означимо функцію

$$E_S(\bar{y}, p, \mu) = E(\bar{y}, p, \mu) \Theta(y_{12} - \bar{y}) \Theta(y_{21} - \bar{y}), \quad (2.73)$$

яка є ненульовою на відрізку

$$\bar{y} \in (y_{21}, y_{12}),$$

де  $y_{12} = 13.236413$ . Функція  $\bar{\mu}(y)$  є монотонною на відрізку

$$\bar{y} \in (y_L, y'_{21}),$$

тому функція  $E(\bar{y}, p, \mu)$  характеризується однією величиною  $\bar{y}$ , що визначає інтеграл (2.26). Таким чином вона визначає вираз для тиску (2.63). Фаза II існує тут у “чистому” вигляді.

Інтервал значень

$$\bar{y} \in (y'_{21}, y'_{11})$$

$(y'_{21} = 6.163534, y'_{11} = 11.862089)$  відповідає немонотонній залежності  $E(\bar{y}, p, \mu)$  від  $\bar{y}$ . Тому важливо порівняти функції  $E_L(\bar{y}, p, \mu)$  з (2.58) та  $E_S(\bar{y}, p, \mu)$  з (2.73) для всіх значень хімічного потенціалу на відрізку (2.72). Так само, як і у випадку переходу від фази I до фази II, існує хімічний потенціал  $\mu_{c_1}$  такий, що

$$E_L(y_{L1}, p, \mu_{c_1}) = E_S(y_{L2}, p, \mu_{c_1}),$$

де

$$y_{L1} \in (y'_{21}, y_{11}) \quad \text{та} \quad y_{L2} \in (y_{21}, y_{12}).$$

Спосіб розрахунку  $\mu_{c_1}$  є аналогічним до описаного вище для випадку  $\mu_c$ .

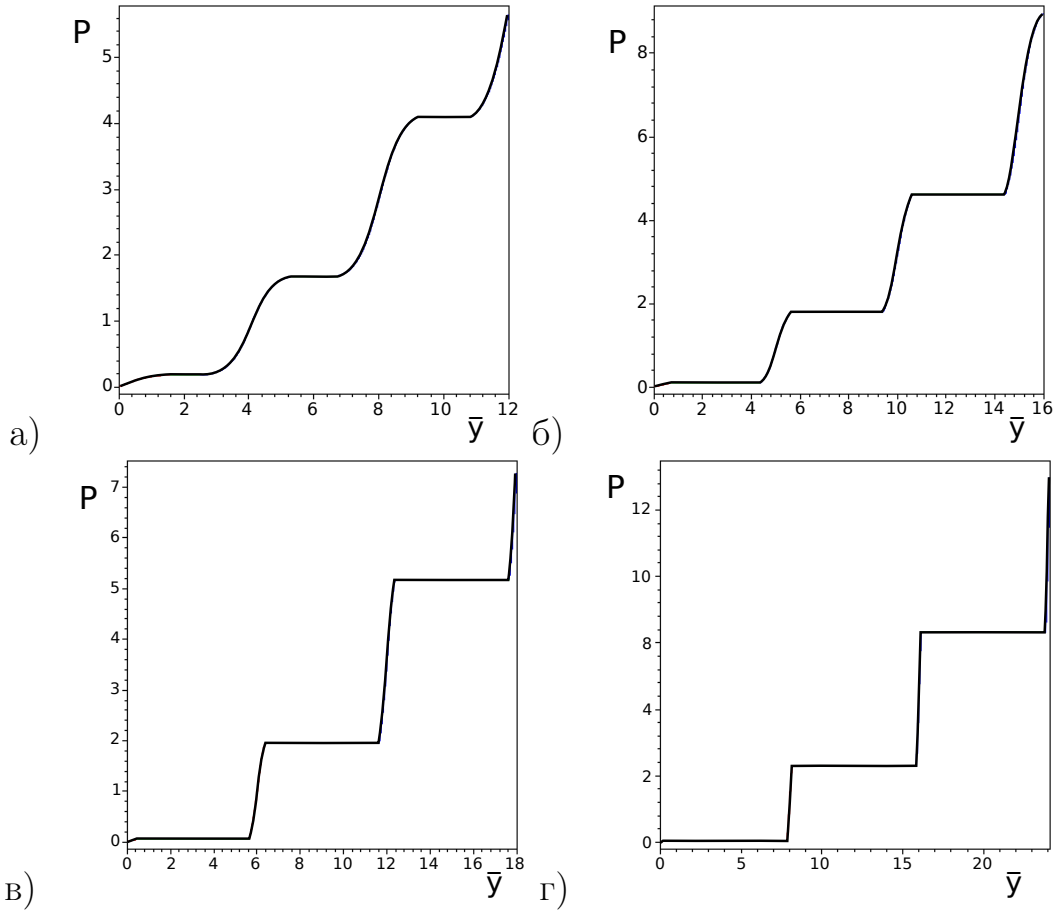


Рис. 2.8. Тиск як функція густини у області перших трьох максимумів залежності  $\bar{\mu}(y)$  при  $a = 1.2$ ,  $v = 12$ : а)  $p = 4$ , б)  $p = 5$ , в)  $p = 6$ , г)  $p = 8$ .

На рисунку 2.8 зображено тиск як функцію  $\bar{y}$  при  $p = 4, p = 5, p = 6$  та  $p = 8$ , включаючи область першого та другого локальних максимумів кривої  $\bar{\mu}(y)$ .

Очевидно, окрім переходу від фази I до фази II (при  $y \in (y_G, y_L)$ ), існує перехід від фази II у фазу III, де стрибок параметра порядку виникає на інтервалі значень

$$\bar{y} \in (y_{L1}, y_{L2}),$$

де  $y_{L1} = 6.373312$ ,  $y_{L2} = 11.641773$ . Більше того  $y_{L1}$  характеризує максимальну густину фази II, а  $y_{L2}$  – мінімальну густину фази III при відповідних значеннях параметра  $p$ .

Подальший ріст хімічного потенціалу приводить до каскаду фазових переходів із фази  $f$  у фазу  $(f+1)$ . Кожен наступний каскад відповідає щораз більшим густинам. Зауважимо, що модель має більше, ніж одну критичну точку. Кожна з них характеризується власною критичною температурою, критичною густиною та існує на відповідному каскаді.

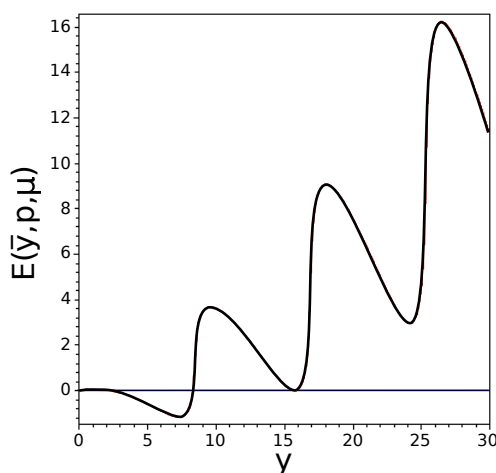


Рис. 2.9. Порівняння значень функції  $E(\bar{y}, p, \mu)$  при великому значенні параметра притягання  $p = p_T$ .

Суттєве збільшення параметра притягання  $p$  спричиняє можливість переходу системи з фази I у фазу III, оминаючи фазу II. Кількісні результати показують існування деякого значення параметра  $p_T$  такого, що при  $p > p_T$  виникає конкуренція між  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$ ,  $E_L(\bar{y}, p, \mu)$  та  $E_s(\bar{y}, p, \mu)$  з метою з'ясування, яка з цих функцій є максимальною при одному і тому ж значенні хімічного потенціалу (див. рисунок 2.9). Відповідно до означення (2.57), змінна  $\bar{y}$  функції  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$  приймає малі значення  $\bar{y} \in (0, y_1)$ . У функції  $E_L(\bar{y}, p, \mu)$  ця змінна приймає значення з інтервалу  $\bar{y} \in (y_2, y_{11})$ , де  $y_2 > y_1$ , а в  $E_s(\bar{y}, p, \mu)$  —  $\bar{y} \in (y_{21}, y_{12})$ , більше того,

$y_{21} > y_{11}$ . Слід зауважити, що в області значень  $p_c(1.2) < p < p_T$ , яка відповідає інтервалу температури

$$T_T < T < T_c, \quad (2.74)$$

виникає лише послідовність фазових переходів фаза I – фаза II, фаза II – фаза III і т.д. Це стається тому, що кожен  $\bar{\mu}(y)$  має не більше, ніж три точки екстремуму (дві з них відповідають  $\max E(\bar{y}, p, \mu)$ ).

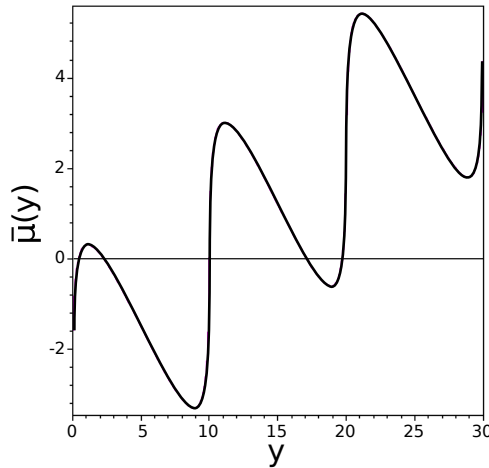


Рис. 2.10. Графік функції  $\bar{\mu}(y)$  при  $p = 10$ .

Коли  $p > p_T$ , виникає ситуація, де п'ять точок екстремуму функції  $E(\bar{y}, p, \mu)$  (три з них є максимумами  $E(\bar{y}, p, \mu)$ ) відповідають єдиному значенню  $\bar{\mu}(y)$  (див. рисунок 2.10). За таких обставин важливо з'ясувати, який з них є найбільшим. Для цього потрібно порівняти функції  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$ ,  $E_L(\bar{y}, p, \mu)$  та  $E_s(\bar{y}, p, \mu)$  при певних значеннях  $\mu$ . Виникає два можливих випадки. У першому –  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$  переходить у  $E_L(\bar{y}, p, \mu)$  при  $\mu = \mu_c$ , та  $E_L(\bar{y}, p, \mu)$  переходить у  $E_s(\bar{y}, p, \mu)$  при  $\mu = \mu_{1c}$ . Більше того,  $\mu_{1c} > \mu_c$ . Ця ситуація виникає, у області температур (2.74). У другому випадку  $E_G(\bar{y}, p, \mu)$  одразу переходить в  $E_s(\bar{y}, p, \mu)$  при  $\mu = \mu_s$ , тобто виникає перехід із фази I в фазу III, оминаючи фазу II. Це може трапитися лише в області  $p > p_T$ , що відповідає області температур  $T < T_T < T_c$ . Отримані важливі числові результати демонструють, що для (2.47) при  $a = 1.2$  маємо

$$p_T = 8.440525.$$

Проведені розрахунки не виявили прямого переходу між фазами I та III. Отже, виникає послідовність переходів між сусідніми фазами.

### 2.2.5. Дослідження залежності від співвідношення між параметрами відштовхування та притягання

Параметр  $a$  характеризує відношення між компонентами відштовхування  $J_1$  та притягання  $J_2$  потенціалу взаємодії. Розрахунки представлені вище були проведені для значень параметрів  $a = 1.2$  та  $v = 12$  із (2.47). Далі у розділі досліджено зміну результату для різних  $a$  в інтервалі  $1 < a < 10$ . Відповідно до умови стійкості (2.7)  $a > 1$ . Параметр  $v$  буде таким, як і попередньо  $v = 12$ .

Числові результати показують, що зміна значення  $a$  не впливає на існування фазового переходу в моделі. Вона лише веде до дещо інших абсолютних значень критичної температури. Це явище є природним, оскільки  $T_c$  залежить від параметра  $p$ , який є прямо пропорційним до притягальної частини потенціалу взаємодії і при значенні  $p_c(a)$  розділяє монотонну поведінку екстремального значення хімічного потенціалу від немонотонної.

Критичне значення хімічного потенціалу суттєво зростає, коли  $a$  збільшується ( $v = 12$ ):

$$\begin{array}{ll} a = 1.0001 & \mu_{c_1}^1 = -2.516, \quad p_c(1) = 3.8255, \\ a = 1.2 & \mu_{c_1}^{1.2} = -2.105, \quad p_c(1.2) = 3.9282, \\ a = 2 & \mu_{c_1}^2 = -0.4866, \quad p_c(2) = 3.9973, \\ a = 10 & \mu_{c_1}^{10} = 15.5196, \quad p_c(10) = 4.0000. \end{array}$$

Це означає, що зі зростанням відштовхувальної частини потенціалу взаємодії (по відношенню до притягальної) фазовий перехід відбувається за набагато більших значень хімічного потенціалу.

Числовий спосіб розрахунку  $p_c(a)$  є наступним. Функція  $\bar{\mu}(y)$  має точку перегину в критичній точці. А саме виконуються наступні рівності

$$\frac{\partial \bar{\mu}(y)(y)}{\partial \bar{y}} = 0.$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\mu}(y)(y)}{\partial \bar{y}^2} = 0,$$

Якщо обидві рівності виконуються одночасно, то отримуємо  $y = \bar{y}_c$  та  $p = p_c(a)$ .

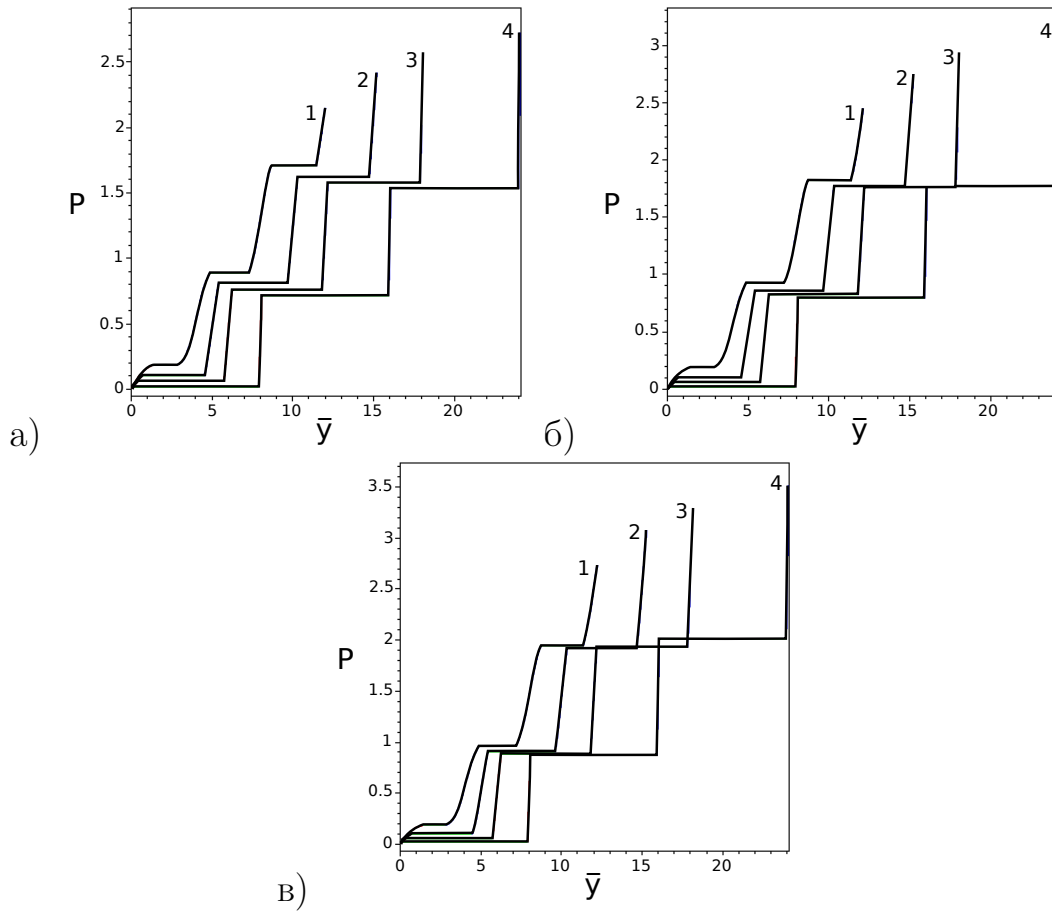


Рис. 2.11. Ізотерми тиску як функції густини при  $v = 12$ : випадок а) — для  $a = 1.0001$ , випадок б) — для  $a = 1.01$  та випадок в) — для  $a = 1.02$ . Крива 1 відповідає  $p = 4$ , крива 2 відповідає  $p = 5$ , крива 3 відповідає  $p = 6$  та крива 4 відповідає  $p = 8$ .

На рисунку 2.11а зображено ізотерми рівняння стану при  $v = 12$ ,  $a = 1.0001$ , і різних  $p$ . Легко бачити, що криві ізотерм не перетинаються незалежно від того, які значення приймає параметр  $p$ .

Випадок  $a = 1.0001$  зображено на рисунку 2.11б. При низьких  $p$  ці криві також не перетинаються, але ті ізотерми, що побудовані для  $p = 6$  та  $p = 8$  мають перетин при фазовому переході на третьому каскаді. Подібна ситуація має місце при  $a = 1.02$  (рисунок 2.11в). Тут маємо перетин на третьому каскаді фазового переходу (зокрема, коли  $p = 5$ ,  $p = 6$  та  $p = 8$ ). Окрім того, значення тиску співпадають при  $p = 6$  та  $p = 8$  у точці фазового переходу другого каскаду

фазових переходів. У випадку  $a = 1.2$  та різних  $p$  ізотерми першого каскаду не перетинаються, але є численні перетини на другому і третьому каскадах.

## 2.3. Висновки

У цьому розділі запропоновано коміркову модель плинну для опису фазової поведінки однокомпонентних систем у формалізмі великого канонічного ансамблю. Така модель може бути використана для опису фазових переходів першого роду без застосування розкладів за степенями густини чи активності, оскільки не має жодних обмежень на кількість частинок у комірці. Проведено строгий розрахунок великої статистичної суми неперервної системи із потенціалом взаємодії Кюрі-Вейса, для якої здійснено точний перехід до коміркової моделі плинну. Встановлено наявність каскаду фазових переходів за температур нижче критичної  $T_c$ . Проведено кількісний аналіз, який показує, що значення критичної температури такої моделі залежить від відношення притягальної  $J_1$  та відштовхувальної  $J_2$  компонент потенціалу взаємодії. Доведено, що зі зменшенням притягальної частини ( $J_1$ ), значення  $T_c$  понижується. Отримано точне рівняння стану коміркової моделі та здійснено його детальне кількісне дослідження, фіксуючи значення параметрів моделі, у широкій області густини і температури. Досліджена поведінка тиску як функції густини для перших трьох фазових переходів першого роду у каскаді за температури нижчої, ніж критична  $T_c$ .

## РОЗДІЛ 3

# ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД У КОМІРКОВІЙ МОДЕЛІ ПЛИНУ ІЗ ВЗАЄМОДІЄЮ МОРЗЕ

У розділі досліджено фазові переходи першого роду у комірковій моделі плинну із потенціалом взаємодії Морзе. Результати досліджень представлені в роботах [25–27].

Потреба розвитку методу розрахунку моделі із залежним від віддалі потенціалом взаємодії є актуальною, оскільки результати попереднього розділу ґрунтуються на використанні спрощеного, не залежного від відстані потенціалу. Такий розрахунок демонструє математично строгий перехід від неперервної системи до ґраткової. Він дозволяє встановити точний вираз для якобіана переходу від густинних до колективних змінних, та отримати рівняння стану без використання наближень. Однак середньо-польовий характер потенціалу взаємодії не дозволяє використовувати результати попереднього розділу для опису реальних систем.

### 3.1. Велика статистична сума коміркової моделі плинну у представленні колективних змінних

Як і в попередньому розділі, об'єктом дослідження, представленого у цьому розділі, є коміркова модель плинну як наближення неперервної системи рідина-газ. Подібно до моделі коміркового газу [13–15, 114, 115], ідея коміркового плинну [30] полягає у фіксованому поділі об'єму  $V$  неперервної системи, що складається  $N$  взаємодіючих частинок, на  $N_v$  умовно нез'єднаних кубічних комірок  $\Delta_l = (-c/2, c/2]^3 \subset \mathbb{R}^3$ , об'ємом  $v = c^3 = V/N_v$  кожна ( $c$  – це довжина ребра комірки). У такій моделі замість відстані між частинками вводиться відстань між

комірками.

Теоретичний опис поведінки будь-якої системи легко здійснити, маючи її рівняння стану. Одним із способів одержання цього рівняння є аналітичний розрахунок ВСС системи. З огляду на викладки представлені у розділі 2.1, ВСС коміркової моделі плин у формалізмі великого канонічного ансамблю має наступний вигляд

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(z)^N}{N!} \int_V (dx)^N \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2 \in \Lambda} \tilde{U}_{l_{12}} \rho_{\mathbf{l}_1}(\eta) \rho_{\mathbf{l}_2}(\eta) \right], \quad (3.1)$$

тут і надалі  $z = e^{\beta\mu}$  — це активність,  $\beta$  — це обернена температура  $(k_B T)^{-1}$  ( $k_B$  — стала Больцмана),  $\mu$  — це хімічний потенціал. Інтегрування за координатами всіх частинок системи позначено як  $\int_V (dx)^N = \int_V dx_1 \dots \int_V dx_N$ ,  $x_i = (x_i^{(1)}, x_i^{(2)}, x_i^{(3)})$ ,  $\eta = \{x_1, \dots, x_N\}$  — множина координат усіх частинок.  $\tilde{U}_{l_{12}}$  — міжкомірковий потенціал взаємодії, а  $l_{12} = |\mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2|$  є різницею двох коміркових векторів. Кожен  $\mathbf{l}_i$  належить множині  $\Lambda$ , означеної як

$$\Lambda = \left\{ \mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3) | l_i = c m_i; m_i = 1, 2, \dots, N_a; i = 1, 2, 3; N_v = N_a^3 \right\}.$$

Тут  $N_a$  є числом комірок вздовж кожної з осей,  $\rho_{\mathbf{l}}(\eta)$  є числом заповнення комірки

$$\rho_{\mathbf{l}}(\eta) = \sum_{x \in \eta} I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x) \quad (3.2)$$

Характеристична функція  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x)$ , як і у попередньому розділі, є індикатором комірки  $\Delta_{\mathbf{l}}$ , тобто  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x) = 1$ , якщо  $x \in \Delta_{\mathbf{l}}$ , та  $I_{\Delta_{\mathbf{l}}}(x) = 0$  у всіх інших випадках. Взаємодію у системі зобразимо як функцію відстані між комірками

$$\tilde{U}_{l_{12}} = \Psi_{l_{12}} - U_{l_{12}}, \quad (3.3)$$

яка складається із відштовхувальної та притягальної частин, відповідно.

Записавши вираз (3.1) в Фур'є-представленні, отримаємо суму діагональних членів в аргументі експоненти, яка містить потенціал взаємодії, тобто

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(z)^N}{N!} \int_V (dx)^N \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \tilde{U}(k) \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \right], \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (3.4)$$

Очевидно, що (3.4) є більш перспективним для розрахунків, ніж (3.1). Оператор  $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$  є представленням числа заповнення  $\rho_1(\eta)$  у оберненому просторі

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N_v}} \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \rho_1(\eta) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}.$$

Тут і надалі вектор  $\mathbf{k}$  належить множині

$$\mathcal{B}_c = \left\{ \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) \mid k_i = -\frac{\pi}{c} + \frac{2\pi}{c} \frac{n_i}{N_a}, n_i = 1, 2, \dots, N_a; i = 1, 2, 3; N_v = N_a^3 \right\}. \quad (3.5)$$

Зона Бріллюена  $\mathcal{B}_c$  відповідає об'єму періодичності  $\Lambda$  із циклічними граничними умовами. Фур'є-образ  $\tilde{U}(k)$  потенцілу взаємодії має такий вигляд

$$\tilde{U}(k) = \frac{1}{N_v} \sum_{\mathbf{l}_{12} \in \Lambda} \tilde{U}_{\mathbf{l}_{12}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}_{12}}, \quad \mathbf{l}_{12} = \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2. \quad (3.6)$$

ВСС у представлення колективних змінних (КЗ) [58, 116] записується як

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} \int_V (dx)^N \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ -\frac{\beta}{2N_v} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \tilde{U}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] J(\rho - \hat{\rho}), \quad (3.7)$$

де

$$(d\rho)^{N_v} = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} d\rho_{\mathbf{k}},$$

більше того,  $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^{(c)} - i\rho_{\mathbf{k}}^{(s)}$ , де  $\rho_{\mathbf{k}}^{(c)}$  та  $\rho_{\mathbf{k}}^{(s)}$  є, відповідно, дійсна та уявна частини. Функція переходу до КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  є добутком дельта-функцій

$$J(\rho - \hat{\rho}) = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \delta(\rho_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}) = \int (d\nu)^{N_v} e^{2\pi i \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}})}, \quad (3.8)$$

тут змінні  $\nu_{\mathbf{k}}$  ( $\nu_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(\nu_{\mathbf{k}}^{(c)} + i\nu_{\mathbf{k}}^{(s)})$ ) є спряженими до  $\rho_{\mathbf{k}}$ , причому

$$(d\nu)^{N_v} = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} d\nu_{\mathbf{k}}.$$

На відміну від [75, 76], представлення ВСС (3.7) містить суму за хвильовими векторами  $\mathbf{k}$ , які приймають дискретні обмежені зверху значення (належать множині (3.5)). ВСС у випадку значень векторів  $\mathbf{k}$  дискретних та необмежених зверху

була запропонована, наприклад, у [58] для багаточастинкової системи із взаємодією Кулона. Цей вираз було розраховано у роботах [75, 117], із використанням системи відліку у формі твердих сфер, шляхом додавання до основного потенціалу взаємодії потенціалу відштовхування твердих сфер, який автори застосовують для розрахунку якобіана переходу від густинних до колективних змінних.

Далі у цьому розділі запропоновано застосувати інший підхід. Він передбачає розрахунок якобіана переходу до колективних змінних, використовуючи для цього частину відштовхувальної складової потенціалу взаємодії, виділеної із  $\tilde{U}(k)$  шляхом введення певної дійсної величини  $\chi > 0$ , тобто

$$\begin{aligned}\tilde{U}(k) &= -V(k) + \frac{\beta_c}{\beta} \chi \Psi(0), \\ V(k) &= U(k) - \Psi(k) + \frac{\beta_c}{\beta} \chi \Psi(0).\end{aligned}\tag{3.9}$$

У результаті, отримуємо залежний від температури ефективний потенціал взаємодії  $-V(k)$  та виділену частину  $\frac{\beta_c}{\beta} \chi \Psi(0) > 0$ , яка не є температурно зваженою. Відтак, її можна використати як потенціал системи відліку для розрахунку якобіана переходу від індивідуальних координат до КЗ. Таким чином, ефективний потенціал  $-V(k)$  та виділений потенціал  $\chi \Psi(0)$  тепер з'являються у виразі (3.7) на місці  $\tilde{U}(k)$ , тобто

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta_c \mu^* N}}{N!} \int_V (dx)^N \int (d\rho)^{N_v} \int (d\nu)^{N_v} \exp \left[ 2\pi i \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}) \right] \\ &\times \exp \left[ \beta [\mu - \mu^*(1 + \tau)] \rho_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} V(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{\beta_c}{2} \chi \Psi(0) \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \right],\end{aligned}\tag{3.10}$$

де  $\beta_c = (k_B T_c)^{-1}$  – це певне фіксоване значення оберненої температури, а величина  $\mu^*$  є деяким фіксованим значенням хімічного потенціалу, яке використано у наступній тотожності

$$e^{\beta \mu N} = e^{\beta_c \mu^* N} \exp [\beta (\mu - \mu^*(1 + \tau)) \hat{\rho}_0].\tag{3.11}$$

У цьому виразі використано рівність  $\beta_c = \beta(1 + \tau)$ , відносна температура  $\tau$  зада-

ється виразом

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (3.12)$$

ВСС (3.7) містить функцію  $J(\rho - \hat{\rho})$ , яка дає можливість використати у виразі (3.10) змінну  $\rho_0$  ( $\rho_0 = \rho_{\mathbf{k}|\mathbf{k}=0}$ ) замість величини  $\hat{\rho}_0$  ( $\hat{\rho}_0 = \hat{\rho}_{\mathbf{k}|\mathbf{k}=0}$ ).

Здійснимо перетворення Стратоновича-Хаббарда підінтегральної експоненти, що містить  $\chi\Psi(0)$

$$\exp\left[-\frac{\beta_c\chi\Psi(0)}{2N_v}\sum_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c}\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}}\right] = g'_p \int \exp\left[-\frac{N_v}{4p}\sum_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c}\varphi_{\mathbf{k}}\varphi_{-\mathbf{k}} + i\sum_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c}\varphi_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\right] (d\varphi)^{N_v}, \quad (3.13)$$

$$g'_p = \left(\frac{4\pi p}{N_v}\right)^{-\frac{N_v}{2}}.$$

Дійсний додатний параметр

$$p = \frac{1}{2}\beta_c\chi\Psi(0) \quad (3.14)$$

характеризує систему відліку і відіграє важливу роль у подальшому дослідженні.

Змінні  $\varphi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}^{(c)} + i\varphi_{\mathbf{k}}^{(s)}$  містять дійсну  $\varphi_{\mathbf{k}}^{(c)}$  та уявну  $\varphi_{\mathbf{k}}^{(s)}$  частини, а також

$$(d\varphi)^{N_v} = \prod_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c} d\varphi_{\mathbf{k}}.$$

Заміна змінних

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sqrt{N_v}\rho'_{\mathbf{k}}, \quad \nu_{\mathbf{k}} = \nu'_{\mathbf{k}}/\sqrt{N_v}, \quad \varphi_{\mathbf{k}} = \varphi'_{\mathbf{k}}/\sqrt{N_v},$$

та введення позначення  $g_p = (4\pi p)^{-\frac{N_v}{2}}$  веде до наступного представлення ВСС у просторі КЗ

$$\Xi = \int (d\rho)^{N_v} e^{\sqrt{N_v}\beta[\mu-\mu^*(1+\tau)]\rho_0} \exp\left[\frac{\beta}{2}\sum_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c} V(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\right] J(\rho), \quad (3.15)$$

тут

$$J(\rho) = \int (d\nu)^{N_v} \exp\left[2\pi i \sum_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c} \nu_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}\right] F(\nu), \quad (3.16)$$

$$F(\nu) = g_p \int (d\varphi)^{N_v} \exp\left[-\frac{1}{4p}\sum_{\mathbf{k}\in\mathcal{B}_c} \varphi_{\mathbf{k}}\varphi_{-\mathbf{k}}\right] G(\nu). \quad (3.17)$$

Функція  $G(\nu)$  є результатом підсумовування за кількістю частинок в системі та інтегрування за їхніми координатами у такому виразі

$$G(\nu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(z^*)^N}{N!} \int_V (dx)^N \exp \left[ \frac{-2\pi i}{\sqrt{N_v}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \left( \nu_{\mathbf{k}} - \frac{\varphi_{\mathbf{k}}}{2\pi} \right) \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \right]. \quad (3.18)$$

Для того, аби здійснити інтегрування за координатами частинок  $x_1, \dots, x_N$  достатньо розглянути функції  $G(\nu)$  та  $F(\nu)$  в просторі вузлових змінних

$$F(\nu) = g_p \int (d\varphi_1)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{4p} \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \varphi_1^2 \right] G(\nu), \quad (3.19)$$

$$G(\nu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^*)^N}{N!} \int_V (dx)^N \exp \left[ -2\pi i \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \left( \nu_1 - \frac{\varphi_1}{2\pi} \right) \rho_1(\eta) \right], \quad (3.20)$$

де  $\nu_1$  та  $\varphi_1$  — це вузлові представлення КЗ  $\nu_{\mathbf{k}}$  та  $\varphi_{\mathbf{k}}$

$$\nu_1 = \frac{1}{\sqrt{N_v}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{N_v}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}},$$

причому

$$(d\varphi_1)^{N_v} = \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda} d\varphi_1.$$

Як видно з виразу (3.19), для того, щоб здійснити інтегрування за координатами частинок системи достатньо розглянути більш детально інтеграл за  $dx_1$ :

$$I = \int_V dx_1 e^{-2\pi i \left( \nu_1 - \frac{\varphi_1}{2\pi} \right) \rho_1(\eta)} = \int_V dx_1 e^{-2\pi i \left( \nu_1 - \frac{\varphi_1}{2\pi} \right) \sum_{x \in \eta} I_{\Delta_1(x_1)}}.$$

Якщо частинка з координатою  $x_1$  потрапить в одну комірку, наприклад, в  $\Delta_l$ , то вже не може потрапити у будь-яку іншу, тому

$$I = \int_v dx_1 e^{-2\pi i \left( \nu_1 - \frac{\varphi_1}{2\pi} \right)} = v e^{-2\pi i \left( \nu_1 - \frac{\varphi_1}{2\pi} \right)}.$$

Решта інтегралів за кожною з координат  $x_i$  дадуть такі самі вклади. Отже, результат інтегрування за координатами частинок та сумування за їхнім числом буде таким

$$G(\nu) = \exp \left[ \alpha^* \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} e^{-2\pi i \left( \nu_1 - \frac{\varphi_1}{2\pi} \right)} \right], \quad (3.21)$$

де  $\alpha^* = v e^{\beta_c \mu^*}$ . Очевидно, що вираз для функції  $F(\nu)$  із (3.19) факторизується

$$F(\nu) = \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda} F_1(\nu), \quad (3.22)$$

тут

$$F_1(\nu) = g_p^{\frac{1}{N_v}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi_1 \exp \left[ -\frac{1}{4p} \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda} \varphi_1^2 \right] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^m}{m!} \exp [-2\pi i m (\nu_1 - \varphi_1/2\pi)]. \quad (3.23)$$

У цьому виразі використано тотожність  $e^x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{m!}$ . Результатом інтегрування за  $\varphi_1$  у (3.23) є вираз

$$F_1(\nu) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^m}{m!} e^{-pm^2} e^{-2\pi i m \nu_1}. \quad (3.24)$$

Як видно із (3.24), параметр  $p$  відповідає за збіжність ряду в функції  $F_1(\nu)$ . Якобіан переходу у прямому просторі також набуває факторизованої форми

$$J(\rho) = \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda} J_1(\rho), \quad (3.25)$$

де

$$J_1(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 e^{2\pi i \nu_1 \rho_1} F_1(\nu). \quad (3.26)$$

тобто

$$J_1(\rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^m}{m!} e^{-pm^2} \delta(\rho_1 - m). \quad (3.27)$$

Важливо зазначити, що отриманий вираз є розрахованим точно, без застосування будь-яких наближень. Він є подібний до якобіана переходу (2.23), отриманого в попередньому розділі. Це природно, оскільки для його розрахунку використано не залежний від віддалі потенціал системи відліку  $\chi\Psi(0)$ . Вираз для великої статистичної суми (3.15) містить реалістичний, залежний від відстані потенціал взаємодії, тоді як у (2.22) цей потенціал є деякою сталою величиною  $J_1$ . Саме ця обставина вимагає розвитку нового методу розрахунку  $\Xi$  в порівнянні із тим, що використаний у розділі 2. З огляду на (3.27) стає зрозумілою різниця між

моделлю коміркового газу [15] та моделлю коміркового плинну. У моделі коміркового газу кожна комірка може містити не більше однієї частинки. Така ситуація певною мірою подібна до моделі ґраткового газу, яку часто використовують для опису простих рідин [40, 118]. У комірковій моделі плинну введено числа заповнення комірок  $\rho_1(\eta)$ , які пов'язані зі змінними  $\rho_1$ , що можуть приймати значення  $m = 0, 1, 2, \dots$ . Це у свою чергу означає, що у вказаній моделі кожна комірка може містити число частинок, яке не перевищує одиницю. Проте завдяки множнику  $e^{-pm^2}$  зі зростанням  $m$  зменшується вклад  $m$ -того члена в суму (3.27). Таким чином, ймовірність перебування великої кількості частинок в одному елементарному кубіку є дуже малою.

Вираз для якобіана переходу (3.27) є компактним і може бути використаним для розрахунку  $\Xi$  у випадку, коли ефективний потенціал взаємодії  $-V(k)$  не залежить від  $\mathbf{k}$ . Це було продемонстровано в розділі 2. Реалістичні потенціали взаємодії залежать від відстані, а отже, і від хвильового вектора. У цьому випадку формулу (3.27) слід записати через колективні змінні  $\rho_{\mathbf{k}}$ ,

$$\rho_1 = \frac{1}{N_v} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \rho_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad (3.28)$$

та використати в (3.15) для розрахунку ВСС у просторі колективних змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$ .

У роботі розвинуто два способи розрахунку ВСС, в залежності від форми і поведінки функції  $V(k)$ . Перший спосіб є універсальним і застосовним, коли функція  $V(k)$  має будь-який вигляд. Другий спосіб є менш загальним, однак більш простим. Його можна використовувати лише у тому випадку, коли функція  $V(k)$  не змінює свого знаку для всіх  $\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c$ . Використання кожного із запропонованих способів пов'язане зі специфікою поведінки досліджуваної системи та вигляду потенціалу взаємодії між складовими системи. Розглянемо кожен із цих способів окремо.

### 3.2. Загальний спосіб розрахунку якобіана переходу

Вираз (3.24) для функції  $F_1(\nu)$  зображається у формі кумулянтного розкладу

$$\bar{F}_1(\nu) = \exp \left[ \sum_{n=0}^{m_0} \frac{(-2\pi i)^n}{n!} \mathcal{M}_n \nu_1^n \right], \quad (3.29)$$

де  $m_0 \rightarrow \infty$ . Кумулянти  $\mathcal{M}_n$  розраховуються з рівності

$$\left. \frac{\partial^n F_1(\nu)}{\partial \nu_1^n} \right|_{\nu_1=0} = \left. \frac{\partial^n \bar{F}_1(\nu)}{\partial \nu_1^n} \right|_{\nu_1=0} \quad (3.30)$$

і мають наступний вигляд

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_0 &= \ln T_0(\alpha^*, p), \\ \mathcal{M}_1 &= T_1/T_0, \quad \mathcal{M}_2 = T_2/T_0 - \mathcal{M}_1^2, \\ \mathcal{M}_3 &= T_3/T_0 - \mathcal{M}_1^3 - 3\mathcal{M}_1\mathcal{M}_2, \\ \mathcal{M}_4 &= T_4/T_0 - \mathcal{M}_1^4 - 6\mathcal{M}_1^2\mathcal{M}_2 - 4\mathcal{M}_1\mathcal{M}_3 - 3\mathcal{M}_2^2, \\ \mathcal{M}_5 &= T_5/T_0 - \mathcal{M}_1^5 - 10\mathcal{M}_1^2\mathcal{M}_3 - 10\mathcal{M}_1^3\mathcal{M}_2 - 15\mathcal{M}_1\mathcal{M}_2^2 - 5\mathcal{M}_1\mathcal{M}_4 - 10\mathcal{M}_2\mathcal{M}_3, \\ \mathcal{M}_6 &= T_6/T_0 - \mathcal{M}_1^6 - 15\mathcal{M}_1^4\mathcal{M}_2 - 20\mathcal{M}_1^3\mathcal{M}_3 - 15\mathcal{M}_1^2\mathcal{M}_4 - 45\mathcal{M}_1^2\mathcal{M}_2^2 - \\ &\quad - 60\mathcal{M}_1\mathcal{M}_2\mathcal{M}_3 - 6\mathcal{M}_1\mathcal{M}_5 - 15\mathcal{M}_2^3 - 15\mathcal{M}_2\mathcal{M}_4 - 10\mathcal{M}_3^2. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Як бачимо, усі  $\mathcal{M}_n$  виражаються через комбінації спеціальних функцій  $T_n \equiv T_n(\alpha^*, p)$ :

$$T_n(\alpha^*, p) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^m}{m!} m^n e^{-pm^2}, \quad (3.32)$$

які мають вигляд швидкозбіжних рядів, так як параметр  $p$  із (3.14) приймає лише додатні значення, а величина  $\alpha^*$  також означена вище.

Вираз для якобіана переходу із врахуванням (3.29) матиме наступний вигляд

$$J_1(\rho_1) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 e^{2\pi i \nu_1 \rho_1} \exp \left[ \sum_{n=0}^{m_0} \frac{(-2\pi i)^n}{n!} \mathcal{M}_n \nu_1^n \right]. \quad (3.33)$$

Рівність (3.33) містить поліном за степенями дійсної змінної  $\nu_1$  в аргументі експоненти. Збіжність інтегралу за цією змінною забезпечується парними степенями. Це стає зрозумілим, якщо представити (3.33) таким чином

$$J_1(\rho_1) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ix\rho_1} e^{f(x)} (\cos f_1(x) - i \sin f_1(x)), \quad (3.34)$$

де  $x = 2\pi\nu_1$ , а

$$\begin{aligned} f(x) &= -\frac{1}{2}\mathcal{M}_2 x^2 + \frac{1}{4!}\mathcal{M}_4 x^4 - \frac{1}{6!}\mathcal{M}_6 x^6, \\ f_1(x) &= \mathcal{M}_1 x - \frac{1}{3!}\mathcal{M}_3 x^3 + \frac{1}{5!}\mathcal{M}_5 x^5. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Тут зафіксовано  $m_0 = 6$  для того, щоб зробити (3.34) скінченним, тобто використано наближення застосоване, зокрема, в роботі [117].

Результат інтегрування за змінними  $\nu_1$  у (3.34) можна зобразити як

$$\bar{J}_1(\rho_1) = \exp \left[ - \sum_{n=0}^{n_0} \frac{b_n}{n!} \rho_1^n \right], \quad n_0 \rightarrow \infty. \quad (3.36)$$

Коефіцієнти  $b_n$  є дійсними величинами. Далі наведено вирази для перших п'яти:

$$\begin{aligned} b_0 &= \ln(2\pi) - \ln I_0, \quad b_1 = -J_1/I_0, \quad b_2 = I_2/I_0 + b_1^2, \\ b_3 &= J_3/I_0 - b_1^3 + 3b_1 b_2, \\ b_4 &= -I_4/I_0 + b_1^4 - 6b_1^2 b_2 + 4b_1 b_3 + 3b_2^2, \end{aligned} \quad (3.37)$$

тут використано такі позначення

$$\begin{aligned} I_n &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x^n \cos(f_1(x)) e^{f(x)}, \\ J_n &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x^n \sin(f_1(x)) e^{f(x)}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Як вже було зауважено вище, збіжність інтегралів виражених у (3.38) має місце, якщо

$$\mathcal{M}_2 > 0, \quad \mathcal{M}_4 < 0, \quad \mathcal{M}_6 > 0. \quad (3.39)$$

Умова  $\mathcal{M}_6 > 0$  є необхідною і досатньою для існування величин  $I_n(\alpha^*, p)$  та  $J_n(\alpha^*, p)$ . Результати розрахунків показуть, що значення  $\mathcal{M}_2 > 0$  для будь-яких значень  $\alpha^*$  та  $p$ . Зауважимо, що  $z^* = e^{\beta_c \mu^*}$  та  $p$  із (3.14) є дійсними додатніми величинами.

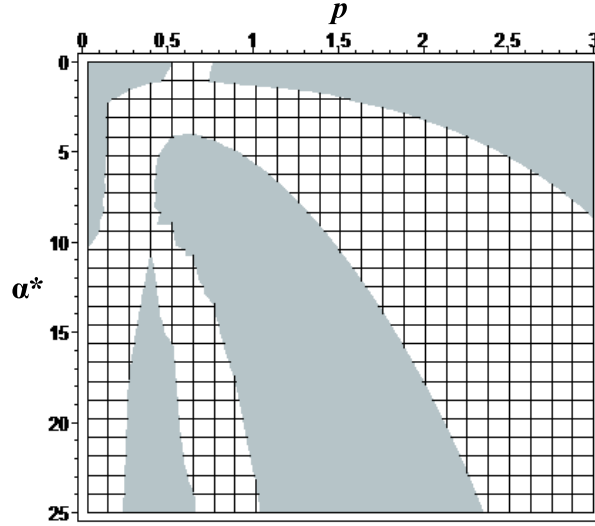


Рис. 3.1. Області значення кумулянта  $\mathcal{M}_6 > 0$  (позначено білим кольором) як функції  $\alpha^*$  та параметра  $p$ .

Кумулянти  $\mathcal{M}_4$  та  $\mathcal{M}_6$  є дійсними, проте можуть бути як додатніми, так і від'ємними. Легко бачити, що існує область значень  $0 < \alpha^* < 25$  та  $0,1 < p < 3$ , яка задовольняє умові (3.39). Тут  $\mathcal{M}_4 < 0$  разом із  $\mathcal{M}_6 > 0$  дозволяють знайти відповідні значення  $b_n$  (див. рисунок 3.1).

Враховуючи проведені вище розрахунки, ВСС коміркової моделі плинну має наступний вигляд

$$\Xi = e^{N_v \mathcal{M}_n} \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} \beta [\mu - \mu^* (1 + \tau)] \rho_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} V(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_n}{n!} N_v^{1-\frac{n}{2}} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right]. \quad (3.40)$$

Представлення (3.40) є наближенням, оскільки значення коефіцієнтів  $b_n$  залежать від кількості кумулянтів, що використані у виразах (3.35). Як показали результати числових розрахунків, нехтування у цих виразах кумулянтами  $\mathcal{M}_n$  із

$n > 6$  не впливає на якісний вигляд рівняння стану коміркової моделі, отриманого в наближенні середнього поля. Це слідує із порівняння результатів розрахунку в цьому наближенні із результатом очного розв'язку коміркової моделі із потенціалом Кюри-Вейса, отриманим в розділі 2.

Ще одним наближенням, яке використовується далі є наближення моделі  $\rho^4$ . Це означає, що кумулянтний ряд у (3.40) є обмеженим до  $n \leq 4$ , а ВСС набуває вигляду

$$\Xi = e^{(\mathcal{M}_0 - b_0)N_v} \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} \beta [\mu - \mu^*(1 + \tau)] \rho_0 - b_1 \sqrt{N_v} \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{3!} \frac{b_3}{\sqrt{N_v}} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3} - \frac{1}{4!} \frac{b_4}{N_v} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right], \quad (3.41)$$

тут використано позначення  $d(k) = b_2 - \beta V(k)$ . Відомо [119–122], що таке наближення дає якісно задовільний опис фазового переходу другого роду з неklasичними значеннями критичних показників для тривимірної моделі Ізінга.

Безсумнівно, числові значення кумулянтів  $\mathcal{M}_n$  та коефіцієнтів  $b_n$  у (3.41) залежать від значення параметра  $p$  (означеного в (3.14)) та параметра  $\chi$  (який визначає частину потенціалу взаємодії, що входить до складу якобіана переходу). Тому для проведення подальших розрахунків, у тому числі числових, потрібно обрати певну форму потенціала взаємодії між складовими системи. У виразі (3.40) можна використовувати потенціали взаємодії, які задовольняють трьом умовам. По-перше, він має складатись із притягальної та відштовхувальної компонент, по-друге, повинен володіти Фур'є-образом, по-третє, має бути скінченним в нулі у прямому і оберненому просторах. Такі умови, зокрема, стали причиною не використовувати у цій роботі систему відліку, яка базується на потенціалі відштовхування твердих кульок, і була застосована для опису поведінки рідинної системи у роботі [76]. Натомість запропоновано підхід для опису поведінки моделі плинну, в якому нема потреби додатково вводити систему відліку як окремий об'єкт. Натомість, виключно для спрощення розрахунків із Фур'є-образу початкового потенціалу взаємодії виділено частину доданку відштовхування (причому не

залежну від хвильового вектора) та використано для розрахунку якобіана переходу до КЗ. Цей виділений доданок не змінює значення міжкоміркової взаємодії, як це видно з (3.9), проте дозволяє отримати якобіан у загальній формі (3.27). Вираз (3.27) залежить від двох параметрів:  $p$  та  $\alpha^*$ . Перший з них —  $p$  — є пропорційним до деякої сталої величини  $\chi$  і визначається типом взаємодії в плинні. Другий параметр —  $\alpha^*$  — означає деяке фіксоване значення активності  $z^* = \exp(\beta\mu^*)$ . З огляду на це, під час проведення конкретних розрахунків було обрано таке значення  $\alpha^* = vz^*$ , що узгоджується із результатами зображеними на рисунку 3.1. Загалом, для кожної певної речовини маємо два параметри,  $p$  та  $\alpha^*$ , які в кінцевому підсумку дають змогу визначити критичні параметри, наприклад, критичну температуру, тиск та густину.

Надалі для опису міжкоміркової взаємодії  $\tilde{U}_{l_{12}}$  (3.3) вибрано потенціал у формі ґраткового аналогу потенціалу Морзе [123, 124] із компонентою притягання

$$U_{l_{12}} = 2De^{-(l_{12}-1)/\alpha_R}, \quad (3.42)$$

та відштовхування

$$\Psi_{l_{12}} = De^{-2(l_{12}-1)/\alpha_R}. \quad (3.43)$$

тут

$$\alpha_R = \alpha/R_0, \quad (3.44)$$

де  $\alpha$  є ефективним радіусом взаємодії. Параметр  $R_0$  — координата мінімуму функції  $\tilde{U}_{l_{12}}$  ( $\tilde{U}(l_{12} = 1) = -D$  визначає глибину потенціальної ями). Для зручності надалі всі віддалі вимірюються в одиницях  $R_0$ . Очевидно, що потенціал Морзе та його ґратковий аналог задовольняють три основних умови для потенціала взаємодії, зазначені в цій роботі. Крім того потенціал Морзе широко застосовується в теорії та комп'ютерних симуляціях для опису поведінки рідких металів [81, 83, 84].

Фур'є-представлення притягальної (3.42) та відштовхувальної (3.43) частин потенціалу Морзе мають такий вигляд

$$U(k) = U(0)(1 + \alpha_R^2 k^2)^{-2} \quad \Psi(k) = \Psi(0)(1 + \alpha_R^2 k^2/4)^{-2} \quad (3.45)$$

тут

$$U(0) = 16D\pi \frac{\alpha_R^3}{v} e^{R_0/\alpha} \quad \text{та} \quad \Psi(0) = D\pi \frac{\alpha_R^3}{v} e^{2R_0/\alpha}. \quad (3.46)$$

Обраний в роботі потенціал має характерну рису: знак величини  $\tilde{U}(0) = \Psi(0) - U(0)$  залежить від параметра  $\alpha_R^{-1}$  так, що

$$\tilde{U}(0) < 0, \quad \text{якщо} \quad \ln 2 < \alpha_R^{-1} < 4 \ln 2;$$

$$\tilde{U}(0) = 0, \quad \text{якщо} \quad \alpha_R^{-1} = 4 \ln 2;$$

$$\tilde{U}(0) > 0, \quad \text{якщо} \quad \alpha_R^{-1} > 4 \ln 2.$$

Крім цього, Фур'є-образ загального потенціалу взаємодії  $\tilde{U}(k)$  із (3.6) може обертатися в нуль при певному значенні хвильового вектора  $\mathbf{k}$ . Щоб врахувати ці особливості поведінки Фур'є-образу потенціалу взаємодії розвинутий загальний спосіб розрахунку якобіана переходу.

У даному дослідженні використовуються значення параметра потенціала взаємодії  $\alpha_R^{-1} = 3 \ln 2$ , а також параметрів моделі

$$\alpha^* = 15, \quad p = 0.8, \quad \chi = 1.695. \quad (3.47)$$

Як наслідок, кумулянти  $\mathcal{M}_n$  та  $b_n$  мають наступні числові значення

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_0 &= 3.6996, & \mathcal{M}_1 &= 1.3484, & \mathcal{M}_2 &= 0.4525, & \mathcal{M}_3 &= 0.0418, \\ \mathcal{M}_4 &= -0.0146, & \mathcal{M}_5 &= -0.0339, & \mathcal{M}_6 &= 0.0212, \\ b_0 &= -1.1050, & b_1 &= -3.6552, & b_2 &= 4.4291, & b_3 &= -4.5509, & b_4 &= 5.4961. \end{aligned} \quad (3.48)$$

### 3.2.1. Велика статистична сума та термодинамічні характеристики

Отриманий вище вираз (3.41) дає змогу знайти залежність тиску  $P$  від температури  $T$  та хімічного потенціалу  $\mu$ , використовуючи відоме співвідношення

$$PV = k_B T \ln \Xi, \quad (3.49)$$

а також, обчислити середнє число частинок  $\bar{N}$

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu}. \quad (3.50)$$

Хімічний потенціал можна виразити як функцію числа частинок або середньої густини, використовуючи вираз (3.50), тобто

$$\bar{n} = \frac{\bar{N}}{N_v} = \left( \frac{\bar{N}}{V} \right) v, \quad (3.51)$$

де  $v$  є об'ємом комірки і параметром моделі.

Використання вище наведених співвідношень дає змогу виразити тиск  $P$  як функцію температури  $T$  та середньої густини  $\bar{n}$ , об'єднуючи (3.49) та (3.50). Ця функція  $P = P(\bar{n}, T)$  є нічим іншим, як рівнянням стану системи.

Ці міркування буде використано згодом, та спершу потрібно розрахувати ВСС. Для цього у (3.41) здійснено наступну заміну змінних

$$\rho_{\mathbf{k}} = \eta_{\mathbf{k}} + n_c \sqrt{N_v} \delta_{\mathbf{k}}, \quad (3.52)$$

щоб отримати

$$\begin{aligned} \Xi = e^{N_v(\mathcal{M}_0 - b_0) + N_v E_0(\mu)} \int (d\eta)^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} M \eta_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \tilde{d}(k) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \right. \\ \left. - \frac{b_4}{4! N_v} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_c}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right]. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Тут використано позначення:

$$\begin{aligned} M &= \beta \mu - \beta \mu^* (1 + \tau) - \tilde{b}_1, \\ \tilde{b}_1 &= a_1 + \tilde{d}(0) n_c + \frac{b_4}{6} n_c^3, \\ \tilde{d}(k) &= \tilde{b}'_2 - \beta V(k), \\ \tilde{b}'_2 &= b_2 - n_c^2 \frac{b_4}{2}, \\ n_c &= -b_3/b_4, \end{aligned} \quad (3.54)$$

а вираз для функції  $E_0(\mu)$  є наступним

$$E_0(\mu) = Mn_c + \frac{1}{2}\tilde{d}(0)n_c^2 + \frac{b_4}{24}n_c^4. \quad (3.55)$$

Вираз подібний до (3.53) було отримано у [125] для статистичної суми моделі Ізінга у зовнішньому полі, найпростішої моделі магнітної системи. В описі фазового переходу рідина-газ хімічний потенціал відіграє роль зовнішнього поля. Тому є всі підстави використовувати результати, отримані в [125] у поточному дослідженні. Поведінку параметра порядку було досліджено у низці робіт [120, 126]. Як результат, розраховано рівняння стану моделі Ізінга у зовнішньому полі. Використання представлення статистичної суми у формі (3.53) дало змогу отримати криву співіснування та спінодалі в координатах температура-намагнічення [121, 122]. Проте подальше застосування цих результатів для опису фазового переходу в системі плину потребує додаткових розрахунків. Попри візуальну подібність виразів для статистичної суми моделі Ізінга в зовнішньому полі [120–122, 125, 126] та ВСС коміркової моделі плину (3.53), є вагома відмінність у розрахунку рівнянь стану цих двох систем. У випадку моделі Ізінга, намагніченість є параметром порядку, що є функцією температури, зовнішнього поля та мікроскопічних параметрів моделі [120]. Її шукають як похідну від вільної енергії за зовнішнім полем. Параметром порядку коміркової моделі є різниця між густинами рідинної та газової фаз. На початковому етапі розрахунку ця величина є функцією температури, хімічного потенціалу та мікроскопічних параметрів моделі. На відміну від зовнішнього поля в магнетику, хімічний потенціал неможливо виміряти в експерименті. Рівняння (3.50) дає можливість виразити ефективний хімічний потенціал  $M$  (далі хімічний потенціал) із (3.53) як функцію густини та використати його для виведення явної форми рівняння стану (3.49). Після такого розрахунку отримано залежність тиску від температури та густини (замість температури та хімічного потенціалу, як це було б, якщо формально перенести результати отримані для моделі Ізінга в зовнішньому полі на випадок коміркової моделі плину). Саме тому пошук залежності хімічного потенціалу від температури, густини та мікроскопічних параметрів моделі займає центральне місце у процесі виведення рівняння

стану системи рідина-газ.

### 3.2.2. Великий термодинамічний потенціал коміркової моделі плину у наближенні нульової моди

Для виконання описаної вище процедури слід використати наступне представлення ВСС коміркової моделі плину

$$\Xi = \sqrt{N_v} e^{N_v(\mathcal{M}_0 - b_0 + E_0(\mu))} Z_p \int_{-\infty}^{\infty} (d\rho_0) \exp \left[ N_v E(\rho_0) \right], \quad (3.56)$$

де

$$E(\rho_0) = M\rho_0 - \frac{1}{2}\tilde{d}(0)\rho_0^2 - \frac{b_4}{24}\rho_0^4, \quad (3.57)$$

$$Z_p = \int (d\eta)^{N_v-1} \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \tilde{d}(k) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \frac{b_4}{4!N_v} \sum'_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_c}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right]. \quad (3.58)$$

В останньому виразі знак штриха біля сум за хвильовими векторами означають, що  $\mathbf{k} \neq 0$ . Як видно з виразу (3.58),  $Z_p$  не є функцією хімічного потенціалу, а отже, похідна від  $Z_p$  за хімічним потенціалом дорівнює нулю. Це у свою чергу означає, що вклад від  $Z_p$  у рівняння стану (3.49) не даватиме залежності від густини та внеску в середнє число частинок  $\bar{N}$ . Беручи це до уваги, можна розрахувати ВСС у наближенні типу середнього поля (e.g. [127]), або так званому наближенні нульової моди. Ідея цього наближення полягає у врахуванні внеску лише від колективних змінних із значенням хвильового вектора  $\mathbf{k} = 0$ , тобто вважається, що  $\rho_{\mathbf{k}} = 0$  для  $\mathbf{k} \neq 0$ , в той час як  $\rho_0 \neq 0$ ). Є сенс використовувати таке наближення для опису поведінки системи в широкому діапазоні температур, виключаючи вузький окіл критичної точки. У критичній області важливим є вклад від змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} \neq 0$ . Вони дозволяють врахувати вплив далекосяжних флуктуацій, які відіграють ключову роль в описі критичної поведінки. Відповідні розрахунки представлено у розділі 4.

Надалі символом  $\Xi_0$  буде позначено ВСС (3.56) у наближенні нульової моди:

$$\Xi_0 = \sqrt{N_v} e^{N_v(\mathcal{M}_0 - b_0 + E_0(\mu))} \int_{-\infty}^{\infty} (d\rho_0) \exp \left[ N_v E(\rho_0) \right]. \quad (3.59)$$

Вже на цьому етапі розрахунку ВСС можна отримати вираз для критичної температури. Для пошуку температури переходу у наближенні середнього поля [54, 127] слід скористатись умовою

$$\tilde{d}(0) \Big|_{T=T_c} = 0, \quad (3.60)$$

яка із врахуванням (3.54) дає відповідні рівності:

$$\beta_c = \frac{\tilde{b}'_2}{V(0, T_c)}, \quad k_B T_c = \frac{V(0, T_c)}{\tilde{b}'_2}. \quad (3.61)$$

У випадку  $T \neq T_c$  має місце наступний вираз

$$\tilde{d}(0) = b'_2 - \beta V(0). \quad (3.62)$$

Його легко переписати у більш наочну форму

$$\tilde{d}(0) = \tilde{b}_2 \frac{\tau}{1 + \tau}, \quad \text{де} \quad \tilde{b}_2 = \tilde{b}'_2 \frac{16e^{-\alpha_R^{-1}} - 1}{16e^{-\alpha_R^{-1}} - 1 + \chi}. \quad (3.63)$$

Зважаючи на те, що в термодинамічній границі  $N_v$  прямує до безмежності, для асимптотичного розрахунку в (3.59) інтеграла за  $\rho_0$  доцільно використати метод Лапласа (про який детально йшлося у розділі 2) та отримати наступний вираз для ВСС

$$\ln \Xi_0 = N_v (\mathcal{M}_0 - b_0 + E_0(\mu)) + N_v E(\bar{\rho}_0), \quad (3.64)$$

де

$$E(\bar{\rho}_0) = M\bar{\rho}_0 - \frac{1}{2}\tilde{d}(0)\bar{\rho}_0^2 - \frac{b_4}{24}\bar{\rho}_0^4, \quad (3.65)$$

а  $\bar{\rho}_0$  є таким розв'язком рівняння

$$M - \tilde{d}(0)\bar{\rho}_0 - \frac{b_4}{6}\bar{\rho}_0^3 = 0, \quad (3.66)$$

що веде до максимуму функції  $E(\bar{\rho}_0)$ . Відповідно до методу Лапласа, друга похідна від  $E(\bar{\rho}_0)$  за  $\rho_0$  повинна бути від'ємною, відтак кожен розв'язок  $\bar{\rho}_0$  має задовільняти умові

$$\bar{\rho}_0 > \rho_{00}, \quad \rho_{00} = \left( -\frac{2\tilde{d}(0)}{b_4} \right)^{1/2}. \quad (3.67)$$

Метод Кардано дає можливість точно знайти корені рівняння (3.66) як функцію  $\bar{\rho}_0(\tau, M)$  (див. додаток А). В області температур  $T > T_c$  існує єдиний дійсний розв'язок  $\bar{\rho}_0$ :

$$\bar{\rho}_0 = \left( \frac{3M}{b_4} + \sqrt{Q} \right)^{1/3} + \left( \frac{3M}{b_4} - \sqrt{Q} \right)^{1/3}, \quad (3.68)$$

тут дискримінант  $Q$  рівняння (3.66) виражається формулою

$$Q = \left( \frac{2\tilde{d}(0)}{b_4} \right)^3 + \left( \frac{3M}{b_4} \right)^2. \quad (3.69)$$

В області температур  $T < T_c$  складається дещо складніша ситуація із коренями рівняння (3.66). Число дійсних розв'язків  $\bar{\rho}_0$  залежить від значень хімічного потенціалу. Для будь-якого  $|M| > M_q$ , де

$$M_q = \frac{b_4}{3} \left( -\frac{2\tilde{d}(0)}{b_4} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.70)$$

існує єдиний корінь (3.68) (як і у випадку  $T > T_c$ ). Для  $|M| < M_q$  рівняння (3.66) має три дійсних розв'язки (детальніше в додатку А).

Відповідно до (3.49) залежність тиску від температури та хімічного потенціалу має наступний вигляд

$$\frac{PV}{k_B T} = N_v (\mathcal{M}_0 - b_0 + E_0(\mu) + E(\bar{\rho}_{0i})), \quad (3.71)$$

тут функцію  $E_0(\mu)$  означено (3.55), а функція  $E(\bar{\rho}_{0i})$

$$E(\bar{\rho}_{0i}) = M\bar{\rho}_{0i} - \frac{\tilde{b}_2}{2} \frac{\tau}{1+\tau} \bar{\rho}_{0i}^2 - \frac{b_4}{24} \bar{\rho}_{0i}^4. \quad (3.72)$$

Більше того, якщо рівняння (3.66) має три дійсних розв'язки, то слід обрати той, який веде до максимуму функції  $E(\bar{\rho}_{0i})$ . На рис. 3.2 зображено величину  $E(\bar{\rho}_{0i})$

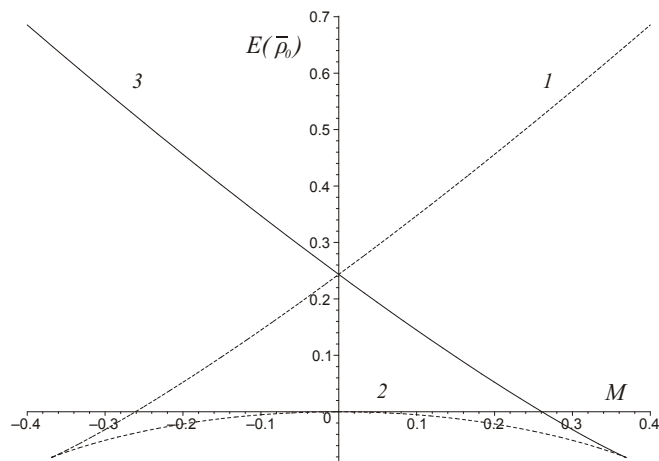


Рис. 3.2. Залежність функції  $E(\bar{\rho}_{0i})$  від значень хімічного потенціалу  $M$ .  $E(\bar{\rho}_{01})$  відповідає кривій 1,  $E(\bar{\rho}_{02})$  — кривій 2,  $E(\bar{\rho}_{03})$  — кривій 3.

як функцію хімічного потенціалу із врахуванням кожного розв'язку  $\bar{\rho}_{0i}$ . Числові та графічні результати отримано з використанням параметру потенціалу Морзе  $\alpha_R^{-1} = 3\ln 2$  та параметрів моделі  $\alpha^* = 15$ ,  $p = 0.8$ ,  $\chi = 1.695$ . З рис. 3.2 легко бачити, що розв'язок  $\bar{\rho}_{01}$  відповідає максимуму  $E(\bar{\rho}_{0i})$  для всіх  $M > 0$ , а  $\bar{\rho}_{03}$  — для  $M < 0$ .

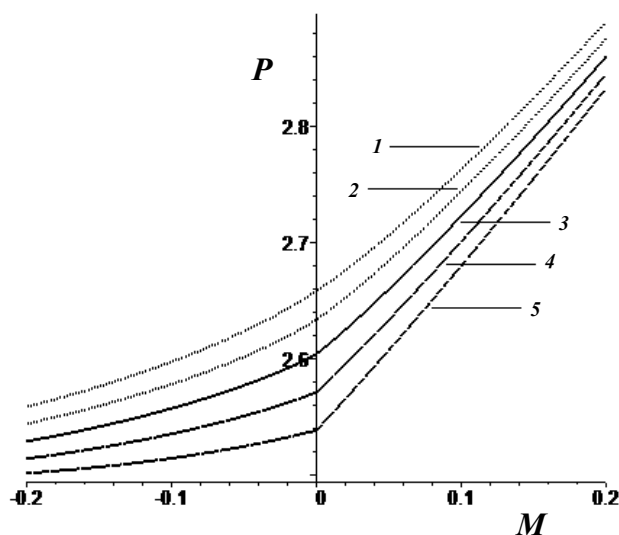


Рис. 3.3. Залежність тиску  $P$  від хімічного потенціалу  $M$  при значеннях відносної температури  $\tau = 0.2$  (крива 1),  $\tau = 0.1$  (крива 2),  $\tau = 0$  (крива 3),  $\tau = -0.1$  (крива 4),  $\tau = -0.2$  (крива 5).

Криві тиску як функції хімічного потенціалу в області температур вище та нижче критичної температури зображено на рисунку 3.3, звідки видно, що тиск є

гладкою функцією хімічного потенціалу за температур  $\tau \geq 0$ .

Для будь-якого  $\tau < 0$  крива  $P = P(M)$  має злам в точці  $M = 0$ . Очевидно, що похідна  $\partial P / \partial M$  зліва від точки  $M = 0$  є відмінною від такої ж похідної справа від  $M = 0$ , а отже, відповідатиме різним густинам.

### 3.2.3. Визначення залежності хімічного потенціалу від температури та середньої густини

Спираючись на (3.50) та (3.51) неважко знайти середню густину системи:

$$\bar{n} = n_c + \bar{\rho}_0. \quad (3.73)$$

Використання величини  $\bar{\rho}_0 = \bar{n} - n_c$  у виразі (3.66) призводить до рівняння

$$M = \tilde{d}(0)(\bar{n} - n_c) + \frac{b_4}{6}(\bar{n} - n_c)^3, \quad (3.74)$$

що містить зв'язок хімічного потенціалу із середньою густиною. Це рівняння дає можливість виразити  $M$  через температуру та густину, і записати рівняння стану коміркової моделі плин у явній формі. Криві функції  $M = M(\bar{n})$  за різних температур  $T > T_c$  зображено на рисунку 3.4.

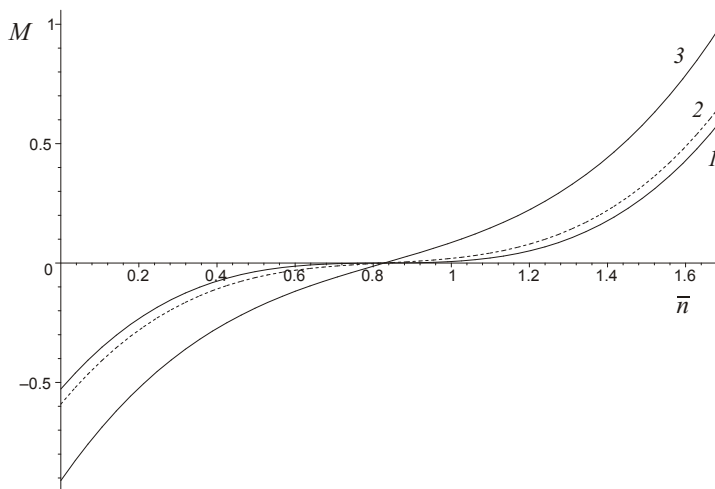


Рис. 3.4. Залежність хімічного потенціалу  $M$  від густини  $\bar{n}$  при  $T > T_c$ : крива 1 відповідає відносній температурі  $\tau = 0.01$ , крива 2 —  $\tau = 0.1$ , крива 3 —  $\tau = 1$ .

Легко бачити, що у випадку  $T = T_c$  вираз для хімічного потенціалу є таким

$$M_c = \frac{b_4}{6}(\bar{n} - n_c)^3. \quad (3.75)$$

Як наслідок, рівняння для ізотерми, що відповідає критичній температурі, має наступний вигляд

$$\frac{Pv}{k_B T_c} = f_c + \frac{b_4}{24}\bar{n}(\bar{n} - n_c)^3 - \frac{b_4}{24}(\bar{n} - n_c)^4, \quad (3.76)$$

тут

$$f_c = \mathcal{M}_0 - b_0 + \frac{b_4}{4!}n_c^4, \quad (3.77)$$

а вираз для тиску в критичній точці

$$P_c = \frac{kT_c f_c}{v}. \quad (3.78)$$

Рівняння стану в області температури  $T > T_c$  має вигляд

$$\frac{Pv}{k_B T} = f + \frac{\tilde{b}_2}{2} \frac{\tau}{1 + \tau} \bar{n}^2 + \frac{b_4}{6} \bar{n}(\bar{n} - n_c)^3 - \frac{b_4}{24}(\bar{n} - n_c)^4, \quad (3.79)$$

тут

$$f = f_c + \frac{1}{2} \tilde{d}(0) n_c^2. \quad (3.80)$$

Ізотерми тиску побудовані на основі рівняння (3.79) зображено на рисунку 3.5.

У випадку температури нижчої, ніж критична  $T_c$ , залежність хімічного потенціалу від середньої густини зображена на рисунку 3.6. Більше того, частини кривої, позначені як 1 та 2, відповідають максимуму виразу  $E(\bar{\rho}_0)$ , що узгоджується із графіком на рисунку 3.2. Розв'язок  $\bar{\rho}_{01}$  відноситься до додатнього значення  $M$ , а  $\bar{\rho}_{03}$  — до від'ємного. Згідно з методом Лапласа, інші розв'язки  $\bar{\rho}_{0n}$  не грають ролі у розрахунку функції  $E(\bar{\rho}_0)$ .

В області температури вище критичної  $T_c$  хімічний потенціал  $M$  є гладкою неперервною функцією середньої густини. Це зображено на рисунку 3.4. З рисунку 3.6 видно, що за температур  $T < T_c$  крива хімічного потенціалу  $M$  як функція густини має розрив, коли  $M$  змінює свій знак. При цьому від'ємні значення  $M$  відповідають області низької густини (порівняно з  $n_c$ ), а додатні значення  $M$  —

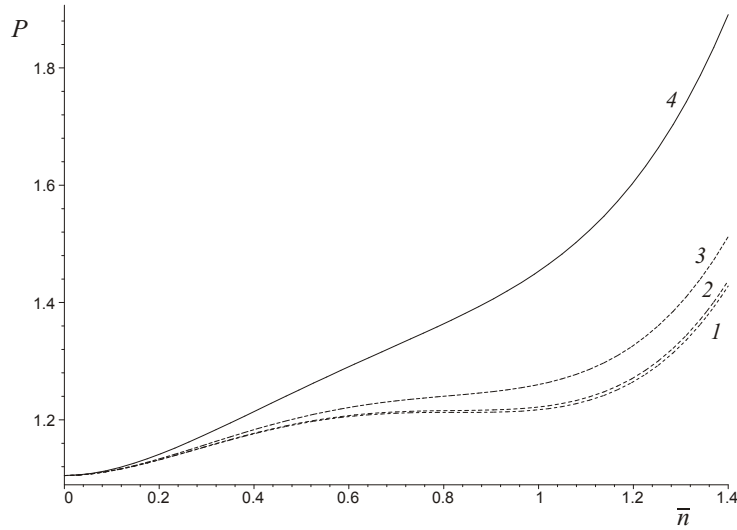


Рис. 3.5. Залежність тиску  $P$  від середньої густини  $\bar{n}$  при відносній температурі  $\tau = 0$  (крива 1),  $\tau = 0.01$  (крива 2),  $\tau = 0.1$  (крива 3) і  $\tau = 1.5$  (крива 4).

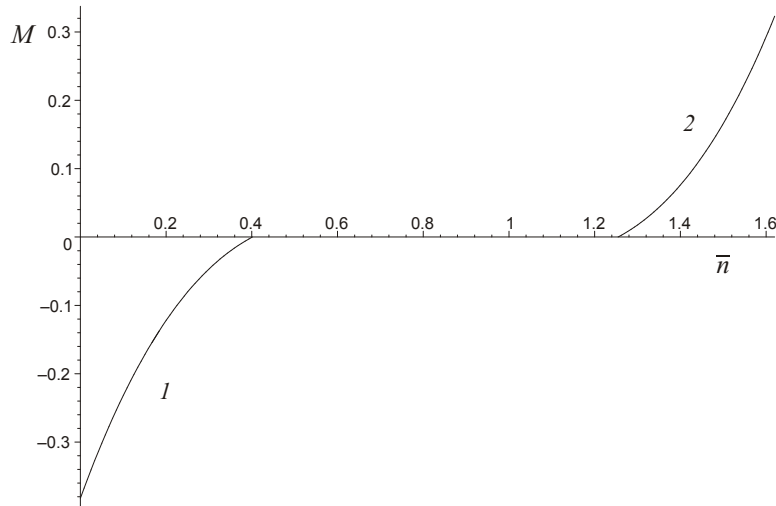


Рис. 3.6. Відповідність між середньою густиною  $\bar{n}$  коміркової моделі плинну та значеннями хімічного потенціалу  $M$ ; крива 1 відповідає газовій фазі, а крива 2 — рідинній фазі.

області високої густини. Хімічний потенціал (тобто ефективний хімічний потенціал  $M$ , що пропорційний  $\beta\mu$ ) є контролюючим параметром у великому канонічному розподілі. Ця величина визначає середню кількість частинок за певної фіксованої температури для заданого потенціалу взаємодії між частинками. Таким чином, густину системи можна однозначно визначати, змінюючи значення  $M$ .

Співвідношення між значеннями  $M$  та густиною системи, розраховане при  $T < T_c$  за допомогою формули (3.74), зображено на рисунку 3.7. Існує декілька

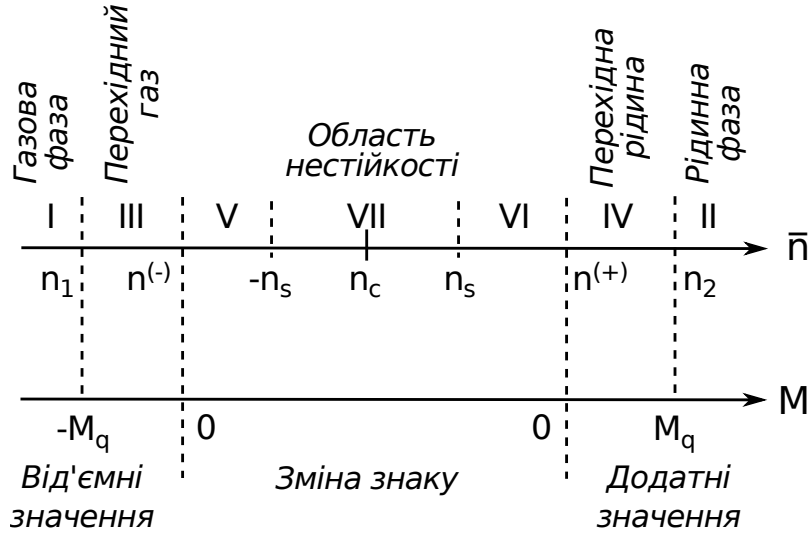


Рис. 3.7. Співвідношення між областями густини  $\bar{n}$  коміркової моделі плинун та значеннями хімічного потенціалу  $M$  при  $T < T_c$ .

характерних значень  $M$ . Перше з них — це  $|M| = M_q$  (3.70). При  $M = -M_q$  густина системи визначається з виразу

$$n_1 = n_c - n_f, \quad (3.81)$$

де

$$n_f = \left( -\frac{8\tilde{b}_2}{b_4} \frac{\tau}{\tau + 1} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (3.82)$$

випадок  $M = M_q$  веде до

$$n_2 = n_c + n_f. \quad (3.83)$$

Значення величин  $n_1(T)$  та  $n_2(T)$  зображені на рисунку 3.7. Для всіх  $|M| > M_q$  існує єдиний розв'язок  $\bar{\rho}_0$  рівняння (3.66); область значень  $M < -M_q$  відповідає густинам газової фази ( $\bar{n} < n_1$ ); область значень  $M > M_q$  описує рідинну фазу ( $\bar{n} > n_2$ ).

Існує особливе значення хімічного потенціалу  $M = 0$ . У границі  $M$ , що прямує до нуля знизу, середня густина приймає значення

$$n^{(-)} = \lim_{M \rightarrow -0} \bar{n} = n_c + \lim_{M \rightarrow -0} \bar{\rho}_{03} = n_c - n_t, \quad (3.84)$$

тут

$$n_t = \left( -\frac{6\tilde{b}_2\tau}{b_4(1 + \tau)} \right)^{1/2}. \quad (3.85)$$

Якщо  $M$  прямує до нуля зверху, тоді

$$n^{(+)} = \lim_{M \rightarrow +0} \bar{n} = n_c + \lim_{M \rightarrow +0} \bar{\rho}_{01} = n_c + n_t. \quad (3.86)$$

Фазовий перехід першого роду відбувається, коли хімічний потенціал обертається в нуль. Стрибок густини виникає в області температур, нижче критичної  $T_c$ , де  $M$  змінює свій знак

$$\Delta \bar{n} = n^{(+)} - n^{(-)} = 2n_t. \quad (3.87)$$

За температури  $T < T_c$  рівняння стану коміркового плинну має наступний вигляд

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{kT} = & \left[ f + \frac{\tilde{b}_2}{2} \frac{\tau}{1+\tau} n_c^2 + \frac{b_4}{6} \bar{n} (\bar{n} - n_c)^3 - \frac{b_4}{24} (\bar{n} - n_c)^4 \right] \\ & \times \left[ \Theta(n^{(-)} - \bar{n}) + \Theta(\bar{n} - n^{(+)}) \right], \end{aligned} \quad (3.88)$$

де величини  $n^{(-)}$  та  $n^{(+)}$  означені в (3.84) та (3.86). Ізотерми тиску побудовані на основі рівняння (3.88) зображено на рисунку 3.8.

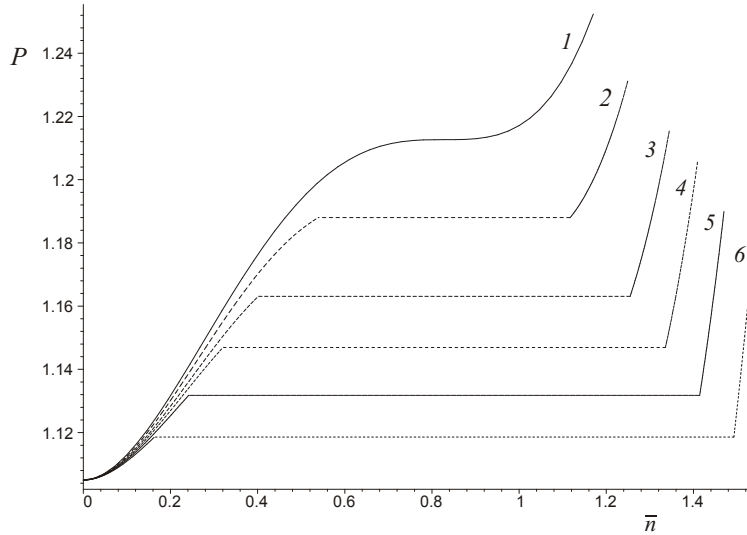


Рис. 3.8. Залежність тиску  $P$  від середньої густини  $\bar{n}$  при  $\tau = 0$  (крива 1),  $\tau = -0.07$  (крива 2),  $\tau = -0.15$  (крива 3),  $\tau = -0.2$  (крива 4),  $\tau = -0.25$  (крива 5),  $\tau = -0.3$  (крива 6).

В області температур  $T > T_c$  стрибок густини відсутній, оскільки рівняння (3.66) має єдиний розв'язок  $\bar{\rho}_0$ , який є неперервною функцією  $M$ . Також за таких

температур справедливим є наступне

$$n^{(-)} = n^{(+)} = n_c, \quad (3.89)$$

а рівняння стану (3.88) стає ідентичним рівнянню стану (3.79), що описує поведінку коміркової моделі плин у області температур  $T > T_c$ .

### 3.3. Прямий спосіб розрахунку коміркової моделі плин

Розглянемо прямий спосіб розрахунку ВСС із якобіаном переходу (3.27), яка має вигляд

$$\Xi = \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \beta \mu \rho_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} V(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \prod_{l=1}^{N_v} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-pm^2} \delta(\rho_l - m) \right]. \quad (3.90)$$

Наявність у якобіані переходу величини  $v$  на відміну від параметра  $\alpha^*$ , який фігурує у подібному виразі (3.27) зумовлена тим, що у ВСС (3.10) не було використано тотожність (3.11).

Виконаємо перетворення Стратоновича-Хаббарда для доданку, що включає ефективну взаємодію

$$\exp \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} V(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] = g_V \int (dt)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \frac{t_{\mathbf{k}} t_{-\mathbf{k}}}{V(k)} + \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} t_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right], \quad (3.91)$$

$$g_V = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} (2\pi\beta V(k))^{-\frac{1}{2}}.$$

Змінні  $t_{\mathbf{k}}$  є комплексними величинами  $t_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}}^{(c)} - it_{\mathbf{k}}^{(s)}$ , де  $t_{\mathbf{k}}^{(c)}$  та  $t_{\mathbf{k}}^{(s)}$  є, відповідно, дійсною та уявною частиною. Для елемента фазового об'єму маємо

$$(dt)^{N_v} = dt_0 \prod'_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} dt_{\mathbf{k}}^{(c)} dt_{\mathbf{k}}^{(s)}.$$

Штрих біля знаку добутку означає, що  $\mathbf{k} > 0$ .

Варто зауважити, що обов'язковою умовою перетворення (3.91) є  $V(k) > 0$ . Це обмежує клас потенціалів із якими застосовний прямий спосіб розрахунку

(на відміну від загального способу, де такого обмеження нема). З іншого боку, розрахунки суттєво спрощуються, і це буде показано далі.

Беручи до уваги форму потенціалу взаємодії (3.3) із компонентами (3.42) та (3.43), легко бачити, що ефективний потенціал  $-V(k)$  (3.9) є від'ємним, коли  $\chi > 0$  та

$$\ln 2 < R_0/\alpha_R^{-1} < 4 \ln 2 \quad (3.92)$$

Беручи до уваги перетворення (3.91), ВСС (3.90) можна записати як

$$\Xi = g_V \int (dt)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \frac{t_{\mathbf{k}} t_{-\mathbf{k}}}{V(k)} \right] J(\tilde{t}_1). \quad (3.93)$$

У просторі вузлових змінних  $\rho_1$  якобіан переходу  $J(\tilde{t}_1)$  факторизується

$$J(\tilde{t}_1) = \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-pm^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu_1 e^{-2\pi i \nu_1 m} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_1 \exp \left[ 2\pi i \left( \nu_1 + \frac{\tilde{t}_1}{2\pi} i \right) \rho_1 \right], \quad (3.94)$$

де  $t_1$  є аналогом змінної  $t_{\mathbf{k}}$  в прямому просторі

$$t_1 = \frac{1}{\sqrt{N_v}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} t_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad (3.95)$$

а також введено позначення

$$\tilde{t}_1 = t_1 + \beta\mu. \quad (3.96)$$

Очевидно, що інтеграли за  $\rho_1$  у якобіані (3.94) містять дельта-функції, які знімають інтегрування за змінними  $\nu_1$ . Як наслідок, отримуємо точне представлення ВСС

$$\Xi = g_V \int (dt)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \frac{t_{\mathbf{k}} t_{-\mathbf{k}}}{V(k)} \right] \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda} \left( \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{m\tilde{t}_1} e^{-pm^2} \right) \quad (3.97)$$

Для отримання кількісних характеристик моделі, ряд у добутку за  $\mathbf{l}$  у виразі (3.97) зручно представити у вигляді кумулянтного розкладу

$$\tilde{J}_1(\tilde{t}_1) = \exp \left[ -\sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{n!} \tilde{t}_1^n \right]. \quad (3.98)$$

Коефіцієнти  $c_n$  є явними аналітичними функціями параметрів  $p$  та  $v$  (див. додаток Б), на відміну від коефіцієнтів  $b_n$  отриманих у розділі 3.2 [26]. Коефіцієнти  $b_n$  були

складно виражені через інтеграли, які містили кумулянтні ряди. Тому їх було можливо розрахувати лише чисельно. Як наслідок, було отримано наближений вираз ВСС (3.40).

Очевидно, що  $p$  та  $v$  є інструментальними параметрами у цьому підході. Більше того, між ними існує однозначна залежність (детальніше в додатку В)

Для подальшого розрахунку ВСС доцільно використовувати змінні  $\tilde{t}_{\mathbf{k}}$ . Тоді якобіан переходу не буде функцією хімічного потенціалу, що насправді зробить процедуру обчислення набагато простішою. Перехід у (3.97) до змінних  $\tilde{t}_{\mathbf{k}}$  здійснюється за допомогою (3.96), щоб отримати наступне

$$\Xi = g_V \exp \left[ - \left( c_0 + \frac{\beta \mu^2}{2V(0)} \right) N_v \right] \int (d\tilde{t})^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} \left( \frac{\mu}{V(0)} - c_1 \right) \tilde{t}_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} D(k) \tilde{t}_{\mathbf{k}} \tilde{t}_{-\mathbf{k}} - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{c_n}{n!} N_v^{\frac{1-n}{2}} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_c}} \tilde{t}_{\mathbf{k}_1} \dots \tilde{t}_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right]. \quad (3.99)$$

Тут  $-V(0)$  — це ефективний потенціал взаємодії при  $|\mathbf{k}| = 0$ , а також

$$D(k) = c_2 + \frac{1}{V(k)\beta}.$$

Важливо, що функціональне представлення ВСС коміркової моделі плинну (3.99) є точним, хоч і візуально подібним на наближений вираз (3.40).

### 3.3.1. Розрахунок явного вигляду великої статистичної суми в наближенні типу молекулярного поля

Надалі використовуються міркування наведені в розділі 3.2.2, щоб отримати рівняння стану та фізичні характеристики системи, оскільки вираз (3.99), подібно до (3.40), містить нескінченний ряд в аргументі підінтегральної експоненти. Тому ВСС (3.99) розраховується в наближенні моделі  $\rho^4$ . Зробивши заміну змінних

$$\tilde{t}_{\vec{k}} = \rho_{\vec{k}} + c_{34} \sqrt{N_v} \delta_{\vec{k}}, \quad c_{34} = -\frac{c_3}{c_4},$$

отримується вираз

$$\Xi = g_V e^{N_v(E_\mu - c_0)} \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} M \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{c_4}{24} \frac{1}{N_v} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_c}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right], \quad (3.100)$$

де

$$\begin{aligned} E_\mu &= -\frac{\beta V(0)}{2} (M + \tilde{c}_1)^2 + M c_{34} + \frac{d(0)}{2} c_{34}^2 - \frac{c_4}{24} c_{34}^4, \\ M &= \frac{\mu}{V(0)} - \tilde{c}_1; \quad \tilde{c}_1 = c_1 + d(0) c_{34} + \frac{c_4}{6} c_{34}^3. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Коефіцієнт  $d(k)$  має вигляд

$$d(k) = \frac{1}{\beta V(k)} - \tilde{c}_2, \quad \tilde{c}_2 = \frac{c_4}{2} c_{34}^2 - c_2. \quad (3.102)$$

Варто звернути увагу на те, що завдяки використанню перетворення Стратоновича-Хаббарда (3.91) вирази для ефективного потенціалу  $M$ , величини  $E_\mu$  та коефіцієнта  $d(k)$  суттєво відрізняються від своїх аналогів:  $M$  і  $\tilde{d}(k)$  із (3.54) та функції  $E_0(\mu)$  із (3.55). Тому не дивно, що надалі у цьому розділі для проведення числових розрахунків використовуються значення відношення параметрів потенціалу взаємодії  $\alpha_R^{-1} = 3 \ln 2$  та параметрів моделі

$$p = 0.8000, \quad v = 4.8598, \quad \chi = 2.5173, \quad (3.103)$$

які також відрізняються від значень параметрів (3.47).

Для розрахунку виразу (3.100) використовується наближення типу середнього поля (наближення нульової моди), як і в розділі 3.2.2. Тому ВСС (3.100) в цьому наближенні має наступний вигляд

$$\Xi_0 = g'_V e^{N_v E_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_0 \exp [N_v E(\rho_0)]. \quad (3.104)$$

$E(\rho_0)$  отримано із врахуванням заміни змінних  $\rho'_0 = \sqrt{N_v} \rho_0$

$$E(\rho_0) = M \rho_0 - \frac{1}{2} d(0) \rho_0^2 - \frac{c_4}{24} \rho_0^4. \quad (3.105)$$

Як уже згадувалось раніше, формулу для критичної температури слід шукати з умови  $d(0)|_{T=T_c} = 0$ , а отже,

$$k_B T_c = \tilde{c}_2 V(0, T_c), \quad (3.106)$$

де  $V(0, T_c) = V(0)|_{T=T_c}$  це значення функції  $V(0)$  за критичної температури. Так як коефіцієнти  $c_n$  якобіана переходу є функціями  $p$ , цей параметр впливає на значення  $T_c$ . Ця залежність є важливою для застосування запропонованого підходу до конкретних фізичних систем.

Зважаючи на явний вираз для ефективного потенціалу взаємодії (3.9), легко переконатися, що температурна залежність  $d(0)$  виражається наступною формулою

$$\begin{aligned} d(0) &= \tilde{c}_2 \gamma \tau, \quad \tau = \frac{(T - T_c)}{T_c}, \\ \gamma &= \frac{A_0}{A_0 + (\tau + 1)\chi} = -\frac{\tilde{U}(0)}{V(0)}, \quad A_0 = 16e^{-\frac{R_0}{\alpha}} - 1. \end{aligned} \quad (3.107)$$

Пам'ятаємо, що  $\tilde{U}(0) = U(0) - \Psi(0)$  є Фур'є-образом міжкоміркового потенціалу взаємодії.

Так як у термодинамічній границі величина  $N_v$  у показнику підінтегральної експоненти у виразі (3.104) прямує до безмежності, то зручно використати метод Лапласа для проведення інтегрування у цьому виразі, так само, як це зроблено для виразу (3.59), та отримати ВСС у наступній формі

$$\Xi \simeq g'_V \exp [N_v E_\mu + N_v E(\bar{\rho}_0)], \quad (3.108)$$

де величину  $\rho_0 = \bar{\rho}_0$  знаходимо з рівняння

$$\bar{\rho}_{0i}^3 + p_Q \bar{\rho}_{0i} + q_Q = 0, \quad p_Q = \frac{6d(0)}{c_4} \quad q_Q = -\frac{6M}{c_4}. \quad (3.109)$$

$\bar{\rho}_0$  задовольняє умову максимуму  $E(\rho_0)$ . З огляду на явну форму ВСС (3.108), середня густина системи виражається формулою

$$\bar{n} = \frac{\langle N \rangle}{N_v} = \frac{\partial E_\mu}{\partial \beta \mu} + \frac{\partial E_0(\bar{\rho}_0)}{\partial \beta \mu} \Rightarrow \bar{n} = n_g - M + \tilde{c}_2 \kappa \bar{\rho}_0, \quad (3.110)$$

де

$$n_g = -c_1 - c_2 c_{34} + \frac{c_4}{3} c_{34}^3, \quad (3.111)$$

$$\beta V(0) = \frac{1}{\kappa}, \quad \kappa = \tilde{c}_2(\tau\gamma + 1).$$

Так як  $\bar{\rho}_0 = \bar{\rho}_0(\tau, M)$ , рівняння (3.110) описує зв'язок між середньою густиною  $\bar{n}$  та хімічним потенціалом  $M$ . Це рівняння є нелінійним. Воно має різну кількість дійсних розв'язків залежно від того чи  $\tau$  з (3.12) приймає додатні значення, чи — від'ємні. Якщо  $\tau < 0$ , існує три дійсних розв'язки  $\bar{\rho}_{0i}$ , якщо  $T \geq T_c$ , дійсним є лише один.

Для всіх  $\tau$  є три можливих значення  $M$ , які відповідають одному і тому самому значенню середньої густини  $\bar{n}$ . Знайдемо залежність хімічного потенціалу від середньої густини  $M = f(\bar{n}, \tau)$ , використовуючи вираз (3.110). Запишемо рівняння на умову максимуму величини  $E(\rho_0)$  (3.105)

$$M = d(0)\bar{\rho}_{0b} + \frac{c_4}{6}\bar{\rho}_{0b}^3, \quad (3.112)$$

де, відповідно до (3.110),

$$\bar{\rho}_{0b} = \frac{(\bar{n} - n_g + M)}{\kappa}. \quad (3.113)$$

Використавши позначення

$$m = M + \bar{n} - n_g, \quad (3.114)$$

рівняння (3.112) зводиться до наступної форми

$$m^3 + mp_b + q_b = 0, \quad (3.115)$$

де

$$p_b = \frac{6\kappa^2\tilde{c}_2}{c_4} \quad q_b = -\frac{6\kappa^3}{c_4}(\bar{n} - n_g),$$

а його дискримінант

$$D_b = \left(\frac{p_b}{3}\right)^3 + \left(\frac{q_b}{2}\right)^2. \quad (3.116)$$

Оскільки  $p_b < 0$ , значення  $D_b$  може бути додатнім або від'ємним (див. рисунок 3.9). Це впливає на кількість дійсних розв'язків рівняння (3.115). Якщо

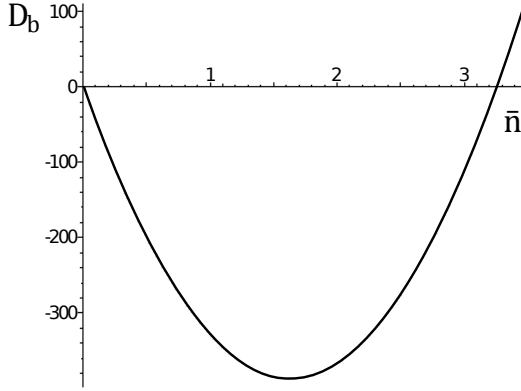


Рис. 3.9. Графік залежності  $D_b$  від середньої густини.

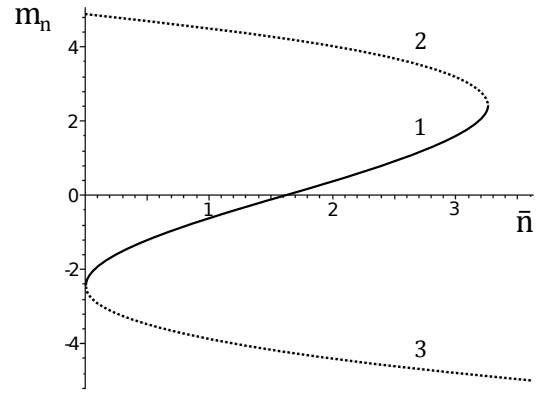


Рис. 3.10. Розв'язки  $m_n$  як функції середньої густини  $\bar{n}$ :  $m_1$  — крива 1,  $m_2$  — крива 2,  $m_3$  — крива 3.

$D_b < 0$ , то рівняння (3.115) має три дійсних корені. Якщо  $D_b = 0$ , то є два значення густини  $\bar{n}$ . У випадку  $D_b > 0$ , рівняння (3.115) має єдиний розв'язок, що описує нефізичну поведінку спадання середньої густини  $\bar{n}$  із зростанням хімічного потенціалу. У області густини  $0 \leq \bar{n} \leq \bar{n}_{max}$   $D_b$  є від'ємним. Це зображено на рисунку 3.9.

Розв'язки рівняння (3.115) мають наступний вигляд

$$\begin{aligned} m_1 &= 2\sqrt{\frac{2\kappa^2\tilde{c}_2}{c_4}} \sin \frac{\alpha_b}{3}, \\ m_2 &= -2\sqrt{\frac{2\kappa^2\tilde{c}_2}{c_4}} \sin \left( \frac{\alpha_b}{3} + \frac{\pi}{3} \right), \\ m_3 &= -2\sqrt{\frac{2\kappa^2\tilde{c}_2}{c_4}} \sin \left( \frac{\alpha_b}{3} - \frac{\pi}{3} \right), \end{aligned} \quad (3.117)$$

де

$$\alpha_b = \arccos \left[ \sqrt{\frac{9c_4}{8\tilde{c}_2^3}} (\bar{n} - n_g) \right].$$

Із виразу (3.114) випливає формула для ефективного потенціалу взаємодії

$$M = m_n - (\bar{n} - n_g). \quad (3.118)$$

Із рисунку 3.10 видно, що розв'язок  $m_1$  із (3.117) є обмеженим. Відповідно, при

вибраних параметрах потенціалу взаємодії хімічний потенціал приймає значення  $-2.5 < M < 2.5$  і зростає зі збільшенням густини (рисунк 3.11). Підстановка двох інших розв'язків,  $m_2$  та  $m_3$ , у вираз (3.118) дає нефізичну поведінку ефективного хімічного потенціалу, а саме його зростання проводить до зменшення густини. Тому очевидно, що вираз для ефективного потенціалу взаємодії приймає вигляд

$$M = m_1 - (\bar{n} - n_g). \quad (3.119)$$

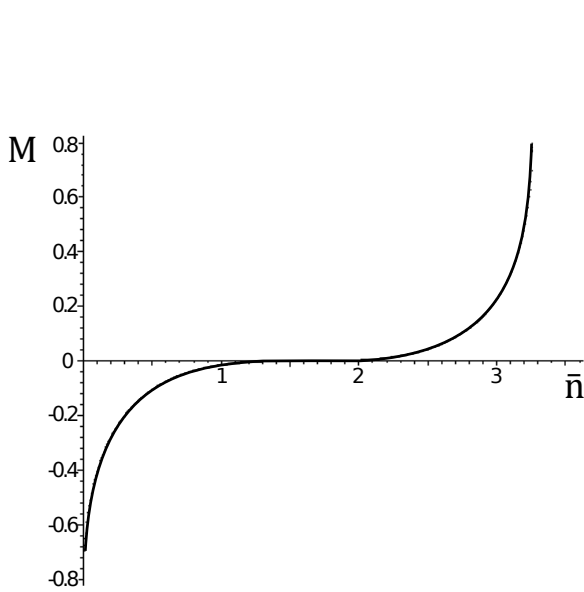


Рис. 3.11. Залежність ефективного хімічного потенціалу  $M$  від середньої густини.

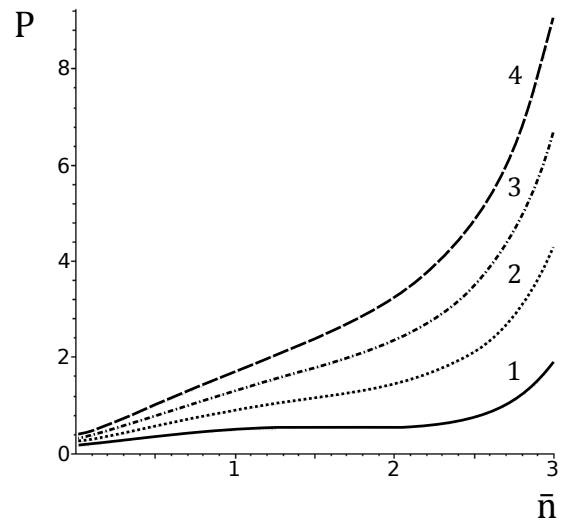


Рис. 3.12. Графік залежності тиску від середньої густини за різних фіксованих значень температури:  $\tau = 0$  (крива 1),  $\tau = 0.5$  (крива 2),  $\tau = 1$  (крива 3),  $\tau = 1.5$  (крива 4).

Повернемось до розрахунку ВСС (3.108). Випадок температур  $T > T_c$  означає єдиний дійсний розв'язок рівняння (3.109)

$$\bar{\rho}_{0b} = \left( \frac{3M}{c_4} + \sqrt{Q} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{3M}{c_4} - \sqrt{Q} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad Q = \left( \frac{2d(0)}{c_4} \right)^3 + \left( -\frac{3M}{c_4} \right)^2. \quad (3.120)$$

У такому разі рівняння стану або, іншими словами, тиск як функція температури і середньої густини має наступний вигляд

$$\frac{Pv}{k_B T_c} = (\tau + 1) \left[ f - \frac{(M + \tilde{c}_1)^2}{2\kappa} + \frac{d(0)}{2\kappa^2} (\bar{n} - n_g + M + \kappa c_{34})^2 \right]$$

$$\left. + \frac{c_4}{8\kappa^4} (\bar{n} - n_g + M + \kappa c_{34})^4 \right], \quad (3.121)$$

$$f = \frac{1}{N_v} \ln g'_V - c_0 + \frac{c_4}{24} c_{34}^4.$$

Вважаючи, що у (3.121)  $T = T_c$ , легко записати явну залежність тиску від густини за критичної температури

$$\frac{Pv}{k_B T_c} = f_c + \frac{M_0}{4\tilde{c}_2} [M_0 + 3\bar{n}|_{T=T_c} - n_g], \quad (3.122)$$

$$f_c = \frac{1}{N_v} \ln g'_V - c_0 + \frac{c_4}{24} c_{34}^4 - \frac{(c_1 + c_4 c_{34}^3/6)^2}{2\tilde{c}_2}.$$

Наступна формула виражає ефективний хімічний потенціал за критичної температури  $M_0$  як функцію середньої густини

$$M_0 = 2 \left( \frac{2\tilde{c}_2^3}{a_4} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left[ \frac{\alpha_c}{3} \right] - (\bar{n}|_{T=T_c} - n_g).$$

Тиск  $P = P(\bar{n})$  виражений формулою (3.121) та  $P|_{T=T_c} = P|_{T=T_c}(\bar{n})$  виражений (3.122) зображені на рисунку 3.12.

### 3.3.2. Поведінка системи в області температур $T < T_c$

Рівняння стану у випадку  $T < T_c$  записується у формі

$$\frac{Pv}{k_B T} = \frac{1}{N_v} \ln g'_V + E_\mu + M\bar{\rho}_{0i} - \frac{1}{2}d(0)\bar{\rho}_{0i}^2 - \frac{c_4}{24}\bar{\rho}_{0i}^4, \quad (3.123)$$

де  $E_\mu$  означено в (3.101), а величини  $\bar{\rho}_{0i}$   $i = 1, 2, 3$  є трьома розв'язками рівняння (3.109) [27]

$$\bar{\rho}_{01} = 2\rho_{0r} \cos \frac{\alpha_m}{3}, \quad \bar{\rho}_{02} = -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{\alpha_m + \pi}{3} \right), \quad \bar{\rho}_{03} = -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{\alpha_m - \pi}{3} \right). \quad (3.124)$$

де

$$\rho_{0r} = \sqrt{-\frac{2d(0)}{c_4}}, \quad \alpha_m = \arccos \frac{M}{M_Q}. \quad (3.125)$$

Як і величина  $M_q$  із (3.70),  $M_Q$  — це значення хімічного потенціалу  $M$ , коли дискримінант  $Q$  рівняння (3.109) дорівнює нулю

$$M_Q = \sqrt{-\frac{8[d(0)]^3}{9c_4}}. \quad (3.126)$$

Слід зауважити, що область значень  $M$  обмежена інтервалом  $|M| \leq M_Q$ . Для всіх  $|M| \leq M_Q$  маємо  $Q < 0$ , тому існує три дійсних розв'язки рівняння (3.109) на цьому інтервалі значень  $M$ .

У випадку  $|M| > M_Q$  існує єдиний дійсний корінь (3.120) рівняння (3.109), так само як і в області температур  $T > T_c$ .

При  $M = -M_Q$  маємо  $Q = 0$ , тому, використовуючи (3.120), отримуємо

$$\bar{\rho}_{0q}^{(-)} = 2 \left( -\frac{3M_Q}{c_4} \right)^{\frac{1}{3}} \equiv -2\rho_{0r}, \quad (3.127)$$

а в точці  $M = M_Q$  знаходимо

$$\bar{\rho}_{0q}^{(+)} = 2 \left( \frac{3M_Q}{c_4} \right)^{\frac{1}{3}} \equiv 2\rho_{0r}. \quad (3.128)$$

Цікаво проаналізувати асимптотику розв'язків (3.124) при  $|M| = M_Q$ . При  $M = -M_Q$  маємо  $\cos \alpha_q^{(-)} = -1$ , саме тому  $\alpha_m^{(-)} = \pi$ , а також

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{01}^{(-)} &= 2\rho_{0r} \cos \frac{\pi}{3} = \rho_{0r}, \\ \bar{\rho}_{02}^{(-)} &= -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{2\pi}{3} \right) = \rho_{0r}, \\ \bar{\rho}_{03}^{(-)} &= -2\rho_{0r} \cos 0 = -2\rho_{0r}. \end{aligned} \quad (3.129)$$

У випадку  $M = M_Q$ ,  $\cos \alpha_m^{(+)} = 1$  або  $\alpha_Q^{(+)} = 0$ , тоді

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{01}^{(+)} &= 2\rho_{0r} \cos 0 = 2\rho_{0r}, \\ \bar{\rho}_{02}^{(+)} &= -2\rho_{0r} \cos \frac{\pi}{3} = -\rho_{0r}, \\ \bar{\rho}_{03}^{(+)} &= -2\rho_{0r} \cos \left( -\frac{\pi}{3} \right) = -\rho_{0r}. \end{aligned} \quad (3.130)$$

Таким чином при  $M = -M_Q$  величина  $\bar{\rho}_{0q}^{(-)} = -2\rho_{0r}$  означена в (3.127) співпадає з  $\bar{\rho}_{03}^{(-)}$  вираженням у (3.129).

У випадку  $M = M_Q$ , величина  $\bar{\rho}_{0q}^{(+)} = 2\bar{\rho}_{03}$  із (3.128) є ідентичною до  $\bar{\rho}_{01}^{(+)}$  вираженої у (3.130).

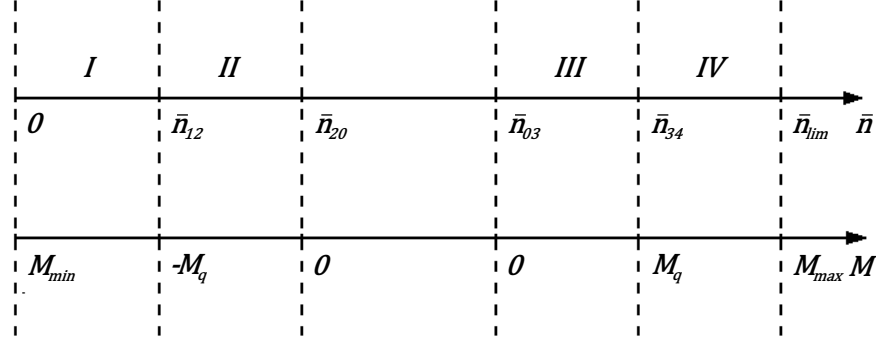


Рис. 3.13. Інтервали значень хімічного потенціалу та відповідних до них значень середньої густини в області температури нижчої, ніж критична температура.

Очевидно, що зростання ефективного хімічного потенціалу від  $-\infty$  до  $-M_Q$  відповідає єдиному розв'язку рівняння (3.109), який подано у (3.120) (Інтервал I на рисунку 3.13). Для  $-M_Q < M < 0$  цей розв'язок переходить у  $\bar{\rho}_{03}^{(-)}$  із (3.129) та залишається застосовним до моменту, коли  $M = -0$  (Інтервал II), де  $\cos \alpha_0^{(-)} = 0$  або  $\alpha_0^{(-)} = \frac{\pi}{2}$

$$\lim_{M \rightarrow -0} \rho_{03}^{(-)} = \rho_0^{(-)} = -2\rho_{0r} \cos\left(\frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{3}\right) = -\sqrt{3}\rho_{0r}. \quad (3.131)$$

З іншого боку, зменшення  $M$  від  $+\infty$  до  $M_Q$  також відповідає єдиному розв'язку (3.120) (Інтервал IV), який при  $M = M_q$  переходить у розв'язок  $\bar{\rho}_{01}^{(+)}$ , виражену в (3.130), та залишається застосовним до моменту, коли  $M = +0$  (Інтервал III)

$$\lim_{M \rightarrow +0} \rho_{01}^{(+)} = \rho_0^{(+)} = 2\rho_{0r} \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) = \sqrt{3}\rho_{0r}. \quad (3.132)$$

Отже, рівняння стану в області  $T < T_c$  записується у формі кількох доданків із використанням  $\theta$ -функцій Хевісайда у відповідності до значень ефективного хімічного потенціалу  $M$

$$\frac{Pv}{k_B T} = -\frac{1}{N_v} \ln g'_V + E_\mu + E(\bar{\rho}_0) [\Theta(-M - M_Q) + \Theta(M - M_q)] +$$

$$+E(\bar{\rho}_{03})\Theta(-M)\Theta(M+M_Q)+E(\bar{\rho}_{01})\Theta(M)\Theta(M_Q-M). \quad (3.133)$$

Цього достатньо для побудови функції  $P = P(\tau, M)$ , зображеної на рисунку 3.14. Звідти видно, що криві мають злам у точці  $M = 0$ . У області температури  $T \geq T_c$  відповідні криві є гладкими.

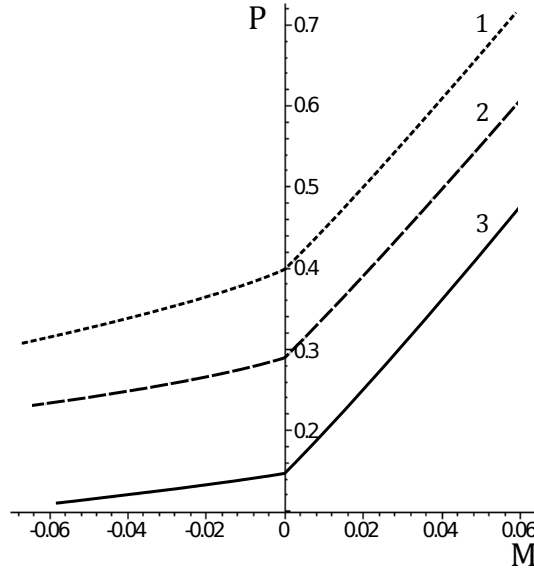


Рис. 3.14. Тиск  $P$  як функція ефективного хімічного потенціалу в області  $T < T_c$ , для фіксованих значень відносної температури:  $\tau = -0,1$  (крива 1),  $\tau = -0,2$  (крива 2),  $\tau = -0,3$  (крива 3).

Незважаючи на цей результат, залежність тиску від густини та температури є більш інформативною. Для того, щоб її отримати, слід виразити хімічний потенціал у формі функції середньої густини, відповідно до співвідношення (3.110), та використати отриману формулу у виразі (3.133). Задля цієї мети використовується вираз (3.119), щоб порівняти поведінку  $\bar{\rho}_0$  з одного боку як функції хімічного потенціалу, а з другого як функції густини. Тому варто розглянути кожен з інтервалів, зображених на рисунку 3.13. Подібний аналіз виконано у розділі 3.2.3.

**Інтервал I**,  $M \leq -M_Q$ . При  $M = -M_Q$  маємо вираз (3.127) для  $\bar{\rho}_0$ , де  $\rho_{0r}$  є функцією температури (3.125). З іншого боку є вже відомий вираз (3.110)

$$\bar{n} = n_g - M + \bar{\rho}_0 \kappa,$$

який поєднує середню густину  $\bar{n}$  із хімічним потенціалом (а у цьому конкретному випадку  $M = -M_Q$ ) та величиною  $\bar{\rho}_0 = -2\rho_{0r}$ . Відповідно до (3.110), легко знайти

густину  $\bar{n}_{12}$ , що відповідає  $M = -M_Q$ , тобто точку переходу між Інтервалом I та Інтервалом II

$$\bar{n}_{12} = n_g - 2\kappa\rho_{0r} + \frac{c_4}{3}\rho_{0r}^3. \quad (3.134)$$

**Інтервал II**,  $-M_Q \leq M \leq -0$ . При  $M = -0$  маємо  $\bar{\rho}_{03} = -\sqrt{3}\rho_{0r}$ . Значення густини, що відповідає границі  $\bar{n}_{20} = \lim_{M \rightarrow -0} \bar{n}$ , є наступним

$$\bar{n}_{20} = n_g - \sqrt{3}\kappa\rho_{0r}. \quad (3.135)$$

**Інтервал III**,  $0 \leq M \leq M_Q$ . Цей інтервал починається з точки  $M = 0$ , де  $\bar{\rho}_{01} = \sqrt{3}\rho_{0r}$ , тобто

$$\bar{n}_{03} = n_g + \sqrt{3}\kappa\rho_{0r}, \quad (3.136)$$

та закінчується значенням  $M = M_Q$ , якому відповідає  $\bar{\rho}_{01} = 2\rho_{0r}$ , а тому

$$\bar{n}_{34} = n_g + 2\kappa\rho_{0r} - \frac{c_4}{3}\rho_{0r}^3. \quad (3.137)$$

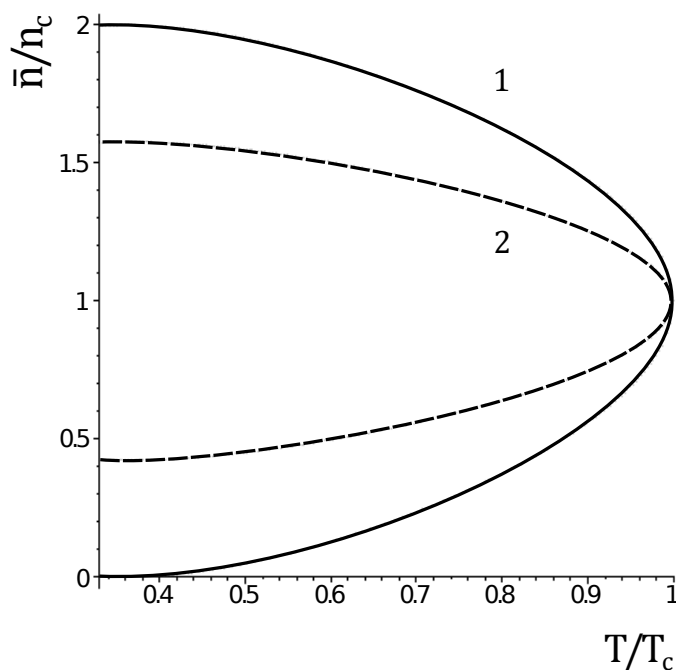


Рис. 3.15. Графік температури фазового переходу, як функції густини (бінодаль – крива 1, спінодаль – крива 2).

**Інтервал IV**,  $M > M_Q$ . Цей інтервал розпочинається із  $\bar{n}_{03}$  (3.136) і зростає до певної фіксованої густини  $\bar{n}_{lim}$ . Величина  $\bar{n}_{lim}$  є обмеженою. Температурна

залежність величин  $\bar{n}_{20}$  та  $\bar{n}_{03}$  від температури показано на рисунку 3.15 (крива співіснування). Максимальне значення  $M$  відповідає  $\bar{n}_{lim} = 3.26$ . У випадку  $\bar{n} > n_{lim}$  розв'язок  $m_1$  у виразі (3.119) мав би бути замінений на  $m_3$ . Проте він є нефізичним, оскільки відповідає зменшенню хімічного потенціалу із ростом густини.

Визначення температурних залежностей граничних густин  $\bar{n}_{12}, \bar{n}_{20}, \bar{n}_{03}$  та  $\bar{n}_{34}$  дозволяє записати рівняння стану (3.133) в змінних  $(\tau, \bar{n})$ . Для цього достатньо використати формулу (3.119), яка дає залежність хімічного потенціалу від температури та густини, підставивши її в рівняння стану (3.133). В останньому слід замінити функції Хевісайда  $\Theta(M_i - M_Q)$  на відповідні діапазони густини, що описані вище. У результаті рівняння стану виражається формулою

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{k_B T} = & -\frac{1}{N_v} \ln g'_V + E_\mu(\bar{n}) + E_1(\bar{\rho}_{03})\Theta(\bar{n}_{12} - \bar{n}) + E_2(\bar{\rho}_{03})\Theta(\bar{n} - \bar{n}_{12})\Theta(\bar{n}_{20} - \bar{n}) \\ & + E_3(\bar{\rho}_{01})\Theta(\bar{n} - \bar{n}_{03})\Theta(\bar{n}_{34} - \bar{n}) + E_4(\bar{\rho}_{01})\Theta(\bar{n} - n_{34}), \end{aligned} \quad (3.138)$$

де величина  $E_\mu$  означена в (3.101). Функції  $E_n(\bar{\rho}_0)$  мають наступний вигляд

$$E_n(\bar{\rho}_{0n}) = M\bar{\rho}_{0n} - \frac{d(0)}{2}\bar{\rho}_{0n}^2 - \frac{c_4}{24}\bar{\rho}_{0n}^4, \quad (3.139)$$

де в якості  $\bar{\rho}_{0n}$  використовується або  $\bar{\rho}_{01}$  (див. (3.124)) для  $E_3(\bar{\rho}_{01})$  та  $E_4(\bar{\rho}_{01})$ , або  $\bar{\rho}_{03}$  (див. (3.124)) для  $E_1(\bar{\rho}_{03})$  та  $E_2(\bar{\rho}_{03})$ . Ізотерми тиску  $P$  як функції середньої густини та температури зображені на рисунку 3.16. Легко бачити, що в області температури  $\tau < 0$  існує стрибок густини, який відображає криву співіснування. Числові результати показують, що рідинна фаза спостерігається за температури  $T < T_c$  в області густин  $\bar{n} \leq n_{lim}$ .

На фазовій діаграмі рисунок 3.17 видно лінію граничного тиску  $P_{lim} = \lim_{\bar{n} \rightarrow n_{lim}} P(\bar{n})$  пов'язаного із максимальним значенням густини плинину  $n_{lim}$ . Це граничне значення залежить від мікроскопічних параметрів системи, інакше кажучи, воно приймає певне значення для певної системи. У даному підході лінія максимальної густини встановлює діапазон густин  $0 \leq n \leq n_{lim}$ , в якому є можливість описати поведінку плинину.

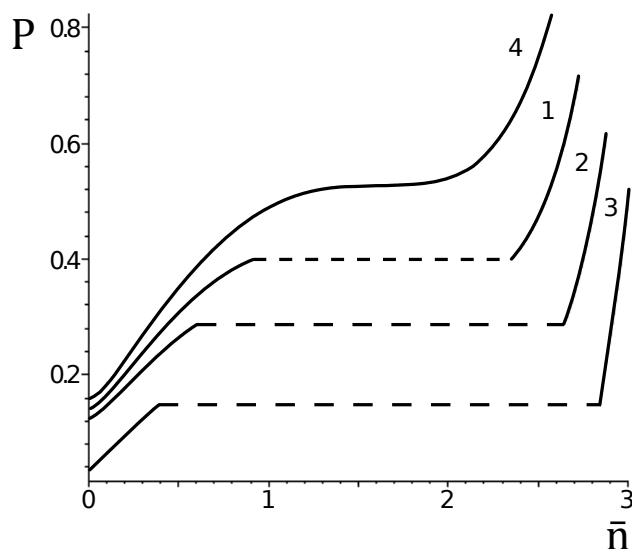


Рис. 3.16. Залежність тиску  $P$  як функції середньої густини та відносної температури:  $\tau = 0$  (крива 4),  $\tau = -0.1$  (крива 1),  $\tau = 0.2$  (крива 2),  $\tau = -0.3$  (крива 3).

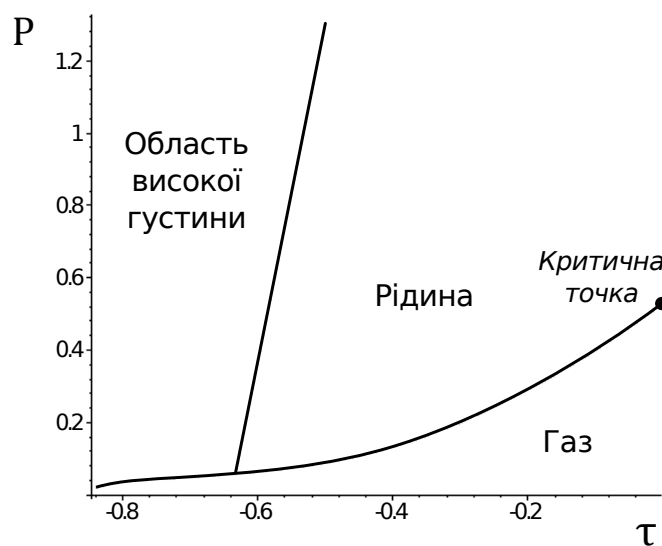


Рис. 3.17. Фазова діаграма

На рисунку 3.18 чорна крива, що розділяє сіру та білу зони поверхні тиску як функції середньої густини та відносної температури, відповідає вузькому околу критичної температури  $T_c$ , де наближення середнього поля не дає коректного результату.

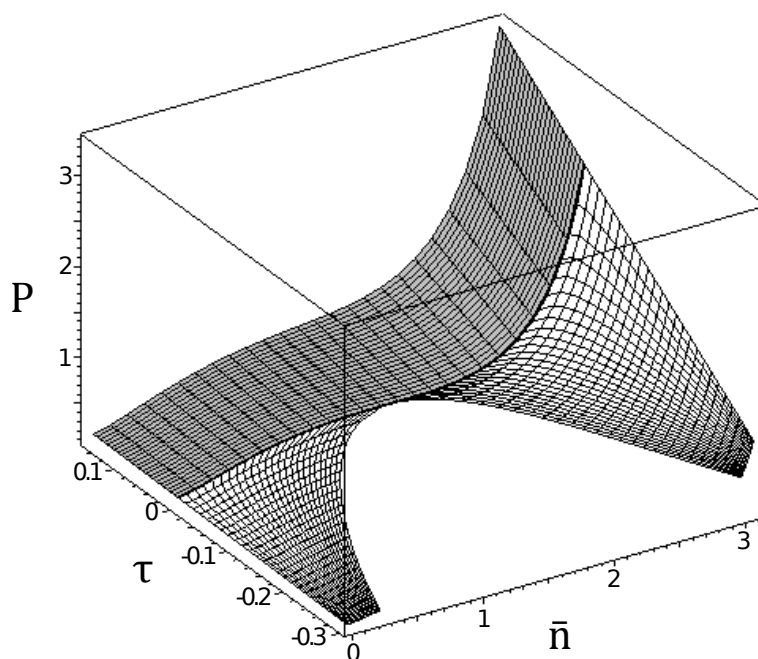


Рис. 3.18. Поверхня тиску як функції середньої густини та відносної температури.

### 3.4. Висновки

У розділі показано, що коміркова модель плинну має застосування для опису фазової поведінки систем із залежним від віддалі потенціалом взаємодії. У якості такого потенціала обрано потенціал Морзе, який використовується у числових розрахунках для відтворення взаємодії ряду фізичних систем. Вибір саме такого потенціалу зумовлений двома обставинами. Перша з них пов'язана з тим, що для нього існує Фур'є-образ. Це дозволяє застосовувати у розрахунках метод колективних змінних. Друга обставина полягає в тому, що відомі значення його параметрів для низки конкретних речовин. Це дозволяє виконати аналітичні розрахунки, отримати на їх основі числові результати для фізичних характеристик та порівняти їх з даними комп'ютерних симуляцій чи навіть експериментів для реальних речовин.

Встановлено, що обмеження ряду для якобіана переходу від густинних до колективних змінних другим та четвертим степенем в показнику експоненти дає задовільний опис фазового переходу із газової в рідинну фазу навіть у випадку

наближення нульової моди. Розрахунок великої статистичної суми у цьому наближенні означає врахування вкладу лише від колективної змінної із нульовим значенням хвильового вектора. По суті, воно є еквівалентним наближенню середнього поля.

У цьому розділі розвинуто два підходи до дослідження фазової поведінки моделі. Кожен з них має свої переваги і недоліки. Перший спосіб є загальним і не залежить від форми ефективного потенціалу взаємодії, що утворюється внаслідок формування системи відліку із початкового потенціалу взаємодії. Разом з тим він є більш громіздким, оскільки одним із його етапів є проміжне інтегрування при розрахунку якобіана переходу.

Другий підхід — прямий — може бути використаний лише тоді, коли ефективний потенціал взаємодії є від’ємним для всіх значень хвильового вектора  $\mathbf{k}$ . Це означає, що включена до системи відліку частина потенціалу відштовхування повинна бути достатньо великою. Виконання такої додаткової умови дозволяє суттєво спростити розрахунки. Більше того, такий підхід дав можливість отримати точне представлення ВСС для системи з потенціалом Морзе у вигляді безмежного кумулянтного ряду. Встановлено, що значення кумулянтів виражаються через нові спеціальні функції, які є швидкозбіжними рядами (як і у розділі 2).

Характерною особливістю коміркової моделі плинину є отримання нелінійного рівняння на зв’язок хімічного потенціалу та густини. У розділі встановлено наявність деякої особливої температури  $T_c$  (критичної температури), такої, що для всіх  $T > T_c$  це рівняння має єдиний розв’язок. Наслідком цього є існування єдиної фази в системі. Для температур  $T < T_c$  виявлено можливість існування двох фаз із різною густиною за однакових значень температури та тиску. Саме це зумовлює існування фазового переходу в системі. Розраховані рівняння стану коміркової моделі плинину отримані без використання розкладів за степенями густини чи активності. Окрім перерахованих вище результатів, прямий підхід до розрахунку ВСС дає можливість отримати фазову діаграму системи. Ця діаграма, крім кривої співіснування, містить лінію, що обмежує область існування рідинної фази. Наявність такої лінії не означає існування третьої фази із густиною, що

вища, ніж густина рідинної фази, однак дозволяє стверджувати, що наслідком використання моделі  $\rho^4$  є обмеження на граничне значення густини у рідинній фазі.

Спільною рисою обох способів розрахунку ВСС є задовільний опис поведінки моделі в широкому діапазоні зміни її макроскопічних параметрів. Отримано термодинамічний потенціал моделі в наближенні молекулярного поля, на основі якого розраховані основні характеристики фазового переходу першого роду (значення параметрів критичної точки, рівняння стану, кривої співіснування, спінодалі в широкому діапазоні температур) без використання будь-яких феноменологічних припущень.

## РОЗДІЛ 4

# ВИКОРИСТАННЯ КОМІРКОВОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ ОПИСУ ПОВЕДІНКИ ПРОСТОГО ПЛИНУ В НАДКРИТИЧНІЙ ОБЛАСТІ

У розділі приведені результати дослідження коміркової моделі плинну із ґратковим аналогом потенціалу Морзе в надкритичній області. Запропонована схема розрахунку великого термодинамічного потенціалу моделі вище критичної температури. Отримані явні розв'язки рівняння, що пов'язує хімічний потенціал з густиною із використанням ренормгрупових співвідношень. Отримано рівняння стану моделі у надкритичній області, розрахована ізотермічна стисливість та побудовані криві її залежності від густини. Знайдено максимуми ізотермічної стисливості і показано, що вони утворюють на площині  $(P, T)$  криву типу лінії Відома. Результати розділу опубліковано в роботах [28, 29]

У цьому дослідженні за основу береться метод розрахунку ВСС, що детально описаний у попередньому розділі. Він дає змогу вже в наближенні нульової моди отримати рівняння стану коміркової моделі в широкому діапазоні температури нижче і вище критичної точки. Конкретні числові розрахунки здійснюються з використанням ґраткового аналогу потенціалу Морзе (див. розділ 3.2). Наслідком такого підходу [26, 27] є обмеження на застосування значень співвідношення між параметрами потенціалу взаємодії  $\alpha_R^{-1} < 4 \ln 2$ . Однак, згідно з числовими результатами [123, 124], це співвідношення перевищує  $\alpha_R^{-1} = 4 \ln 2$  для реальних речовин, зокрема для рідких металів. Тому в даному розділі метод, запропонований у [27] і описаний у розділі 3.3, модифікується шляхом утворення ефективного потенціалу взаємодії незалежного від температури. Це робить його застосовним

в діапазоні  $\alpha_R^{-1} > 4 \ln 2$  для опису реальних металів у області фазового переходу першого роду.

Взаємодія в системі виражається величиною  $\tilde{U}_{l_{12}} = \Psi_{l_{12}} - U_{l_{12}}$  (3.3), яка є функцією відстані між комірками та обирається у формі ґраткового аналогу потенціалу Морзе (див. (3.42) та (3.43))

$$\Psi_{l_{12}} = D e^{-2(l_{12}-1)/\alpha_R}; \quad U_{l_{12}} = 2D e^{-(l_{12}-1)/\alpha_R}, \quad (4.1)$$

із відношенням  $\alpha_R$  ефективного радіусу взаємодії  $\alpha$  до координати  $R_0$  мінімуму функції  $\tilde{U}_{l_{12}}$ , що позначається літерою  $D$ . Для зручності усі довжини вимірюються в одиницях  $R_0$ . Далі у розділі представлено кількісні результати з використанням наступних параметрів потенціалу  $\tilde{U}_{l_{12}}$ , що застосовуються для опису потенціалом Морзе [124] взаємодії натрію:  $R_0 = 5.3678 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_R = 0.3385$ ,  $D = 0.9241 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ , та калію:  $R_0 = 6.4130 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_R = 0.3272$ ,  $D = 0.8530 \times 10^{-20} \text{ Дж}$  [84]. Значення параметра моделі  $c$  (довжини ребра комірки) становить  $c = 1.3424$  для натрію та  $c = 1.4326$  для калію [28]. Процедура однозначного визначення об'єму комірки  $v = c^3$ , як і інших параметрів моделі, представлена в додатку В [27, 28].

У розділі 2 [30] представлено точний розрахунок ВСС односортної коміркової моделі з потенціалом Кюри-Вейса та встановлено, що ця модель має послідовність фазових переходів першого роду за температури нижчої, ніж критична  $T_c$ . Потенціал Кюри-Вейса був обраний у формі функції

$$\Phi_{l_{12}} = \begin{cases} -J_1/N_v, & x \in \Delta_{\mathbf{l}_1}, \quad y \in \Delta_{\mathbf{l}_2}, \quad \mathbf{l}_1 \neq \mathbf{l}_2, \\ J_2 \delta_{\mathbf{l}_1 \mathbf{l}_2}, & x, y \in \Delta_{\mathbf{l}_1}, \quad \mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_2 \end{cases}.$$

У підході Кюри-Вейса вона не може бути функцією відстані між складовими системи. Перший член в  $\Phi_{l_{12}}$  з  $J_1 > 0$  описує притягання. Він приймається однаковим для всіх частинок. Другий член з  $J_2 > 0$  описує відштовхування між двома частинками, що містяться в одній і тій самій комірці. У розділі 3 та розділі 4 потенціал взаємодії є функцією відстані. Аналогом взаємодії  $-J_1 = \text{const}$  є експоненціально спадна функція відстані  $\tilde{U}_{l_{12}}(l_{12} \neq 0) < 0$ , аналогом  $J_2$  є величина  $\tilde{U}_{l_{12}}(l_{12} = 0) > 0$ . З цієї точки зору стала взаємодія  $\tilde{U}_{l_{12}}(l_{12} = 0) = D e^{1/\alpha_R} (e^{1/\alpha_R} - 2) > 0$  відображає

енергію взаємодії всередині комірки. Легко бачити, що ця енергія має відштовхувальну природу і відповідає взаємодії частинок, що знаходяться в одній комірці.

#### 4.1. Представлення великої статистичної суми у випадку залежної від температури системи відліку

Використання ідеї розрахунку ВСС коміркової моделі плин (3.1) запропонованої у розділі 3 [27] дозволяє отримати її вираз у представленні колективних змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$

$$\Xi = \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \beta \mu \rho_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} W(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] J(\rho_1), \quad (4.2)$$

$$J(\rho_1) = \prod_{l=1}^{N_v} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-p(T)m^2} \delta(\rho_1 - m) \right], \quad (4.3)$$

де  $\rho_1$  це представлення  $\rho_{\mathbf{k}}$  у прямому просторі і  $l = |\mathbf{l}|$ . Основна відмінність цього виразу від формули (3.90) полягає у тому, що, навідміну від функції  $V(k)$  (див. (3.9)), ефективний потенціал взаємодії  $-W(k)$  не містить явної залежності від температури

$$W(k) = U(k) - \Psi(k) + \chi \Psi(0), \quad (4.4)$$

а параметр  $p(T)$ , який є аналогом параметра  $p$  (див. (3.14)) [26, 27] стає функцією температури:

$$p(T) = \chi \beta \Psi(0)/2. \quad (4.5)$$

Параметр  $\chi$  залишається додатнім та сталим, проте залежність від температури, що міститься у параметрі  $p$ , дещо ускладнює розрахунок якобіана переходу. Тим не менше, розрахунок цього виразу зручно проводити способом, що запропонований у розділі 3.3. Виконання умови  $W(k) > 0$  для всіх  $\chi > 0$  дозволяє здійснити перетворення Стратоновича-Хаббарда для доданку, що містить ефективний потенціал взаємодії:

$$\exp \left[ \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} W(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] = g_W \int (dt)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} \frac{t_{\mathbf{k}} t_{-\mathbf{k}}}{W(k)} + \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} t_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right], \quad (4.6)$$

$$g_w = \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} (2\pi\beta W(k))^{-1/2}.$$

Змінні  $t_{\mathbf{k}}$  є комплексними величинами  $t_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}}^{(c)} - it_{\mathbf{k}}^{(s)}$ , для яких  $t_{\mathbf{k}}^{(c)}$  та  $t_{\mathbf{k}}^{(s)}$  є відповідно дійсною а уявною частинами.

У кумулянтному представленні якобіан переходу до колективних змінних  $J(\rho_1)$  набуває вигляду

$$\tilde{J}_l(\tilde{t}_1) = \exp \left[ - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n(T)}{n!} \rho_1^n \right], \quad (4.7)$$

де коефіцієнти  $a_n(T)$  мають наступну функціональну форму

$$\begin{aligned} a_0(T) &= -\ln T_0(v, p(T)); \quad a_1(T) = -\frac{T_1(v, p(T))}{T_0(v, p(T))}; \\ a_2(T) &= -\frac{T_2(v, p(T))}{T_0(v, p(T))} + a_1^2; \\ a_3(T) &= -\frac{T_3(v, p(T))}{T_0(v, p(T))} - a_1^3(T) + 3a_1(T)a_2(T); \\ a_4(T) &= -\frac{T_4(v, p(T))}{T_0(v, p(T))} + a_1^4(T) - 6a_1^2(T)a_2(T) + 4a_1(T)a_3(T) + 3a_2^2(T). \end{aligned} \quad (4.8)$$

На відміну від коефіцієнтів  $c_n$  (див. розділ 3.3) [27], усі коефіцієнти  $a_n(T)$  є функціями температури, так як вони містять залежний від температури параметр  $p(T)$  (4.5). Це слід пам'ятати, проте для зручності позначень, ці коефіцієнти позначатимуться як  $a_n(T) \equiv a_n$ . Завдяки умові  $p(T) > 0$ , спеціальні функції  $T_n(v, p(T))$  є швидко збіжними рядами

$$T_n(v, p(T)) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} m^n e^{\frac{-p(T)}{2} m^2}. \quad (4.9)$$

Враховуючи вирази (4.6) та (4.5), знаходимо точне представлення ВСС моделі

$$\begin{aligned} \Xi &= g_w \exp \left[ - \left( a_0 + \frac{\beta \mu^2}{2W(0)} \right) N_v \right] \int (d\tilde{t})^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} \left( \frac{\mu}{W(0)} - a_1 \right) \tilde{t}_0 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_c} D(k) \tilde{t}_{\mathbf{k}} \tilde{t}_{-\mathbf{k}} - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{a_n}{n!} N_v^{\frac{2-n}{2}} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_c}} \tilde{t}_{\mathbf{k}_1} \dots \tilde{t}_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

де використано позначення

$$D(k) = a_2 + \frac{1}{W(k)\beta}.$$

#### 4.1.1. Наближений розрахунок великої статистичної суми

Вираз (4.10) подібний до (3.99), проте між ними є суттєва різниця. Вираз (4.10) застосовний для будь-яких

$$R_0/\alpha > 4 \ln 2 \quad (4.11)$$

та довільних значень параметра  $\chi > 0$ . Нерівність (4.11) є притаманною для опису взаємодії реальних речовин, зокрема, лужних металів (*Cs*, *Rb*, *K*, *Na* тощо) потенціалом Морзе [123, 124, 128].

У наближенні моделі  $\rho^4$  ВСС (4.10) має наступний вигляд

$$\Xi = g_w e^{N_v(E_\mu - a_0)} \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \sqrt{N_v} M \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in B_c} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4}{24} \frac{1}{N_v} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in B_c}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right], \quad (4.12)$$

де використано позначення

$$\begin{aligned} E_\mu &= -\frac{\beta W(0)}{2} (M + \tilde{a}_1)^2 + M a_{34} + \frac{d(0)}{2} a_{34}^2 - \frac{a_4}{24} a_{34}^4, \\ M &= \frac{\mu}{W(0)} - \tilde{a}_1, \\ \tilde{a}_1 &= a_1 + d(0) a_{34} + \frac{a_4}{6} a_{34}^3. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Коефіцієнт  $d(k)$  містить ефективний потенціал взаємодії

$$d(k) = \frac{1}{\beta W(k)} - \tilde{a}_2, \quad \tilde{a}_2 = \frac{a_4}{2} a_{34}^2 - a_2. \quad (4.14)$$

Для опису поведінки моделі в широкому діапазоні температури, за виключенням близького околу критичної точки, використовується наближення нульової моди із врахуванням вкладу лише від змінної  $\rho_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} = 0$  (див. [27]). У другій частині цього розділу здійснено розрахунок ВСС (4.12) із врахуванням вкладів від змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} \neq 0$  для дослідження впливу далекосяжних флуктуацій на поведінку коміркової моделі плин у критичній області.

Подібно до (3.104), наближений вираз ВСС має вигляд

$$\Xi \simeq g'_W e^{N_v E_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_0 \exp [N_v E(\rho_0)]. \quad (4.15)$$

$E(\rho_0)$  отримується після заміни змінних  $\rho'_0 = \sqrt{N_v} \rho_0$

$$E(\rho_0) = M\rho_0 - \frac{1}{2}d(0)\rho_0^2 - \frac{a_4}{24}\rho_0^4. \quad (4.16)$$

Вираз

$$d(0) = \frac{1}{\beta_c W(0)} - \tilde{a}_{2c} = 0 \quad (4.17)$$

дає означення критичної температури  $T_c$

$$k_B T_c = \tilde{a}_{2c} W(0). \quad (4.18)$$

Надалі індекс  $c$  означатиме значення величини при фіксованій температурі  $T_c$ :  $a_{nc} = a_n(T_c)$ ,  $W(0) = W(k)|_{\mathbf{k}=0}$ .

Враховуючи (4.4), легко переконатись, що  $d(0)$  також виражається наступним чином

$$\begin{aligned} d(0) &= \tilde{a}_{2c}(\tau + 1) - \tilde{a}_2, \\ \tau &= \frac{(T - T_c)}{T_c} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Використання методу Лапласа [113] забезпечує знаходження асимптотичної форми ВСС

$$\Xi \simeq g'_W \exp [N_v E_\mu + N_v E(\bar{\rho}_0)], \quad (4.20)$$

де значення  $\rho_0 = \bar{\rho}_0$  відповідає максимуму функції  $E(\rho_0)$ . Для пошуку відносної густини системи використовується добре відоме співвідношення

$$\bar{n} = \frac{1}{N_v} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta \mu} = \frac{\partial E_\mu}{\partial \beta \mu} + \frac{\partial E_0(\bar{\rho}_0)}{\partial \beta \mu}. \quad (4.21)$$

У результаті отримується

$$\bar{n} = n_g - M - \frac{\bar{\rho}_0}{\beta W(0)}, \quad (4.22)$$

де

$$n_g = -a_1 - a_2 a_{34} + \frac{a_4}{3} a_{34}^3. \quad (4.23)$$

Враховуючи (4.18) наступний вираз є очевидним

$$\beta W(0) = \frac{1}{\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)},$$

так як  $\bar{\rho}_0 = \bar{\rho}_0(\tau, M)$ , то співвідношення (4.22) є ключовим у формалізмі великого канонічного ансамблю. Умова максимуму функції  $E(\bar{\rho}_0)$  дає вираз

$$M = d(0)\bar{\rho}_0 + \frac{a_4}{6}\bar{\rho}_0^3, \quad (4.24)$$

з якого випливає рівняння на зв'язок хімічного потенціалу  $M$  і відносної густини системи  $\bar{n}$ :

$$m^3 + mp_b + q_b = 0, \quad (4.25)$$

де  $m = M + (\bar{n} - n_c)$ , а також

$$p_b = \frac{6}{a_4}[\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)]^2 \tilde{a}_2, \quad q_b = -\frac{6}{a_4}[\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)]^3 (\bar{n} - n_g).$$

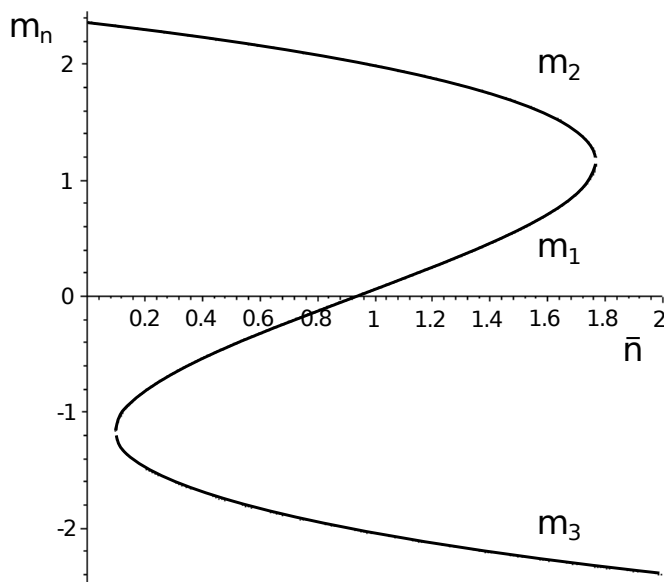


Рис. 4.1. Розв'язки  $m_n$  як функції відносної густини  $\bar{n}$

Розв'язки цього рівняння зображені на рисунку 4.1. Очевидно, що лише крива 1 відображає фізичну поведінку збільшення значення хімічного потенціалу

із ростом густини. Відповідний розв'язок існує на відрізку густини

$$n_{min} \leq \bar{n} \leq n_{max}. \quad (4.26)$$

Зв'язок хімічного потенціалу та густини (див. рисунок 4.2) набуває вигляду

$$M(\bar{n}) = m_1(\bar{n}) - (\bar{n} - n_c), \quad (4.27)$$

$$m_1(\bar{n}) = 2\sqrt{\frac{2\tilde{a}_2^3}{a_4}} \sin \frac{\alpha_b(\bar{n})}{3}, \quad (4.28)$$

$$\alpha_b(\bar{n}) = \arcsin \left[ \sqrt{\frac{9a_4}{8\tilde{a}_2^3}} (\bar{n} - n_g) \right].$$

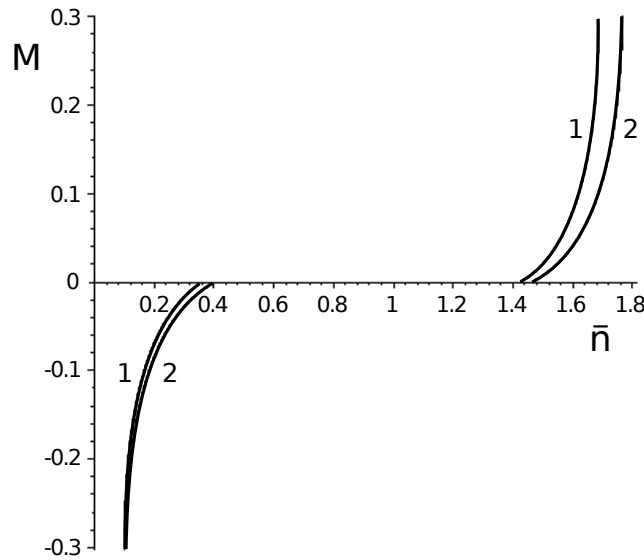


Рис. 4.2. Ефективний хімічний потенціал  $M(\bar{n})$  як функція відносної густини  $\bar{n}$  (крива 1 відповідає параметрам для калію, крива 2 — для натрію).

Спираючись на дані комп'ютерних симуляцій [84] для натрію та калію, вважається, що  $n_{min} = 0.1$ . Як наслідок, маємо рівняння

$$n_g = \frac{2}{3} \left[ \frac{2\tilde{a}_2^3}{a_4} \right]^{\frac{1}{2}} - 0.1, \quad (4.29)$$

яке дає однозначний зв'язок між параметром  $p(T)$  та  $v$ . Зміна значень густини від 0.1 до граничного  $n_{max}$  є еквівалентною росту хімічного потенціалу від  $M_{min}$  до  $M_{max}$ .

### 4.1.2. Фазова поведінка коміркової моделі плин

Спираючись на добре відому формулу  $PV = k_B T \ln \Xi$ , легко записати рівняння стану коміркової моделі плин

$$\frac{Pv}{k_B T} = \frac{\ln g'_W}{N_v} + E_\mu + M(\bar{n})\bar{\rho}_{0i} - \frac{1}{2}\tilde{d}(0)\bar{\rho}_{0i}^2 - \frac{a_4}{24}\bar{\rho}_{0i}^4, \quad (4.30)$$

де  $E_\mu$  означено в (4.13), а величини  $\bar{\rho}_{0i}$   $i = 1, 2, 3$  — це розв'язки рівняння

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{0i}^3 + p_Q \bar{\rho}_{0i} + q_Q &= 0, \\ p_Q &= \frac{6d(0)}{a_4}, \quad q_Q = -\frac{6M(\bar{n})}{a_4}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

При  $T > T_c$  існує єдиний дійсний розв'язок (4.31)

$$\bar{\rho}_{0b} = \left( \frac{3M(\bar{n})}{a_4} + \sqrt{Q} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{3M(\bar{n})}{a_4} - \sqrt{Q} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.32)$$

а рівняння стану є наступним

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T_c} &= \frac{\tau + 1}{v(T)} \left( f + \frac{M(\bar{n})[M(\bar{n}) + 2\bar{n}]}{2\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)} - \frac{d(0)m_1^2(\bar{n})}{2[\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)]^2} - \frac{a_4}{24} \frac{m_1^4(\bar{n})}{[\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)]^4} \right), \\ f &= \frac{1}{N_v} \ln g'_W - a_0 + \frac{d(0)}{2} a_{34}^2 - \frac{\tilde{a}_1^2}{2\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)} - \frac{a_4}{24} a_{34}^4. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Явний вираз для тиску як функції густини за критичної температури

$$\begin{aligned} \frac{Pv|_{T=T_c}}{k_B T_c} &= f_c + \frac{M_0(\bar{n})}{2\tilde{a}_{2c}} [M_0(\bar{n}) + 2\bar{n}|_{T=T_c}] - \frac{a_{4c}}{24} \left[ \frac{m_1(\bar{n})|_{T=T_c}}{\tilde{a}_{2c}} \right]^4, \\ f_c &= \frac{1}{N_v} \ln g'_W - a_{0c} + \frac{a_{4c}}{24} a_{34c}^4 - \frac{\tilde{a}_{1c}^2}{2\tilde{a}_{2c}}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

отримується із (4.33) шляхом заміни температури  $T$  на значення  $T_c$ .

Вираз повного хімічного потенціалу  $M_0$  як функції густини при  $T = T_c$  є наступним

$$M_0 = m_1(\bar{n})|_{T=T_c} - (\bar{n}|_{T=T_c} - n_{gc}).$$

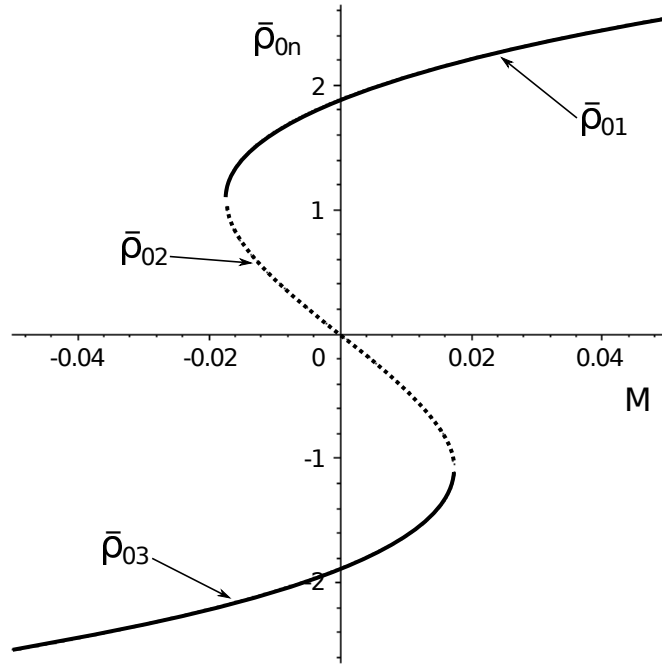


Рис. 4.3. Розв'язки  $\bar{\rho}_{0n}$  як функції ефективного хімічного потенціалу  $M$

Ізотерми тиску  $P = P(\bar{n})$ , побудовані на основі виразу (4.33) (крива 1) та (4.34) (крива 2) зображені на рисунках 4.4 для натрію (випадок а) та калію (випадок б).

При  $T < T_c$  існує три різних розв'язки рівняння (4.31):

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{01} &= 2\rho_{0r} \cos \frac{\alpha_m}{3}, \\ \bar{\rho}_{02} &= -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{\alpha_m + \pi}{3} \right), \\ \bar{\rho}_{03} &= -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{\alpha_m - \pi}{3} \right),\end{aligned}\tag{4.35}$$

де

$$\rho_{0r} = \left( -2d(0)/a_4 \right)^{\frac{1}{2}},\tag{4.36}$$

а кут  $\alpha_m$

$$\alpha_m = \arccos \frac{M}{M_q}, \quad M_q = \sqrt{-\frac{8[d(0)]^3}{9a_4}}.\tag{4.37}$$

Розв'язок  $\rho_{01}$  задовольняє умові стійкості на відрізку  $M \in [0, M_{max}]$ , так само як  $\rho_{03}$  — на  $M \in [M_{min}, 0]$  (див. рисунок 4.3) У результаті отримується наступне

рівняння стану при  $T < T_c$

$$\frac{P}{k_B T_c} = -\frac{\tau + 1}{v(T)} \left( \frac{1}{N_v} \ln g'_W + E_\mu(\bar{n}) + E_1(\bar{\rho}_{03})\Theta(\bar{n}_{12} - \bar{n}) + E_4(\bar{\rho}_{01})\Theta(\bar{n} - \bar{n}_{34}) \right. \\ \left. + E_3(\bar{\rho}_{01})\Theta(\bar{n} - \bar{n}_{03})\Theta(\bar{n}_{34} - \bar{n}) + E_2(\bar{\rho}_{03})\Theta(\bar{n} - \bar{n}_{12})\Theta(-\bar{n} + \bar{n}_{20}) \right). \quad (4.38)$$

Величина  $E_\mu$  визначається з формули (4.13), а функції  $E_n(\bar{\rho}_0)$  мають наступний вигляд

$$E_n(\bar{\rho}_{0n}) = M(\bar{n})\bar{\rho}_{0n} - \frac{d(0)}{2}\bar{\rho}_{0n}^2 - \frac{a_4}{24}\bar{\rho}_{0n}^4, \quad (4.39)$$

де позначення  $\bar{\rho}_{0n}$  відповідає або  $\bar{\rho}_{01}$  із (4.35) для  $E_3(\bar{\rho}_{01})$  та  $E_4(\bar{\rho}_{01})$ , або  $\bar{\rho}_{03}$  із (4.35) для  $E_1(\bar{\rho}_{03})$  та  $E_2(\bar{\rho}_{03})$ . У рівнянні (4.38) також фігурують наступні значення густини:  $\bar{n}_{12}$ , якщо  $M = -M_q$ ,

$$\bar{n}_{12} = n_c - 2\tilde{a}_2\rho_{0r} + 4\frac{a_4}{3}\rho_{0r}^3, \quad (4.40)$$

$\bar{n}_{34}$  при  $M = M_q$

$$\bar{n}_{34} = n_c + 2\tilde{a}_2\rho_{0r} - 4\frac{a_4}{3}\rho_{0r}^3, \quad (4.41)$$

$\bar{n}_{20}$  та  $\bar{n}_{03}$  — це густини переходу пара-рідина

$$\bar{n}_{20} = n_c - \sqrt{3}\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)\rho_{0r}, \quad (4.42)$$

$$\bar{n}_{03} = n_c + \sqrt{3}\tilde{a}_{2c}(\tau + 1)\rho_{0r}. \quad (4.43)$$

Ізотерми тиску  $P = P(\bar{n})$ , побудовані на основі виразу (4.38) (криві 3–7) зображені на рисунках 4.4 для натрію (випадок а) та калію (випадок б).

Як вже згадувалось на початку цього розділу, криві співіснування пари і рідини для Na і K розраховано в роботі [84] за допомогою комп'ютерного моделювання Монте-Карло для неперервної системи із взаємодією Морзе в великому канонічному ансамблі. Порівняння цих даних із результатом теоретичного розрахунку, представленого у цьому розділі, для однакового інтервалу температур зображено на рисунку 4.5 (використовуючи безрозмірні одиниці  $T/T_c$  і  $\bar{n}/\bar{n}_c$ ). Газові гілки біодалей отриманих обома методами добре узгоджуються, проте відповідність між рідинними гілками є незадовільною. Координати критичної точки для

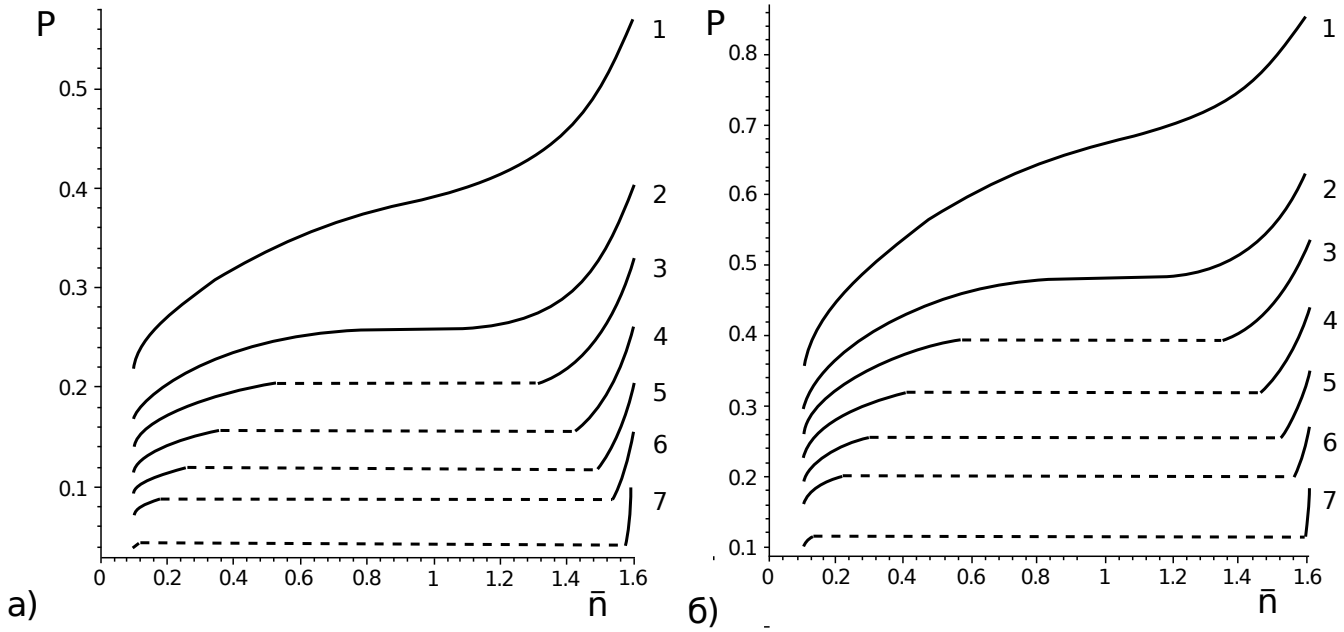


Рис. 4.4. Ізотерми тиску ( $\bar{n}$ ) за різних фіксованих значень температури:  $\tau = 0.1$  (крива 1),  $\tau = 0$  (крива 2),  $\tau = -0.05$  (крива 3),  $\tau = -0.1$  (крива 4),  $\tau = -0.15$  (крива 5),  $\tau = -0.2$  (крива 6),  $\tau = -0.3$  (крива 7). Випадок а) — результат для калію, випадок б) — для натрію)

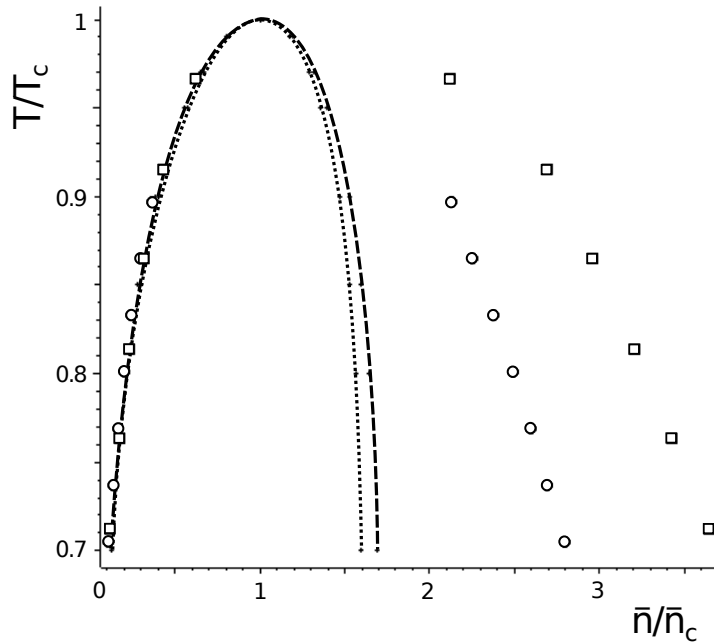


Рис. 4.5. Криві співіснування: аналітичний результат для К — пунктирна крива, Na — штрихована крива; результати комп'ютерних симуляцій [84] К — символ коло, Na — символ квадрат.

натрію і калію, отримані у [84] є наступними

$$\rho_c^*(Na) = 1.430 \quad T_c^*(Na) = 5.874$$

$$\rho_c^*(K) = 1.125 \quad T_c^*(K) = 5.05$$

(у безрозмірних одиницях  $T^* = k_B T / D$  та  $\rho^* = \rho / R_0^3$ ). Результати отримані у цьому розділі:

$$n_c(Na) = 0.997 \quad T_c(Na) = 5.760$$

$$n_c(K) = 0.935 \quad T_c(K) = 5.037$$

з використанням відповідних параметрів моделі

$$\chi = 1.124 \quad v|_{T_c} = 2.419 \quad \text{для Na,}$$

$$\chi = 1.198 \quad v|_{T_c} = 2.940 \quad \text{для K,}$$

відповідно до (4.5)  $p(T_c) = 1.81$  для Na та  $p(T_c) = 2.01$  для K.

Очевидно, що розраховані значення критичної температури Na і K близькі до значень, отриманих із симуляцій. Це, однак, не стосується критичних густин обох речовин, так як аналітично отримана критична густина є нижчою, ніж значення отримані із комп'ютерних експериментів. Тим не менше в обох випадках критична густина натрію перевищує значення, отримане для калію.

## 4.2. Рівняння стану коміркової моделі плин у надкритичній області

У Розділі 4.1 [27, 28] отримано наступне загальне функціональне представлення ВСС коміркової моделі плин у множині колективних змінних

$$\Xi = \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ \beta \mu \rho_0 + \frac{\beta}{2} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}_c} W(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \prod_{l=1}^{N_v} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-pm^2} \delta(\rho_l - m) \right]. \quad (4.44)$$

Є принаймні три можливі способи розрахунку (4.44) для того, щоб отримати рівняння стану. Перший варіант полягає в тому, щоб усереднити потенціал взаємодії в прямому просторі або замінити його на такий, що не є функцією відстані

між компонентами системи. У цьому випадку в показнику підінтегральної експоненти отримується діагональна форма. Цей спосіб детально описаний у розділі 2, а також у роботі [30], де застосування потенціалу Кюрі-Вейса для імітації взаємодії в комірковій моделі дало змогу строго розрахувати ВСС цієї системи. Однак такий потенціал взаємодії має нефізичну природу, оскільки сила взаємодії у ньому є функцією числа комірок. Тим не менш, такий спосіб забезпечує достатній опис термодинамічних властивостей. Другий варіант полягає в використанні реалістичного потенціалу взаємодії та застосуванні наближення моделі  $\rho^4$ , яка полягає у нехтуванні в ВСС доданками пропорційними до п'ятого степеня змінної  $\rho_{\mathbf{k}}$  і вище, а також використанні наближення нульової моди, тобто лише врахуванні вкладу від змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  з  $\mathbf{k} = 0$  (див. [27, 28]). Обидва ці способи дають можливість явно розрахувати ВСС та вивести рівняння стану. Вони дають змогу описати поведінку моделі в широкому діапазоні температури за виключенням близького околу критичної точки.

Третій спосіб представлений далі у розділі. Він полягає у використанні ідеї методу обчислення статистичної суми, розробленої для магнетика [129, 130], і дає змогу враховувати вплив далекосяжних флуктуацій, необхідних для опису критичної поведінки. Для реалізації цього способу слід починати з виразу ВСС коміркового плин у наближенні моделі  $\rho^4$ , яка отримується із (4.44) (див. розділ 3, розділ 4, а також [27, 28])

$$\begin{aligned} \Xi = g_w e^{N_v(E_\mu - a_0)} \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ M N_v^{1/2} \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right. \\ \left. - \frac{a_4}{24} \frac{1}{N_v} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right]. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Тут

$$\begin{aligned} g_w &= \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}} (2\pi\beta W(k))^{-1/2}, \quad a_{34} = -a_3/a_4, \\ E_\mu &= -\frac{\beta W(0)}{2} (M + \tilde{a}_1)^2 + M a_{34} + \frac{1}{2} d(0) a_{34}^2 - \frac{a_4}{24} a_{34}^4, \end{aligned}$$

$$M = \mu/W(0) - \tilde{a}_1, \quad \tilde{a}_1 = a_1 + d(0)a_{34} + \frac{a_4}{6}a_{34}^3. \quad (4.46)$$

Для коефіцієнта  $d(k)$  маємо вираз

$$d(k) = \frac{1}{\beta W(k)} - \tilde{a}_2, \quad \tilde{a}_2 = \frac{a_4}{2}a_{34}^2 - a_2. \quad (4.47)$$

Ефективний потенціал взаємодії  $-W(k)$  є від'ємним при  $k = 0$  для всіх  $\chi > 1$ , а для  $0 < \chi < 1$  його знак залежить від величини  $\alpha_R^{-1}$ . Якщо  $\alpha_R^{-1} = 2.9544$  (що характерно для натрію (Na)),  $\chi = 1.1243$  ( $p(T_c) = 1.8100$ ) та  $v = 2.4191$  [28] маємо наступні значення коефіцієнтів якобіану переходу за критичної температури  $T_c$ :

$$a_0 = -0.3350, \quad \tilde{a}_1 = -0.1891, \quad \tilde{a}_2 = 0.3242, \quad a_4 = 0.0376, \quad a_{34} = 2.4925. \quad (4.48)$$

Це дослідження присвячене вивченню критичної поведінки системи, яка, як відомо, спостерігається в околі критичної температури для  $\tau \leq 10^{-2}$ . Попри те, що коефіцієнти якобіану переходу є функціями температури, відхилення значень коефіцієнтів за температури  $\tau \sim 10^{-2}$  від (4.48) є незначним. Саме тому надалі вважається, що в критичній області  $a_n \equiv a_n(T)$  є сталими і рівними їхнім значенням (4.48) в точці  $T_c$ .

Функцію  $d(k)$  слід представити у формі розкладу за степенями  $k^2$  наступним чином

$$d(k) = d(0) + 2bk^2/\beta W(0) + o(k^4). \quad (4.49)$$

Тут

$$b = \alpha_R^2 (U(0) - \Psi(0)/4) / W(0). \quad (4.50)$$

Із вигляду виразів для  $d(0)$  (4.47) та  $b$  (4.50) стає очевидним, що у виразі (4.45) доцільно виконати заміну змінних

$$\rho_k = \rho'_k(\beta W(0))^{1/2}. \quad (4.51)$$

У результаті отримуємо

$$\Xi = g_w[\beta W(0)]^{N_v/2} e^{N_v(E_\mu - a_0)} \int (d\rho)^{N_v} \exp \left[ w_0 N_v^{1/2} \rho_0 - \right.$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}} (r_0 + 2bk^2) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{u_0}{24} \frac{1}{N_v} \sum_{\mathbf{k}_i \in \mathcal{B}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \quad (4.52)$$

(тут штрих біля  $\rho_{\mathbf{k}}$  одразу свідомо опущений), причому

$$w_0 = M(\beta W(0))^{1/2}, \quad r_0 = 1 - \beta W(0) \tilde{a}_2, \quad u_0 = a_4(\beta W(0))^2. \quad (4.53)$$

Далі в (4.52) виконується поетапне інтегрування з дотриманням методики, розробленої в [131]. Починати потрібно зі змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  з великим значенням хвильового вектора і закінчувати інтегруванням за змінною  $\rho_0$ . Вклад  $\rho_0$  є основним як у випадку температури далекої від  $T_c$ , так і в безпосередньому околі критичної точки. Особливістю опису поведінки системи поблизу  $T_c$  є перенормування коефіцієнтів, що стоять біля колективної змінної  $\rho_0$  в різних степенях, яке виникає внаслідок врахування вкладів від змінних  $\rho_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} \neq 0$ . Ці вклади необхідно включити в розрахунок задля врахування флуктуацій, які є суттєвими в околі  $T_c$ .

Відповідно до [64] записується наступне

$$\sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}} (r_0 + 2bk^2) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} (r_0 + 2bk^2) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}/\mathcal{B}_1} (r_0 + q) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}, \quad (4.54)$$

тут  $q = 2bq'$  та  $q' = \langle k^2 \rangle_{\mathcal{B}_1, \mathcal{B}}$  є середнім  $k^2$  на відрізку  $\mathbf{k} \in (\mathcal{B}_1, \mathcal{B})$ ,

$$q' = \frac{3\pi^2}{2c^2} (1 + s^{-2}). \quad (4.55)$$

Область значень  $\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1$  має вигляд

$$\mathcal{B}_1 = \left\{ \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) | k_i = -\frac{\pi}{c_1} + \frac{2\pi}{c_1} \frac{n_i}{N_{1i}}; \quad n_i = 1, 2, \dots, N_{1i}; i = x, y, z; N_1 = N_{1x}^3 \right\}. \quad (4.56)$$

Тут  $c_1 = sc$ , більше того, спосіб поділу простору КЗ на інтервали ( $s > 1$ ) визначає параметр  $s = B/B_1$ . Зобразивши (4.52) у вигляді

$$\begin{aligned} \Xi = G_\mu \int (d\rho)^{N_1} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} [r_0 + 2bk^2 - (r_0 + q)] \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} e^{w_0 \sqrt{N_v} \rho_0} \prod_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} \delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) \\ \times \int (d\eta)^{N_v} \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}} (r_0 + q) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \frac{u_0}{24} \frac{1}{N_v} \sum_{\mathbf{k}_i \in \mathcal{B}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right], \end{aligned} \quad (4.57)$$

де  $G_\mu = g_w(\beta W(0))^{N_v/2} e^{N_v(E_\mu - a_0)}$ ,  $N_1 = N_v s^{-3}$ . Завдяки використанню інтегрального представлення

$$\delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) = \int (d\nu)^{N_1} \exp \left( 2\pi i \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} \nu_{\mathbf{k}} (\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) \right),$$

виконується інтегрування за змінними  $\eta_{\mathbf{k}}$  і отримується наступне

$$\begin{aligned} \Xi = & G_\mu(Q(r_0))^{N_v} j_1 \int (d\rho)^{N_1} \prod_{l=1}^{N_1} \int (d\nu)^{N_1} \exp \left[ w_0 \sqrt{N_v} \rho_0 \right] \\ & \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} 2b(k^2 - q') \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 2\pi i \nu_1 \rho_1 - \sum_{m=1}^{m_0} (2\pi)^{2m} \frac{P_{2m}}{(2m)!} \nu_1^{2m} \right]. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Тут  $\nu_1 = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}}$  є представленням змінної  $\nu_{\mathbf{k}}$  в прямому просторі, а  $j_1 = 2^{(N_1-1)/2}$  — якобіан переходу від змінних  $\nu_{\mathbf{k}}$  до  $\nu_1$ ,

$$Q(r_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\eta) d\eta \quad f(\eta) = \exp \left[ -\frac{1}{2} (r_0 + q) \eta_1^2 - \sum_{m=2}^{m_0} \frac{u_{2m}}{(2m)!} \eta_1^{2m} \right]. \quad (4.59)$$

Тут  $m_0 = 2$  — наближення, що відповідає моделі  $\rho^4$ . Проте, для розрахунку ВСС можна використовувати і вищі наближення, такі як модель  $\rho^6$ , що відповідає  $m_0 = 3$ , тоді вираз (4.45) буде містити ряд з коефіцієнтами  $a_{2m}$  де  $m > 2$ . Коефіцієнти  $P_{2m}$  розраховуються так, як це було виконано, зокрема, в роботах [63, 132]

$$\begin{aligned} P_2 &= I_2, \quad P_4 = s^{-d} [-I_4 + 3I_2^2], \\ P_6 &= s^{-2d} [I_6 - 15I_4 I_2 + 30I_2^3] \end{aligned} \quad (4.60)$$

тощо, де

$$I_{2l} = \int_{-\infty}^{\infty} \eta^{2l} f(\eta) d\eta / \int_{-\infty}^{\infty} f(\eta) d\eta. \quad (4.61)$$

Множник  $s^{-nd}$  у (4.60) пов'язаний з необхідністю переходу від множини значень  $\mathbf{k} \in \mathcal{B}$  до множини  $\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1$  (див. [63, 132]), де  $d = 3$  — це вимірність простору.

У термінах функцій параболічного циліндра маємо

$$Q(r_0) = (2\pi)^{1/2} \left( \frac{3}{u_0} \right)^{1/4} e^{x^2/4} U(0, x),$$

$$\begin{aligned}
P_2 &= \left(\frac{3}{u_0}\right)^{1/2} U(x), \\
P_4 &= s^{-3} \left(\frac{3}{u_0}\right) \varphi(x).
\end{aligned}
\tag{4.62}$$

Спеціальні функції  $U(x)$  та  $\varphi(x)$

$$U(x) = U(1, x)/U(0, x), \quad \varphi(x) = 3U^2(x) + 2xU(x) - 2$$

виражаються через функції параболічного циліндра  $U(a, x)$

$$U(a, x) = \frac{2}{\Gamma(a + \frac{1}{2})} e^{-x^2/4} \int_0^\infty t^{2a} \exp(-xt^2 - \frac{1}{2}t^4) dt.$$

Інтегрування в (4.58) за змінними  $\nu$  призводить до виразу

$$\begin{aligned}
\Xi &= G_\mu(Q(r_0))^{N_v} [Q(P)]^{N_1} j_1 \int (d\rho)^{N_1} \exp \left[ a_1^{(1)} \sqrt{N_1} \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_1} g_1(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \times \\
&\times \exp \left( -\frac{a_4^{(1)}}{4!} \frac{1}{N_1} \sum_{\mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_1} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right),
\end{aligned}
\tag{4.63}$$

більше того

$$\begin{aligned}
Q(P) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\nu g(\nu), \quad g(\nu) = \exp \left[ -\sum_{m=1}^{\infty} (2\pi)^{2m} \frac{P_{2m}}{(2m)!} \nu_1^{2m} \right], \\
a_1^{(1)} &= s^{d/2} w_0.
\end{aligned}
\tag{4.64}$$

Величини  $g_1(k)$  та  $a_4^{(1)}$  виражаються формулами

$$\begin{aligned}
g_1(k) &= g_1(0) + 2bk^2, \\
a_4^{(1)} &= \frac{3}{P_4} \varphi(y), \\
g_1(0) &= \left(\frac{3}{P_4}\right)^{1/2} U(y) - q.
\end{aligned}
\tag{4.65}$$

$q$  означено в (4.55),

$$y = s^{3/2} U(x) \left(\frac{3}{\varphi(x)}\right)^{1/2}, \quad x = (r_0 + q) (3/u_0)^{1/2}. \tag{4.66}$$

Із врахуванням виразів для  $P_4$  (див. (4.62)),  $y$  та  $x$  (див. (4.66)) знаходимо

$$g_1(0) = N(x)(r_0 + q) - q, \quad (4.67)$$

де

$$N(x) = \frac{yU(y)}{xU(x)}. \quad (4.68)$$

Для  $a_4^{(1)}$  отримуємо

$$a_4^{(1)} = s^{-3}u_0E(x), \quad (4.69)$$

де

$$E(x) = s^{2d}\varphi(y)/\varphi(x). \quad (4.70)$$

Використовуючи позначення

$$w_1 = sa_1^{(1)}, \quad r_1 = s^2g_1(0), \quad u_1 = s^4a_4^{(1)},$$

співвідношення для  $a_1^{(1)}$  із (4.64),  $g_1(0)$  із (4.67) та  $a_4^{(1)}$  із (4.69) записуються у такому вигляді

$$\begin{aligned} w_1 &= s^{\frac{d+2}{2}}w_0, \\ r_1 &= s^2[-q + (r_0 + q)N(x)], \\ u_1 &= s^{4-d}u_0E(x). \end{aligned} \quad (4.71)$$

Вирази (4.71) є явною формою рекурентних співвідношень (РС), що виникають між коефіцієнтами в експоненті ВСС після здійсненого етапу інтегрування. Спеціальні функції  $N(x)$  та  $E(x)$  означні вище.

Відповідно до [64, 132], після здійснення  $n$  поетапних інтегрувань ВСС набуває форми

$$\Xi = 2^{(N_{n+1}-1)/2}G_\mu(Q(r_0))^{N_v}Q_1\dots Q_n[Q(P_n)]^{N_{n+1}} \int W_{n+1}(\rho)(d\rho)^{N_{n+1}}, \quad (4.72)$$

де

$$Q(d_n) = (2\pi)^{1/2} \left( \frac{3}{a_4^{(n)}} \right)^{1/4} \exp \left( \frac{x_n^2}{4} \right) U(0, x_n),$$

$$Q(P_n) = (2\pi)^{-1/2} \left( \frac{a_4^{(n)}}{\varphi(x_n)} \right)^{1/4} s^{3/4} \exp \left( \frac{y_n^2}{4} \right) U(0, y_n), \quad (4.73)$$

$$W_{n_p+1}(\rho) = \exp \left[ a_1^{(n+1)} \sqrt{N_{n+1} \rho_0} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n+1}} g_{n+1}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4^{(n+1)}}{4!} \frac{1}{N_{n+1}} \sum_{\mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_{n+1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right],$$

а також

$$Q_n = [Q(P_{n-1})Q(d_n)]^{N_n}. \quad (4.74)$$

Більше того,<sup>1</sup>

$$x_n = (r_n + q)(3/u_n)^{1/2}, \quad y_n = s^{3/2} U(x_n)(3/\varphi(x_n))^{1/2}. \quad (4.75)$$

Якщо  $a_1^{(n+1)} = s^{-(n+1)} w_{n+1}$ ,  $g_{n+1}(0) = s^{-2(n+1)} r_{n+1}$ ,  $a_4^{(n+1)} = s^{-4(n+1)} u_{n+1}$ , РС зображаються як

$$\begin{aligned} w_{n+1} &= s^{\frac{d+2}{2}} w_n, \\ r_{n+1} &= s^2 [-q + (r_n + q)N(x_n)], \\ u_{n+1} &= s^{4-d} u_n E(x_n) \end{aligned} \quad (4.76)$$

із початковими умовами (4.53). Координати фіксованої точки  $w^*, r^*, u^*$  знаходяться з умов

$$w_n = w_{n+1} = w^*, \quad r_n = r_{n+1} = r^*; \quad u_n = u_{n+1} = u^*.$$

Зважаючи на те, що  $s > 1$ ,  $w^* = 0$ . Рівняння для  $u_{n+1}$  дає

$$sE(x^*) = 1, \quad (4.77)$$

---

<sup>1</sup>Слід зазначити, що  $x_n = g_n(B_{n+1}, B_n) \left( \frac{3}{a_4^{(n)}} \right)^{\frac{1}{2}}$ , де

$$g_n(B_{n+1}, B_n) = g_n(0) + qs^{-2n} = s^{-2n}(r_n + q).$$

що співставляє кожному  $s$  своє  $x^*$ . Якщо припустити, що  $x^* = 0$  [64], тоді  $s^* = 3.5977$ . Із другого рівняння (4.76) випливає наступне

$$(u^*)^{1/2} = q(1 - s^{-2})\sqrt{3}U(x^*)/(y^*U(y^*)). \quad (4.78)$$

Таким чином, координати фіксованої точки рекурентних співвідношень (4.76) це  $w^* = 0$ ,  $r^* = -q$ , а  $u^*$  визначається з рівняння (4.78). Слід зазначити, що величина  $y_n$  із (4.75) приймає великі значення. Враховуючи це, співвідношення (4.76) та (4.78) отримують наступний вигляд

$$\begin{aligned} w_{n+1} &= s^{\frac{d+2}{2}} w_n, \\ r_{n+1} &= s^2 \left[ -q + \frac{\sqrt{u_n}}{\sqrt{3}} \frac{1}{U(x_n)} - \frac{1}{2s^3} \frac{\sqrt{u_n}}{\sqrt{3}} \frac{\varphi(x_n)}{U^3(x_n)} \right], \\ u_{n+1} &= s u_n \frac{\varphi(x_n)}{3U^4(x_n)} \left[ 1 - \frac{7}{2} s^{-3} \frac{\varphi(x_n)}{U^2(x_n)} \right] \end{aligned}$$

та

$$(u^*)^{1/2} = q(1 - s^{-2})\sqrt{3}U(x^*) \left[ 1 + \frac{3}{2}(y^*)^{-2} \right].$$

Величина  $q$  із (4.55) не залежить від температури, тому  $r^*$  та  $u^*$  також не є функціями температури. Вони залежать від  $s$  та  $\alpha_R$ . Крім того, формула (4.50) містить функцію  $(U(0) - \Psi(0)/4) / (U(0) + \Psi(0)(\chi - 1))$ , яка у випадку  $\chi = 3/4$  обертається в одиницю.

Використовуючи власні значення матриці  $\mathcal{R}$  перетворення

$$\begin{pmatrix} w_{n+1} - w^* \\ r_{n+1} - r^* \\ u_{n+1} - u^* \end{pmatrix} = \mathcal{R} \begin{pmatrix} w_n - w^* \\ r_n - r^* \\ u_n - u^* \end{pmatrix}, \quad (4.79)$$

які, у випадку  $s = s^*$ , рівні

$$E_1 = s^{\frac{d+2}{2}} = 24.551, \quad E_2 = 8.308, \quad E_3 = 0.374, \quad (4.80)$$

та власні вектори  $\mathcal{R}$ , маємо

$$\begin{aligned} w_n &= w_0 E_1^n, \\ r_n &= r^* + c_1 E_2^n + c_2 R E_3^n, \end{aligned}$$

$$u_n = u^* + c_1 R_1 E_2^n + c_2 E_3^n, \quad (4.81)$$

де  $R = R^{(0)}/(u^*)^{1/2}$ ,  $R_1 = R_1^{(0)}(u^*)^{1/2}$ , причому  $R^{(0)} = -0.530$ ,  $R_1^{(0)} = 0.162$ . Для коефіцієнтів  $c_1$  та  $c_2$  справедливі вирази, отримані в [64]:

$$\begin{aligned} c_1 &= [r_0 - r^* + (u^* - u_0)R]D^{-1}, \\ c_2 &= [u_0 - u^* + (r^* - r_0)R_1]D^{-1}, \end{aligned} \quad (4.82)$$

а  $D = (E_2 - E_3)/(R_{22} - E_3) \approx 1.086$ . Для  $R$  та  $R_1$  маємо

$$\begin{aligned} R &= R^{(0)}/\sqrt{u^*}, \quad R^{(0)} = \frac{R_{23}^{(0)}}{E_3 - R_{22}}, \\ R_1 &= R_1^{(0)}\sqrt{u^*}, \quad R_1^{(0)} = \frac{E_2 - R_{22}}{R_{23}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Очевидно, що рівняння на знаходження  $T_c$  впливає з явної форми коефіцієнта  $c_1$ ,

$$c_1(T_c) = 0, \quad (4.84)$$

і є наступним

$$1 - \tilde{a}_2 \beta_c W(0) - r^* - R(a_4(\beta W(0))^2 - u^*) = 0.$$

Так як  $r^* = -q$ , попереднє рівняння записується у формі

$$1 + q + R^{(0)}\sqrt{u^*} - \tilde{a}_2 \beta_c W(0) - R^{(0)}\frac{a_4}{\sqrt{u^*}}(\beta_c W(0))^2 = 0, \quad (4.85)$$

де  $q$  означено в (4.55),  $\tilde{a}_2$  та  $a_4$  коефіцієнти у виразі (4.45).

Рівняння (4.85) дозволяє знайти критичну температуру плинну як функцію мікроскопічних параметрів потенціалу взаємодії та координати фіксованої точки РС. Фізичною умовою, з якої отримане дане рівняння, є наявність критичного режиму флуктуацій поблизу критичної точки (див. [62, 63, 133]). Величина  $\beta_c W(0) = 4.412$  служить розв'язком рівняння (4.85) для значень із (4.48) та одержаних вище координат фіксованої точки.

Залежність величин  $c_1(T)$  та  $c_2(T)$  із (4.82) зручно записати у вигляді розкладу за степенями  $\tau = (T - T_c)/T_c$ . Застосовуючи рівність (4.53) для виразів  $r_0$

та  $u_0$  та враховуючи, що координати фіксованої точки рекурентних співвідношень (4.76) не залежать від температури, то

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{10} + c_{11}\tau + c_{12}\tau^2, \\ c_2 &= c_{20} + c_{21}\tau + c_{22}\tau^2. \end{aligned} \quad (4.86)$$

Тут  $c_{10} = 0$ , оскільки має місце рівняння (4.85), яке, по суті, і визначає критичну температуру. Для решти коефіцієнтів одержуються вирази

$$\begin{aligned} c_{11} &= \beta_c W(0) D^{-1} \left( \tilde{a}_2 + 2R^{(0)} \beta_c W(0) a_4 (u^*)^{-1/2} \right), \\ c_{12} &= -\beta_c W(0) D^{-1} \left( \tilde{a}_2 + 3R^{(0)} \beta_c W(0) a_4 (u^*)^{-1/2} \right). \end{aligned} \quad (4.87)$$

Для коефіцієнтів  $c_{2l}$  ( $l = 0, 1, 2$ ) знаходимо

$$\begin{aligned} c_{20} &= D^{-1} \left[ -u^* - R_1^{(0)} \sqrt{u^*} (1 + q) + R_1^{(0)} \sqrt{u^*} \tilde{a}_2 \beta_c W(0) + a_4 (\beta_c W(0))^2 \right], \\ c_{21} &= -D^{-1} \left[ R_1^{(0)} \sqrt{u^*} \tilde{a}_2 \beta_c W(0) + 2a_4 (\beta_c W(0))^2 \right], \\ c_{22} &= D^{-1} \left[ R_1^{(0)} \sqrt{u^*} \tilde{a}_2 \beta_c W(0) + 3a_4 (\beta_c W(0))^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.88)$$

### 4.3. Термодинамічний потенціал моделі

Подальші розрахунки ВСС (4.72) ґрунтуються на методиці розрахунку, запропонованій у [64]. У випадку  $T > T_c$  термодинамічний потенціал

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (4.89)$$

зображається у вигляді

$$\Omega = \Omega_\mu + \Omega_r + \Omega_{CR}^{(+)} + \Omega_{LGR}, \quad (4.90)$$

де

$$\begin{aligned} \Omega_\mu &= -k_B T \ln G_\mu = -kT \left[ \ln g_w + \frac{1}{2} N_v \ln(\beta W(0)) + N_v (E_\mu - a_0) \right], \\ \Omega_r &= -k_B T \ln Q(r_0) = -kT N_v \left[ \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{4} \ln \left( \frac{3}{u_0} \right) + \frac{x^2}{4} + \ln U(0, x) \right]. \end{aligned} \quad (4.91)$$

Області критичного режиму флуктуацій відповідає вираз

$$\Omega_{CR}^{(+)} = -k_B T N_v (\gamma_{01} + \gamma_{02}\tau + \gamma_{03}\tau^2) + \Omega_{CR}^{(s)}. \quad (4.92)$$

Коефіцієнти  $\gamma_{0l}$  задовольняють вирази

$$\begin{aligned} \gamma_{01} &= s^{-3} \frac{f_{CR}^{(0)}}{(1 - s^{-3})}, \\ \gamma_{02} &= s^{-3} \frac{c_{11}d_1E_2}{1 - E_2s^{-3}}, \\ \gamma_{03} &= s^{-3} \left[ \frac{c_{12}d_1E_2}{1 - E_2s^{-3}} + \frac{c_{11}^2d_3E_2^2}{1 - E_2^2s^{-3}} \right], \end{aligned} \quad (4.93)$$

які співпадають із аналогічними співвідношеннями для ізінгоподібної системи у випадку наявності зовнішнього поля [64]. Величини  $f_{CR}^{(0)}$ ,  $d_l$  виражаються через координати фіксованої точки.

Вклад

$$\Omega_{CR}^{(s)} = k_B T N_v \bar{\gamma}^{(+)} s^{-3(n_p+1)} \quad (4.94)$$

містить неаналітичну залежність від температури  $\tau$  та хімічного потенціалу  $\mu$ . Тут

$$\bar{\gamma}^{(+)} = \bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2 H_c + \bar{\gamma}_3 H_c^2, \quad (4.95)$$

де  $\bar{\gamma}_l$  – постійні величини [64]:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_1 &= f_{CR}^{(0)}(1 - s^{-3})^{-1}, \\ \bar{\gamma}_2 &= d_1 q (1 - E_2 s^{-3})^{-1}, \\ \bar{\gamma}_3 &= d_3 q^2 (1 - E_2^2 s^{-3})^{-1}, \end{aligned} \quad (4.96)$$

які при  $s = s^*$  приймають значення

$$\bar{\gamma}_1 = 1.529, \quad \bar{\gamma}_2 = -0.635, \quad \bar{\gamma}_3 = -0.058. \quad (4.97)$$

Величини  $n_p$ ,  $H_c$  та  $s^{-3(n_p+1)}$  мають такий явний вигляд

$$n_p = -\frac{\ln(\tilde{h}^2 + h_c^2)}{2 \ln E_1} - 1,$$

$$H_c = \tilde{\tau}(\tilde{h}^2 + h_c^2)^{-1/(2p_0)},$$

$$s^{-3(n_p+1)} = (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{3/5}. \quad (4.98)$$

Слід зауважити, що величина  $n_p$  визначає номер блочної структури з лінійним розміром  $c_{n_p+1} = s^{(n_p+1)}$ , значення якої є порядку кореляційної довжини при заданих  $M$  та  $\tilde{\tau}$ . Тут  $\tilde{\tau} = \tau(c_{11}/q)$  — це перенормована відносна температура,

$$\tilde{h} = M(\beta W(0))^{1/2},$$

$$h_c = \tilde{\tau}^{p_0}. \quad (4.99)$$

Показник

$$p_0 = \frac{\ln E_1}{\ln E_2} \quad (4.100)$$

зображається у вигляді

$$p_0 = \nu/\mu. \quad (4.101)$$

Тут  $\nu$  критичний показник кореляційної довжини  $\xi = \xi^\pm |\tau|^{-\nu}$  при  $M = 0$ . Він обчислюється згідно з формулою

$$\nu = \frac{\ln s^*}{\ln E_2}. \quad (4.102)$$

Критичний показник  $\mu$  описує поведінку кореляційної довжини ( $\xi = \xi^{(c)} M^{-\mu}$ ) при  $T = T_c$

$$\mu = \frac{2}{d+2}. \quad (4.103)$$

Значення  $\nu = 0.605$  та  $p_0 = 1.512$  отримуються для моделі  $\rho^4$  при  $s = s^*$ .

Варто зауважити, що вираз для термодинамічного потенціалу  $\Omega$  (4.90) містить величини  $\Omega_\mu$  та  $\Omega_r$  (див. (4.91)). Виділення в них температурної залежності привело б до перенормування коефіцієнтів аналітичної частини термодинамічного потенціалу. Проте в цій роботі особливий інтерес представляють вклади в термодинамічний потенціал з неаналітичною залежністю від температури та хімічного потенціалу

Вклад до термодинамічного потенціалу  $\Omega_{LGR}$  із (4.90) можна зобразити у вигляді суми двох доданків [64, 129]

$$\Omega_{LGR} = \Omega_{TR}^{(+)} + \Omega'. \quad (4.104)$$

Перший доданок  $\Omega_{TR}^{(+)}$  – це вклад до термодинамічного потенціалу від перехідної області флуктуацій (від негаусових до гаусових флуктуацій параметра порядку). Другий доданок  $\Omega'$  розраховується з використанням гаусового розподілу флуктуацій.

Вклад  $\Omega_{TR}^{(+)}$  задовольняє формулу (див. [134])

$$\Omega_{TR}^{(+)} = -k_B T N_v f_{n_p+1} s^{-3(n_p+1)}. \quad (4.105)$$

Для коефіцієнта  $f_{n_p+1}$  маємо вираз

$$f_{n_p+1} = \frac{1}{2} \ln y_{n_p} + \frac{9}{4} y_{n_p}^{-2} + \frac{1}{4} x_{n_p+1}^2 + \ln U(0, x_{n_p+1}). \quad (4.106)$$

Величина  $x_{n_p+1}$  можна отримуватися із співвідношення

$$x_{n_p+m} = \bar{x} E_2^{m-1} H_c (1 + \Phi_q E_2^{m-1} H_c)^{-1/2}, \quad (4.107)$$

у випадку  $m = 1$ . Тут

$$\bar{x} = q(u^*)^{-1/2} \sqrt{3}, \quad \Phi_q = q(u^*)^{-1/2} R_1^{(0)}.$$

$H_c$  означено в (4.98), та  $y_{n_p}$  знаходиться з формули для  $y_n$  (4.75), поклавши  $n = n_p$ .

Для розрахунку останнього із вкладів до термодинамічного потенціалу  $\Omega'$  (див. (4.104)) слід обчислити відповідний йому вираз для великої статистичної суми  $\Xi'$ :

$$\Xi' = 2^{(N_{n_p+2}-1)/2} [Q(P_{n_p+1})]^{N_{n_p+2}} \Xi_{n_p+2}, \quad (4.108)$$

де

$$\begin{aligned} \Xi_{n_p+2} = \int (d\rho)^{N_{n_p+2}} \exp \left[ \tilde{h} \sqrt{N_v} \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}} g_{n_p+2}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ \left. - \frac{a_4^{(n_p+2)}}{4!} N_{n_p+2}^{-1} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_{n_p+2}}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right]. \end{aligned} \quad (4.109)$$

Для коефіцієнтів  $g_{n_p+2}(k)$  та  $a_4^{(n_p+2)}$  маємо

$$g_{n_p+2}(k) = g_{n_p+2}(0) + 2bk^2,$$

$$\begin{aligned} g_{n_p+2}(0) &= s^{-2(n_p+2)} r_{n_p+2}, \\ a_4^{(n_p+2)} &= s^{-4(n_p+2)} u_{n_p+2}, \end{aligned} \quad (4.110)$$

а  $r_{n_p+2}$  та  $u_{n_p+2}$  задовольняють вирази

$$\begin{aligned} r_{n_p+2} &= q(-1 + E_2 H_c), \\ u_{n_p+2} &= u^*(1 + \Phi_q E_2 H_c). \end{aligned} \quad (4.111)$$

Інтеграл в (4.109) збігається, оскільки коефіцієнт  $u_{n_p+2}$  є додатним у випадку будь-яких значень температури та хімічного потенціалу. Коефіцієнт  $r_{n_p+2}$  є позитивним і значно більшим, ніж  $u_{n_p+2}$ , у випадку малих значень хімічного потенціалу ( $h_c \gg \tilde{h}$ ). Однак при великому хімічному потенціалі ( $h_c \ll \tilde{h}$ ) коефіцієнт  $r_{n_p+2}$  малий і перетворюється на негативний, якщо температура  $\tau$  продовжує зменшуватися. Можна обчислити вираз (4.109) за допомогою розподілу Гауса і застосувати наступну підстановку змінних.

Коефіцієнт  $u_{n_p+2}$  залишається додатним для довільних значень температури та хімічного потенціалу, що забезпечує збіжність інтегралу в (4.109). Коефіцієнт  $r_{n_p+2}$  є додатним і значно перевищує  $u_{n_p+2}$  для малих великих значень хімічного потенціалу ( $h_c \gg \tilde{h}$ , де  $\tilde{h} = M(\beta W(0))^{1/2}/M_0$ ,  $M = \mu/W(0) - \tilde{a}_1$ ). Однак, для великих значень хімічного потенціалу ( $h_c \ll \tilde{h}$ ) коефіцієнт  $r_{n_p+2}$  є малим і при подальшому зменшенні температури  $\tau$  стає від'ємним. Розрахунок виразу (4.109) можна здійснити із використанням гаусового розподілу, якщо виконати заміну змінних

$$\rho_{\mathbf{k}} = \eta_{\mathbf{k}} + \sqrt{N_v} \sigma_+ \delta_{\mathbf{k}}. \quad (4.112)$$

Як результат,

$$\begin{aligned} \Xi_{n_p+2} &= e^{N_v E_0(\sigma_+)} \int (d\eta)^{N_{n_p+2}} \exp \left[ A_0 \sqrt{N_v} \eta_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}} \bar{g}(k) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\bar{b}}{6} N_{n_p+2}^{-1/2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_{n_p+2}}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3} - \frac{\bar{a}_4}{24} N_{n_p+2}^{-1} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ \mathbf{k}_i \in \mathcal{B}_{n_p+2}}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right]. \end{aligned} \quad (4.113)$$

Тут

$$\begin{aligned}
E_0(\sigma_+) &= \tilde{h}\sigma_+ - \frac{r_{n_p+2}}{2}s^{-2(n_p+2)}\sigma_+^2 - \frac{u_{n_p+2}}{24}s^{-(n_p+2)}\sigma_+^4, \\
A_0 &= \tilde{h} - r_{n_p+2}s^{-2(n_p+2)}\sigma_+ - \frac{u_{n_p+2}}{6}s^{-(n_p+2)}\sigma_+^3, \\
\bar{g}(k) &= \bar{g}(0) + 2bk^2, \\
\bar{g}(0) &= r_{n_p+2}s^{-2(n_p+2)} + \frac{u_{n_p+2}}{2}s^{-(n_p+2)}\sigma_+^2, \\
\bar{b} &= u_{n_p+2}s^{-5(n_p+2)/2}\sigma_+, \quad \bar{a}_4 = u_{n_p+2}s^{-4(n_p+2)}.
\end{aligned} \tag{4.114}$$

Як і в [134], величину зміщення  $\sigma_+$  слід шукати з умови

$$\frac{\partial E_0(\sigma_+)}{\partial \sigma_+} = 0. \tag{4.115}$$

Приймаючи до уваги вираз для  $A_0$  із (4.114), приходимо до рівняння

$$A_0 = 0, \tag{4.116}$$

розв'язок якого обирається у вигляді

$$\sigma_+ = \sigma_0 s^{-(n_p+2)/2}. \tag{4.117}$$

Аналіз розв'язків отриманого кубічного рівняння для  $\sigma_0$

$$\sigma_0^3 + p\sigma_0 + q = 0, \tag{4.118}$$

де

$$p = 6\frac{r_{n_p+2}}{u_{n_p+2}}, \quad q = -6\frac{s^{5/2}}{u_{n_p+2}}\frac{\tilde{h}}{(\tilde{h}^2 + h_c^2)^{1/2}},$$

здійснено в [64]. В загальному випадку ( $T \neq T_c, M \neq 0$ ) розв'язок рівняння (4.118) залежатиме як від величини хімічного потенціалу, так і від температури. Дійсний корінь цього рівняння для всіх  $\tau > 0$  при  $M \neq 0$  знаходиться відповідно до розв'язку Кардано  $\sigma_0 = A + B$  (див. [135]), де

$$A = (-q/2 + Q^{1/2})^{1/3}, \quad B = (-q/2 - Q^{1/2})^{1/3},$$

$$Q = (p/3)^3 + (q/2)^2.$$

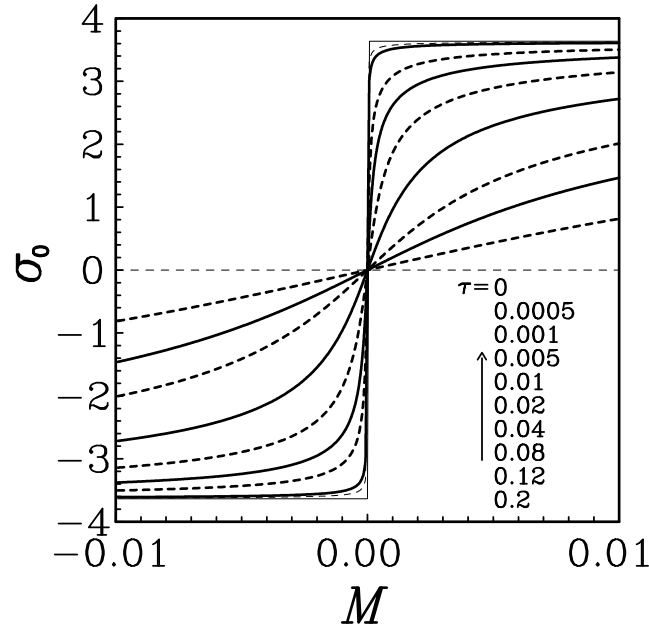


Рис. 4.6. Поведінка величини  $\sigma_0$  із зміною хімічного потенціалу  $M$  при різних значеннях відносної температури  $\tau$ . Стрілка вказує на відповідність поданих значень  $\tau$  кривим  $\sigma_0$  при переході знизу вгору у першому квадранті координатної площини.

Шляхом прямого розрахунку можна переконатися, що при  $T > T_c$  величина  $Q$  є додатною. Графік залежності дійсного кореня  $\sigma_0$  від хімічного потенціалу  $M$  для різних значень  $\tau$  приведений на рисунку 4.6.

При інтегруванні в (4.113) за змінними  $\eta_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} \neq 0$  використовується гауссовий розподіл флуктуацій як базисний (нульове наближення при  $\mathbf{k} \neq 0$ ). Виділяючи в (4.113) доданки з  $\mathbf{k} = 0$  і виконуючи інтегрування за  $\eta_{\mathbf{k}}$  із  $\mathbf{k} \neq 0$ , знаходимо

$$\Xi_{n_p+2} = e^{N_v E_0(\sigma_+)} \prod_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}}} (\pi/\bar{g}(k))^{1/2} \Xi_{n_p+2}^{(0)}. \quad (4.119)$$

Тут

$$\Xi_{n_p+2}^{(0)} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta_0 \exp \left[ A_0 \sqrt{N_v} \eta_0 - \frac{1}{2} \bar{g}(0) \eta_0^2 - \frac{\bar{b}}{6} N_{n_p+2}^{-1/2} \eta_0^3 - \frac{\bar{a}_4}{24} N_{n_p+2}^{-1} \eta_0^4 \right]. \quad (4.120)$$

Наступним кроком розрахунків є повернення до змінної  $\rho_0$  за допомогою “зворотної” до (4.112) заміни

$$\eta_0 = \rho_0 - \sqrt{N_v} \sigma_+ \quad (4.121)$$

у виразі (4.120). Наступне співвідношення є результатом інтегрування методом Лапласа за змінною  $\rho_0$  у вкладі (4.119) до повного термодинамічного потенціалу

$$\Omega_{n_p+2} = -k_B T N_v E_0(\sigma_+) - \frac{1}{2} k_B T N_{n_p+2} \ln \pi + \frac{1}{2} k_B T \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}}} \ln \bar{g}(k). \quad (4.122)$$

Тут

$$E_0(\sigma_+) = e_0^{(+)} \tilde{h} s^{-(n_p+1)/2} - e_2^{(+)} s^{-3(n_p+1)}, \quad (4.123)$$

де введено позначення

$$e_0^{(+)} = \sigma_0 s^{-1/2}, \quad e_2^{(+)} = \frac{\sigma_0^2}{2} s^{-3} \left[ r_{n_p+2} + \frac{u_{n_p+2}}{12} \sigma_0^2 \right]. \quad (4.124)$$

Слід відмітити, що заміна змінної (4.121) разом із підстановкою  $\rho_0 = \sqrt{N_v} \rho$  в (4.120) веде до появи різкого максимуму підінтегрального виразу в точці  $\bar{\rho}$ . Умова екстремуму підінтегрального виразу, з якої визначається  $\bar{\rho}$ , разом із представленням  $\bar{\rho} = \bar{\rho}' s^{-(n_p+2)/2}$  приводить до такого ж рівняння (з такими ж коефіцієнтами), як і (4.118), де роль  $\sigma_0$  відіграє  $\bar{\rho}'$ . Вирази для величин  $\bar{\rho}'$  та  $\sigma_0$  співпадають. Значення величин  $\bar{\rho}$  та  $\sigma_+$  (4.117) також будуть однаковими. Тому підінтегральний вираз  $E_0(\bar{\rho})$  в точці  $\bar{\rho}$  представляється як  $E_0(\sigma_+)$  (див. (4.123)) з коефіцієнтами (4.124), де величину  $\bar{\rho}'$  замінено на  $\sigma_0$ . Сума за  $\mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}$  в (4.122) розраховується шляхом переходу до сферичної зони Бріллюена та інтегрування за  $k$ :

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}} \ln \bar{g}(k) = N_{n_p+2} \left\{ \frac{1}{2} \ln(1 + a^2) - (n_p + 2) \ln s + \frac{\ln r_R}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{a^2} - \frac{\arctan a}{a^3} \right\},$$

$$a = \frac{\pi}{c} \left( \frac{2b}{r_R} \right)^{1/2}, \quad r_R = r_{n_p+2} + \frac{u_{n_p+2}}{2} \sigma_0^2. \quad (4.125)$$

Одержані вирази для  $Q(P_{n_p+1})$  (див. (4.73)), для  $\Omega_{n_p+2}$  (4.122) та для  $\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{B}_{n_p+2}} \ln \bar{g}(k)$  (4.125) дають змогу записати частину термодинамічного потенціалу, що відповідає (4.108), як суму двох вкладів

$$\Omega' = \Omega_0^{(+)} + \Omega'_G. \quad (4.126)$$

Доданок

$$\Omega_0^{(+)} = -k_B T N_v E_0(\sigma_+) \quad (4.127)$$

відповідає внеску до термодинамічного потенціалу, пов'язаному із змінною  $\rho_0$ . Для  $\Omega'_G$  маємо

$$\Omega'_G = -k_B T N_{n_p+2} f_G. \quad (4.128)$$

Коефіцієнт  $f_G$  має вигляд

$$f_G = \frac{1}{2} \left( 2 \ln s - \frac{1}{2} \ln 3 + \frac{1}{2} \ln u_{n_p+1} - \ln r_R - \ln U(x_{n_p+1}) - \frac{3}{4} y_{n_p+1}^{-2} - f_G'' \right). \quad (4.129)$$

Тут

$$\begin{aligned} u_{n_p+1} &= u^*(1 + \Phi_q H_c), \\ x_{n_p+1} &= \bar{x} H_c (1 + \Phi_q H_c)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (4.130)$$

$r_R$  та  $y_{n_p+1}$  означені в (4.125) та (4.75) відповідно, а для  $f_G''$  маємо

$$f_G'' = \ln(1 + a^2) - \frac{2}{3} + \frac{2}{a^2} - \frac{2}{a^3} \arctan a. \quad (4.131)$$

Вклад до термодинамічного потенціалу  $\Omega_{LGR}$  (4.104) розраховується з використанням виразів для  $\Omega_{TR}^{(+)}$  (4.105) та для  $\Omega'$  (4.126).

Збираючи розраховані внески від усіх режимів флуктуацій, для температур  $T > T_c$  на основі (4.90) отримується повний вираз для термодинамічного потенціалу коміркової моделі плинну. Величину  $\ln g_w$  (див. (4.46)), що входить в  $\Omega_\mu$  (див. (4.91)), слід шукати в результаті переходу до сферичної зони Бріллюена та інтегрування за  $k$ :

$$\begin{aligned} \ln g_w &= N_v f_W, \\ f_W &= -\frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \ln(\beta W(0)) + f'_W, \\ f'_W &= -\frac{1}{2} \ln[1 - (a')^2] + \frac{1}{3} + \frac{1}{(a')^2} - \frac{1}{2(a')^3} \ln \left| \frac{1 + a'}{1 - a'} \right|, \\ a' &= \frac{\pi}{c} (2b)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.132)$$

Загальний вираз для термодинамічного потенціалу, еквівалентний до (4.90), представляється у вигляді трьох доданків

$$\Omega = \Omega_a + \Omega_s^{(+)} + \Omega_0^{(+)}. \quad (4.133)$$

Для аналітичної частини термодинамічного потенціалу  $\Omega_a$  має вигляд

$$\Omega_a = -k_B T N_v (\gamma_{01} + \gamma_{02}\tau + \gamma_{03}\tau^2) + \Omega_{01}, \quad (4.134)$$

де

$$\begin{aligned} \Omega_{01} &= -k_B T N_v [E_\mu + \gamma_a], \\ \gamma_a &= f'_W - a_0 + \frac{1}{4} \ln \left( \frac{3}{u_0} \right) + \frac{x^2}{4} + \ln U(0, x). \end{aligned} \quad (4.135)$$

Величини  $E_\mu$ ,  $u_0$ ,  $x$  та  $a'$  задані відповідно в (4.46), (4.53), (4.66) та (4.132). Доданок  $\Omega_s^{(+)}$  є сумою неаналітичних вкладів і зображається у вигляді

$$\Omega_s^{(+)} = -k_B T N_v \gamma_s^{(+)} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d}{d+2}}. \quad (4.136)$$

Тут

$$\gamma_s^{(+)} = f_{n_p+1} - \bar{\gamma}^{(+)} + f_G/s^3. \quad (4.137)$$

Зміщення змінної  $\rho_0$  визначається величиною  $\sigma_0$ , яка міститься у коефіцієнтах  $e_0^{(+)}$  і  $e_2^{(+)}$  в доданку

$$\Omega_0^{(+)} = -k_B T N_v \left[ e_0^{(+)} \tilde{h} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} - e_2^{(+)} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d}{d+2}} \right]. \quad (4.138)$$

Вирази для коефіцієнтів  $e_0^{(+)}$  та  $e_2^{(+)}$  приведені в (4.124).

#### 4.4. Рівняння стану моделі при $T \geq T_c$ з врахуванням флуктуаційних ефектів. Лінія максимумів ізотермічної стисливості

У попередньому параграфі розраховано термодинамічний потенціал  $\Omega = -k_B T \ln \Xi$  (див. (4.133)) для коміркової моделі плинну з врахуванням негаусових флуктуацій параметра порядку. Вираз для логарифма ВСС

$$\ln \Xi = N_v \left\{ P_a(T) + E_\mu + (\gamma_s^{(+)} - e_2^{(+)}) (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d}{d+2}} + e_0^{(+)} \tilde{h} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} \right\}, \quad (4.139)$$

$$P_a(T) = \gamma_a + \gamma_{01} + \gamma_{02}\tau + \gamma_{03}\tau^2$$

дає змогу одержати залежність тиску  $P$  від температури  $T$  та хімічного потенціалу  $\mu$  (3.49) (посилання на формули в розділі 2), знайти середнє число частинок  $\bar{N}$  (3.50), виразити хімічний потенціал через число частинок або через відносну густину  $\bar{n}$  (3.51). Поєднання рівностей (3.49) та (3.50) дає залежність тиску  $P$  від температури  $T$  та відносної густини  $\bar{n}$ , що і є рівнянням стану досліджуваної моделі.

Використовуючи (4.139), (3.50) та (3.51), отримуємо

$$\begin{aligned} \bar{n} = & \frac{\partial E_\mu}{\partial \beta \mu} + \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left[ \gamma_s^{(+)} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d}{d+2}} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left[ e_0^{(+)} \tilde{h} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} - e_2^{(+)} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d}{d+2}} \right]. \end{aligned} \quad (4.140)$$

Вираз для відносної густини  $\bar{n}$  розраховується на основі (4.140) із врахуванням (Г.1) (див. додаток Г):

$$\bar{n} = -M - \tilde{a}_1 + \frac{1}{\beta W(0)} a_{34} + \sigma_{00}^{(+)} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}}. \quad (4.141)$$

Тут коефіцієнт

$$\begin{aligned} \sigma_{00}^{(+)} = & e_0^{(+)} \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \left( 1 + \frac{d-2}{d+2} \frac{\tilde{h}^2}{\tilde{h}^2 + h_c^2} \right) \\ & + e_{00}^{(+)} \frac{\tilde{h}}{(\tilde{h}^2 + h_c^2)^{1/2}} + e_{01}^{(+)} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (4.142)$$

окрім  $e_0^{(+)}$  із (4.124), містить величини

$$e_{00}^{(+)} = \frac{2d}{d+2} \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \left( \gamma_s^{(+)} - e_2^{(+)} \right) \quad (4.143)$$

та

$$e_{01}^{(+)} = \frac{\partial \gamma_s^{(+)}}{\partial \beta \mu} - \frac{\partial e_2^{(+)}}{\partial \beta \mu}. \quad (4.144)$$

Остаточний вираз для  $\sigma_{00}^{(+)}$  отримується після розрахунку коефіцієнта  $e_{01}^{(+)}$  (див. додаток Д).

Рівняння (4.141) з врахуванням виразів для  $\tilde{a}_1$  (див. (4.46)) та  $d(0)$  і  $\tilde{a}_2$  (див. (4.47)) набуває вигляду

$$\bar{n} = n_g - M + \sigma_{00}^{(+)} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}}. \quad (4.145)$$

Тут

$$n_g = -a_1 - a_2 a_{34} + \frac{a_4}{3} a_{34}^3, \quad (4.146)$$

а коефіцієнт  $\sigma_{00}^{(+)}$  поданий у (Д.22). Величина  $\tilde{h}$  залежить від  $M$  і означена в (4.99). Нелінійне рівняння (4.145) описує зв'язок між густиною  $\bar{n}$  та хімічним потенціалом  $M$ . Переписавши його у вигляді

$$\bar{n} - n_g + M = \left( \frac{M b_1^{(+)}}{b_2^{(+)}} \right)^{1/5} \sigma_{00}^{(+)}, \quad (4.147)$$

отримуємо

$$M b_1^{(+)} = \left( \frac{\bar{n} - n_g + M}{\sigma_{00}^{(+)}} \right)^5 b_2^{(+)} \quad (4.148)$$

або

$$b_3^{(+)} M^{1/5} = \bar{n} - n_g + M. \quad (4.149)$$

Коефіцієнти  $b_1^{(+)}$ ,  $b_2^{(+)}$  та  $b_3^{(+)}$  задаються формулами

$$b_1^{(+)} = (\beta W(0))^{1/2}, \quad b_2^{(+)} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2)^{1/2}}, \quad b_3^{(+)} = \sigma_{00}^{(+)} \left( \frac{b_1^{(+)}}{b_2^{(+)}} \right)^{1/5}. \quad (4.150)$$

Наступні значення хімічного потенціалу  $M$  отримуються із рівняння  $M^{1/5}(b_3^{(+)} - M^{4/5}) = 0$  при  $\bar{n} = n_g$

$$M_1 = 0, \quad M_{2,3} = \pm \left( b_3^{(+)} \right)^{5/4}.$$

Із рівняння

$$\frac{1}{5} b_3^{(+)} M_{m1,m2}^{-4/5} - 1 = 0$$

одержуються точки  $M_{m1,m2}$ , в яких досягаються екстремуми  $\bar{n}$ ,

$$M_{m1,m2} = \pm \left( \frac{b_3^{(+)}}{5} \right)^{5/4}.$$

Легко бачити, що існує інтервал значень

$$M_{m2} < M < M_{m1}, \quad (4.151)$$

де  $\bar{n}$  зростає з ростом  $M$ . Для всіх  $M_{m2} > M > M_{m1}$  має місце зменшення  $\bar{n}$  з ростом  $M$ , що не відображає фізичної суті явища. Фізичним є інтервал (4.151).

На рисунках 4.7 та 4.8 представлено відповідно криві залежностей  $\bar{n}(M)$  та  $M(\bar{n})$ , побудовані згідно з рівнянням (4.149) для різних температур  $\tau$ .

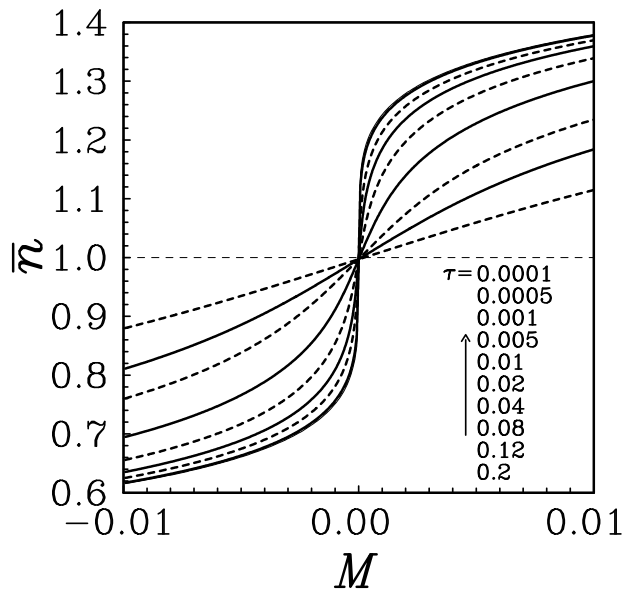


Рис. 4.7. Відносна густина  $\bar{n}$  як функція хімічного потенціалу  $M$ .

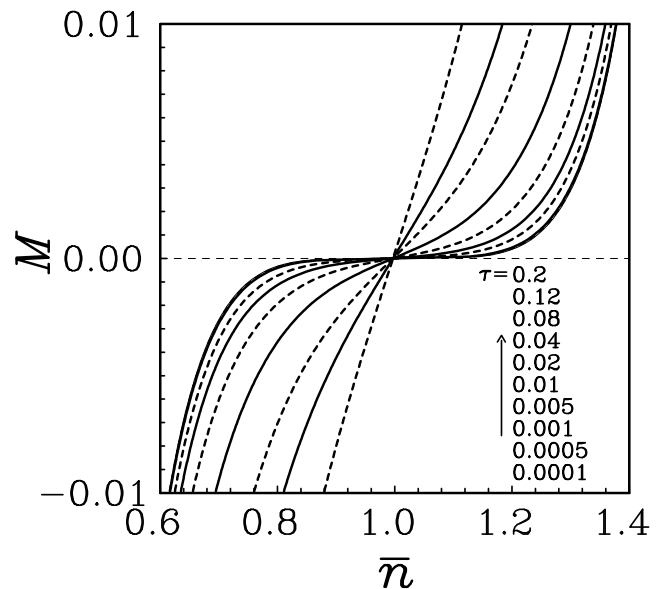


Рис. 4.8. Хімічний потенціал  $M$  як функція відносної густини  $\bar{n}$ .

Як видно, криві для температур 0.001, 0.0005, 0.0001 на цих рисунках, як і на рис. 4.9, зливаються.

У випадку  $M \ll 1$ , рівняння (4.149) дає змогу виразити хімічний потенціал  $M$  через відносну густина  $\bar{n}$ . Це рівняння можна розв'язувати методом послідовних наближень. У нульовому наближенні, нехтуючи доданком  $M$  у правій частині рівняння (4.149), одержуємо

$$M^{(0)} = \left( \frac{\bar{n} - n_g}{\sigma_{00}^{(+)}} \right)^5 \frac{b_2^{(+)}}{(\beta W(0))^{1/2}}. \quad (4.152)$$

У першому наближенні, покладаючи  $M = M^{(0)}$  у правій частині рівняння (4.149), знаходимо

$$M^{(1)} = \left( \frac{\bar{n} - n_g + M^{(0)}}{\sigma_{00}^{(+)}} \right)^5 \frac{b_2^{(+)}}{(\beta W(0))^{1/2}}$$

або

$$M^{(1)} = M^{(0)} \left( 1 + \frac{M^{(0)}}{\bar{n} - n_g} \right)^5.$$

Надалі для  $M$  використовується нульове наближення (4.152), тобто вважається  $M = M^{(0)}$ . Додатнім значенням  $\bar{n} - n_g$  відповідає область  $M > 0$ , а якщо  $\bar{n} < n_g$  то  $M < 0$ . Обертання хімічного потенціалу в нуль відбувається при  $\bar{n} = n_g$ . Врахування (4.139) і відомого співвідношення  $PV = kT \ln \Xi$ , приводить до такого рівняння стану в області  $T > T_c$ :

$$\frac{Pv}{k_B T} = P_a(T) + E_\mu + \left( \gamma_s^{(+)} - e_2^{(+)} \right) \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d}{d+2}} + e_0^{(+)} \tilde{h} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{\frac{d-2}{2(d+2)}}. \quad (4.153)$$

Тут величина  $a'$  та хімічний потенціал  $M$  задані відповідно в (4.132) та (4.152). Для величини  $E_\mu$  справедливий вираз із (4.46), в якому роль  $M$  відіграє хімічний потенціал із (4.152). Підстановка останнього у формулу для  $\tilde{h}$  (див. (4.99)), дає наступний результат

$$\tilde{h} = \left( \frac{\bar{n} - n_g}{\sigma_{00}^{(+)}} \right)^5 b_2^{(+)}. \quad (4.154)$$

Величина  $h_c$  означена в (4.99). Використовуючи (4.145) для визначення  $\tilde{h}^2 + h_c^2$ , рівняння (4.153) переписується у вигляді

$$\frac{Pv}{k_B T} = P_a(T) + E_\mu + \left( \frac{\bar{n} - n_g}{\sigma_{00}^{(+)}} \right)^6 \left[ e_0^{(+)} \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2)^{1/2}} + \gamma_s^{(+)} - e_2^{(+)} \right]. \quad (4.155)$$

У випадку  $T = T_c$  саме вираз (4.155) описує поведінку системи. У цій ситуації  $\alpha \rightarrow \infty$ . При цьому,  $H_c \rightarrow 0$  та  $r_{n_p+2}$ ,  $u_{n_p+2}$ ,  $x_{n_p+2}$  втрачають залежність від хімічного потенціалу. Коефіцієнти  $\sigma_0$ ,  $e_0^{(+)}$ ,  $e_2^{(+)}$  і  $b_2^{(+)}$  обертаються в деякі постійні величини. Рівняння стану при  $T = T_c$  ( $\tau = 0$ ) приймає вигляд

$$\frac{Pv}{k_B T_c} = P_a(T_c) + E_\mu|_{T_c} + \frac{5}{6} (\bar{n} - n_g)^6 \frac{(\beta_c W(0))^{1/2}}{(\sigma_{00}^{(+)}(T_c))^5}, \quad (4.156)$$

де

$$\sigma_{00}^{(+)}(T_c) = \frac{6}{5} \frac{1}{(\beta_c W(0))^{1/2}} \left[ e_0^{(+)} + \gamma_s^{(+)} - e_2^{(+)} \right]. \quad (4.157)$$

У критичній точці густина  $\bar{n}_c$  виражається величиною  $n_g$ , а саме

$$\bar{n}_c = n_g. \quad (4.158)$$

Табл. 4.1. Значення температури ( $T_c$ ), густини ( $\bar{n}_c$ ) і тиску ( $P_c$ ) в критичній точці з поточного дослідження (теорії), комп'ютерного моделювання та експерименту. Значення представлені у вигляді зведених безрозмірних одиниць, де температура  $k_B T = k_B T' / D$ , густина  $\bar{n} = \rho R_0^3$ , і тиск  $P = P' R_0^3 / D$  (величини  $T'$ ,  $\rho$ ,  $P'$  мають розмірність, наприклад,  $[T'] = [K]$ ,  $[\rho] = [1/m^3]$ ,  $[P'] = [Pa]$ ).

|                                                                  | $k_B T_c$ | $\bar{n}_c$ | $P_c$ |
|------------------------------------------------------------------|-----------|-------------|-------|
| Теорія (коміркова модель плинну)                                 | 4.028     | 0.997       | 0.474 |
| Комп'ютерне моделювання (неперервна система з потенціалом Морзе) | 5.874     | 1.430       | 2.159 |
| Експеримент                                                      | 3.713     | 1.215       | 0.415 |

У таблиці 4.1 наведено обчислені значення параметрів критичної точки для натрію. Ці значення отримані різними шляхами: з дослідження для коміркової моделі плинну, представленого в цьому розділі, з даних комп'ютерного моделювання Монте-Карло для неперервної системи з потенціалом Морзе у великому канонічному ансамблі [84]. Крім того, таблиця 4.1 містить відомі значення експериментів для натрію [136], які не пов'язані з будь-яким потенціалом взаємодії. Звідти видно, що використання неперервного потенціалу Морзе та його ґраткового аналога дають результати однакового порядку.

Вирази (4.155) та (4.156) відповідають випадку, коли доданком  $M$  нехтується у правій частині рівняння (4.149). Числові розрахунки з врахуванням цього доданка дають змогу отримати зображену на рисунку 4.9 поведінку тиску  $P$  з ростом густини  $\bar{n}$  при різних значеннях  $\tau$ . Ізотермічна стисливість  $K_T = (\partial\eta/\partial\tilde{p})_T/\eta$ , де  $\eta = \bar{n}/\bar{n}_c$ ,  $\tilde{p} = P/P_c$ , зображена на рисунку 4.10.

Відомо, що розривні зміни властивостей рідини вздовж кривої співіснування, мають місце до критичної точки і можуть бути поширені на надкритичну область, як лінія Відома [137, 138]. Ця лінія визначається максимумами деяких термодинамічних величин, таких як ізобарна теплоємність, кореляційна довжина, тощо. Виходячи із екстремальних значень  $K_T$  (див. рисунок 4.10), можна побудувати лінію типу лінії Відома надкритичної коміркової рідини. Температурна залежність тиску  $P$  в точках екстремуму  $K_T$  показана на рисунку 4.11.

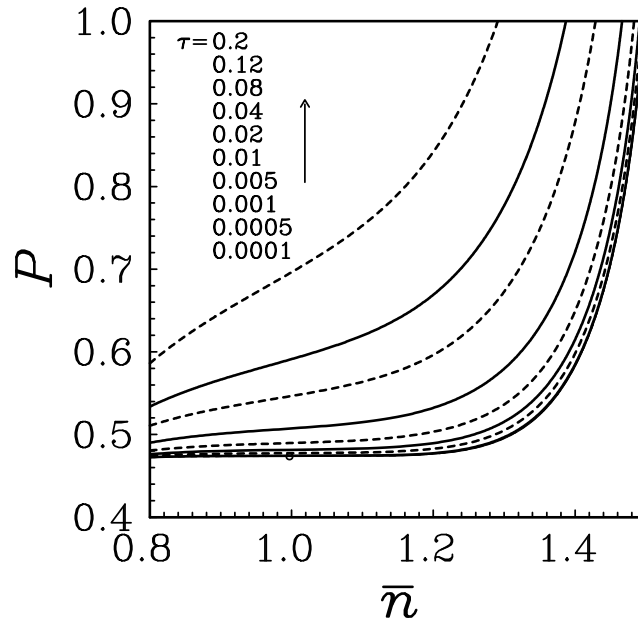


Рис. 4.9. Залежність тиску  $P$  від відносної густини  $\bar{n}$  для різних температур  $\tau$ . Критичну точку ( $\bar{n}_c = 0.997$ ,  $P_c = 0.474$ ) позначено символом  $\circ$ .

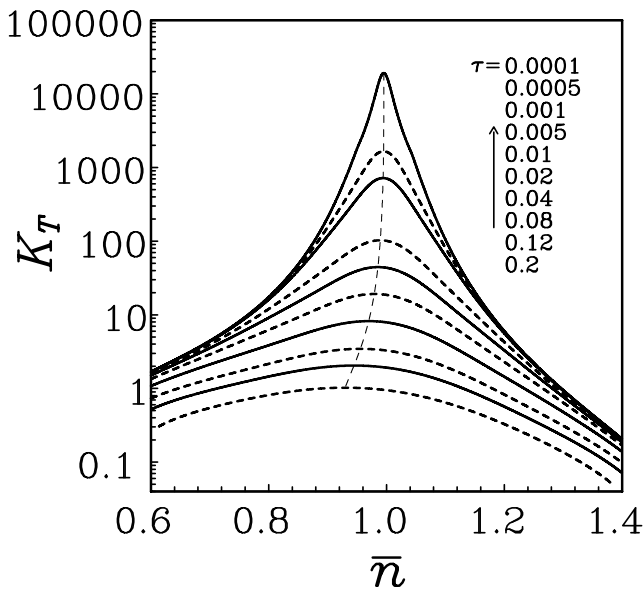


Рис. 4.10. Ізотермічна стисливість  $K_T$  як функція густини  $\bar{n}$  для різних значень відносної температури  $\tau$ .

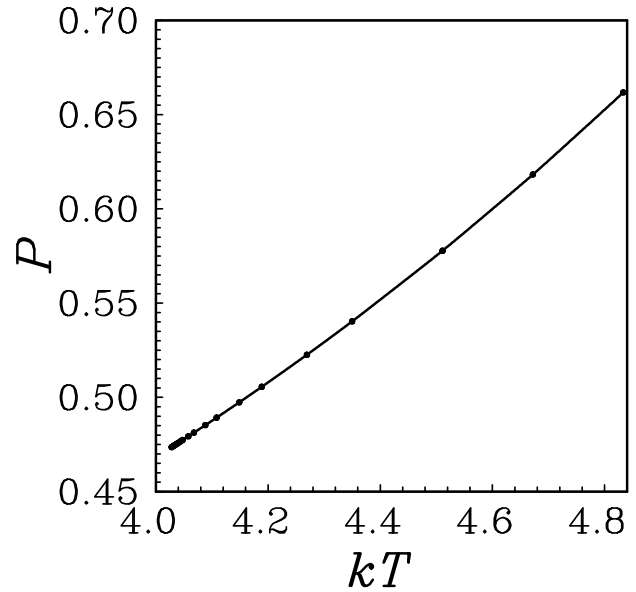


Рис. 4.11. Тиск в екстремальних точках стисливості як функція температури.

## 4.5. Висновки

У розділі запропоновано використання температурно залежної системи відліку для опису фазової поведінки коміркової моделі плинну із потенціалом Морзе.

Подібна система відліку була використана у Розділі 2, де був отриманий точний розв'язок моделі із потенціалом Кюрі-Вейса. Рівняння стану коміркового плинну із потенціалом Морзе отримується на основі прямого способу розрахунку ВСС, представлено в Розділі 3.3.

Важливо, що в запропонованому підході немає необхідності використовувати конструкцію Максвелла. На відміну від інших підходів, пов'язаних з наближенням середнього поля, плато тиску, яке зображає перехід від газового до рідинного стану, природно виникає під час розрахунків. Це досягається застосуванням методу Лапласа для розрахунку ВСС в наближенні моделі  $\rho^4$ .

Результати виконаних у розділі розрахунків для побудови кривої співіснування коміркового плинну із параметрами потенціалу взаємодії характерними для опису взаємодії натрію та калію добре узгоджуються з даними комп'ютерних симуляцій для газових віток бінодалей. Однак розвинутий у розділі підхід не дає кількісно задовільних результатів у рідинній області. Це може бути пов'язано із недостатністю використання наближення типу середнього поля для отримання рідинної вітки.

У розділі отримано явний вираз для термодинамічного потенціалу коміркової моделі плинну у надкритичній області. Основна ідея розрахунку термодинамічного потенціалу поблизу  $T_c$  полягає в окремому розрахунку внесків від короткохвильових та довгохвильових режимів флуктуацій параметрів порядку. Короткохвильові моди характеризуються наявністю ренормгрупової симетрії і описуються негауссовою густиною мір. У цьому випадку використовується метод ренормалізаційної групи. Відповідне ренормгрупове перетворення може бути пов'язане з випадком однокомпонентного магнетика у зовнішньому полі [131]. У розділі розвинено прямий метод обчислення термодинамічного потенціалу, що включає обидва типи мод флуктуацій (довгохвильових та короткохвильових) у надкритичній області.

Отримано та досліджено нелінійне рівняння, що зв'язує відносну густину  $\bar{n}$  та хімічний потенціал  $M$ . Вирази для коефіцієнтів цього рівняння представлені як функції відношення ефективного хімічного потенціалу  $\tilde{h}$  до ренормалізованої

температури  $h_c$ . Отримано величину  $\bar{n}$ , що відповідає  $M = 0$ . Показано існування інтервалу значень хімічного потенціалу, на якому густина  $\bar{n}$  зростає зі зростанням  $M$ . Окрім того, хімічний потенціал представлено як функцію густини.

Рівняння стану для випадку температур вище критичного значення  $T_c$ , отриманого в даному дослідженні, дає тиск як функцію температури та густини. Також отримано рівняння стану, що відповідає випадку  $T = T_c$ . Основною перевагою цього рівняння стану є наявність співвідношень, що поєднують його коефіцієнти з координатами фіксованої точки та мікроскопічними параметрами потенціалу взаємодії. Це показує спроможність методу колективних змінних ефективно описувати як універсальні, так і неуніверсальні характеристики системи як функції мікроскопічних параметрів. Ця можливість є досить незвичайна для ренормгрупового підходу, оскільки, добре відомо, що ренормалізаційна група пертурбативної теорії поля не може явно враховувати неуніверсальний ефект певного мікроскопічного параметра конкретної системи.

Використовуючи аналітичні вирази, отримані в цьому дослідженні, у розділі отримано числові характеристики. Зокрема їх представлено у вигляді графіків стисливості та ізотерм тиску як функції густини, розраховано параметри критичної точки. Показано також, що екстремуми стисливості утворюють лінію на площині  $(P, T)$ , яку в критичній області ототожнюють із лінією Відома.

## ВИСНОВКИ

Ключові висновки за результатами проведених досліджень можуть бути сформульовані наступним чином:

- У дисертаційній роботі запропоновано коміркову модель плинну для опису фазових переходів в однокомпонентних системах у формалізмі великого канонічного ансамблю, яка, на відміну від існуючих моделей, дозволяє провести розрахунки низки термодинамічних характеристик на мікроскопічному рівні.
- Здійснено точний розрахунок ВСС неперервної системи із взаємодією Кюрі-Вейса, отримано рівняння стану такої системи, показано існування в ній каскаду фазових переходів I роду та досліджено їх.
- Проведено розрахунок ВСС коміркової моделі плинну із ґратковим аналогом потенціалу взаємодії Морзе у просторі колективних змінних. Запропоновано спосіб розрахунку якобіана переходу до колективних змінних, який ґрунтується на використанні нових спеціальних функцій і дозволяє отримати точне функціональне представлення ВСС.
- Отримано термодинамічний потенціал моделі в наближенні нульової моди, на основі якого для моделі  $\rho^4$  розраховані основні характеристики фазового переходу першого роду (значення параметрів критичної точки, рівняння стану, кривої співіснування та спінодалі в широкому діапазоні температур).
- Розраховано вигляд термодинамічного потенціалу із врахуванням флуктуацій, справедливого поблизу критичної точки, що дозволило отримати пара-

метри критичної точки, рівняння стану та ізотермічну стисливість в надкритичній області, а також побудувати лінію Відома.

- Отримані координати критичної точки добре узгоджуються із даними комп'ютерного моделювання Монте-Карло для неперервної системи з потенціалом Морзе у великому канонічному ансамблі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wyczalkowska A. K., Sengers J. V., Anisimov M. A. Critical fluctuations and the equation of state of Van der Waals // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2004. Vol. 334, no. 3-4. P. 482–512.
2. Bertrand C. E., Nicoll J. F., Anisimov M. A. Comparison of complete scaling and a field-theoretic treatment of asymmetric fluid criticality // *Physical Review E*. 2012. Vol. 85, no. 3. P. 031131.
3. Anisimov M. A. Universality versus nonuniversality in asymmetric fluid criticality // *Condensed Matter Physics*. 2013. Vol. 16, no. 2. P. 23604:1–23.
4. Pini D., Stell G., Wilding N. B. A liquid-state theory that remains successful in the critical region // *Molecular Physics*. 1998. Vol. 95, no. 3. P. 483–494.
5. Lee C.-L., Stell G., Høye J. S. A simple SCOZA for simple fluids // *Journal of molecular liquids*. 2004. Vol. 112, no. 1-2. P. 13–19.
6. Parola A., Reatto L. Liquid state theories and critical phenomena // *Advances in Physics*. 1995. Vol. 44, no. 3. P. 211–298.
7. Parola A., Reatto L. Recent developments of the hierarchical reference theory of fluids and its relation to the renormalization group // *Molecular Physics*. 2012. Vol. 110, no. 23. P. 2859–2882.
8. Caillol J.-M. Non-perturbative renormalization group for simple fluids // *Molecular Physics*. 2006. Vol. 104, no. 12. P. 1931–1950.
9. Schultz A. J., Kofke D. A. Vapor-phase metastability and condensation via the virial equation of state with extrapolated coefficients // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. Vol. 409. P. 12–18.
10. Yukhnovskii I. R. Phase space of collective variables and the Zubarev transition function // *Theoretical and Mathematical Physics*. 2018. Vol. 194, no. 2.

P. 189–219.

11. *Hill T. L.* Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications. Dover Books on Physics. New York : McGraw-Hill, 1956. 432 p.
12. *Barker J. A.* Lattice theories of the liquid state. Oxford : Pergamon Press, 1963. Vol. 1. 133 p.
13. *Rebenko A. L., Tertychnyi M. V.* Quasicontinuous approximation of statistical systems with strong superstable interactions // *Proc. Inst. Math. NASU*. 2007. Vol. 4, no. 3. P. 172–182.
14. *Rebenko A. L., Tertychnyi M. V.* Quasilattice approximation of statistical systems with strong superstable interactions: Correlation functions // *Journal of Mathematical Physics*. 2009. Vol. 50, no. 3. P. 033301.
15. *Rebenko A. L.* Cell gas model of classical statistical systems // *Reviews in Mathematical Physics*. 2013. Vol. 25, no. 04. P. 1330006.
16. *Marr R., Gamse T.* Use of supercritical fluids for different processes including new developments — a review // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2000. Vol. 39, no. 1. P. 19–28.
17. *Widom B.* Equation of state in the neighborhood of the critical point // *The Journal of Chemical Physics*. 1965. Vol. 43, no. 11. P. 3898–3905.
18. *Stubbs J. M.* Molecular simulations of supercritical fluid systems // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. Vol. 108. P. 104 – 122.
19. *Yoon T. J., Lee Y.-W.* Current theoretical opinions and perspectives on the fundamental description of supercritical fluids // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 21–27.
20. *Vega L. F.* Perspectives on molecular modeling of supercritical fluids: From equations of state to molecular simulations. recent advances, remaining challenges and opportunities // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 41–50.
21. *Percus J. K., Yevick G. J.* Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates // *Physical Review*. 1958. Vol. 110, no. 1. P. 1.

22. *Hirata F.* Molecular theory of solvation. Dordrecht : Springer Science & Business Media, 2003. Vol. 24. 358 p.
23. *Smith P. E., Matteoli E., O'Connell J. P.* Fluctuation theory of solutions: applications in chemistry, chemical engineering, and biophysics. Boca Raton : CRC Press, 2016. 400 p.
24. *Wilson K. G.* Renormalization group and critical phenomena. II. Phase-space cell analysis of critical behavior // *Physical Review B*. 1971. Vol. 4, no. 9. P. 3184.
25. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A., Romanik R. V.* Concerning a calculation of the grand partition function of a fluid model // *Ukrainian Journal of Physics*. 2015. Vol. 60, no. 8. P. 805–822.
26. *Kozlovskii M., Dobush O.* Representation of the grand partition function of the cell model: The state equation in the mean-field approximation // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 215. P. 58–68.
27. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A.* Phase transition in a cell fluid model // *Condensed Matter Physics*. 2017. Vol. 20, no. 2. P. 23501:1–18.
28. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A., Pylyuk I. V.* Using a fluid cell model for description of a phase transition in simple liquid alkali metals // *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, no. 10. P. 865–873.
29. *Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V., Dobush O. A.* The equation of state of a cell fluid model in the supercritical region // *Condensed Matter Physics*. 2018. Vol. 21, no. 4. P. 43502:1–26.
30. *Kozitsky Y., Kozlovskii M., Dobush O.* Phase transitions in a continuum Curie-Weiss system: A quantitative analysis // *Modern Problems of Molecular Physics* / Ed. by A. V. Bulavin, L. A. Chalyi. Cham, Switzerland : Springer, 2018. P. 229–251.
31. *Kozlovskii M., Dobush O.* Calculating the grand partition function of a fluid model // *Complex Analysis and Dynamical Systems VII*, May 10–15, 2015, Nahariya, Israel. Book of abstracts. Nahariya, 2015.

32. *Добуш О. А.* До розрахунку великої статистичної суми моделі простого плинну // XV Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 4–5 червня, 2015. Тези доповідей. Львів, 2015. С. 40.
33. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P.* Representation of the grand partition function of the cell model: state equation in the mean-field approximation // MECO–41, February 15–17, 2016, Vienna, Austria. Book of abstracts. Vienna, 2016. P. 67.
34. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P.* Calculating the state equation of the cell fluid model // PLMMP, May 27–30, 2016, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. Kyiv, 2016. P. 177.
35. *Добуш О. А., Козловський М. П.* Рівняння стану коміркової моделі плинну // XVI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 9–10 червня, 2016. Тези доповідей. Львів, 2016. С. 25.
36. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V.* The equation of state of a simple fluid in the supercritical region // PLMMP, May 19–22, 2018, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. Kyiv, 2018. P. 150.
37. *Добуш О. А., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Рівняння стану простого плинну в надкритичній області // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. Львів, 2018. С. 29.
38. *Добуш О. А., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Рівняння стану коміркової моделі плинну в надкритичній області // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. Львів, 2019. С. 15.
39. *Pylyuk I. V., Kozlovskii M. P., Dobush O. A.* Critical behavior of a supercritical cell fluid // STATPHYS–2019, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. Lviv, 2019. P. 100.

40. *Hansen J.-P., McDonald I. R.* Theory of simple liquids: with applications to soft matter (Fourth Edition). Oxford : Academic Press, 2013. 636 p.
41. *Domb C.* The critical point: a historical introduction to the modern theory of critical phenomena. London : CRC Press, 1996. 394 p.
42. *Булавін Л. А.* Критичні властивості рідин. К. : ВПЦ “Київ. ун-т”, 2002. 280 с.
43. *Ма III.* Современная теория критических явлений. Москва : Мир, 1980. 298 с.
44. *Stanley H. E.* Introduction to phase transitions and critical phenomena. Oxford : Clarendon Press, 1971. 308 p.
45. *Анисимов М. А., Рабинович В. А., Сычев В. В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. Москва : Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
46. *Papou P., Leblond J., Meijer P. H. E.* The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications. Berlin : Springer-Verlag, 2006. XVIII, 410 p.
47. *Hawkes P. W., Spence J. C. H.* Science of microscopy. New York : Springer Science & Business Media - Technology & Engineering, 2008. 1322 p.
48. *Owens F. J., Poole C. P., Farach H. A.* Magnetic resonance of phase transitions. New York : Academic Press - Science, 2013. 400 p.
49. *Булавін Л. А.* Нейтронна діагностика рідкого стану речовини: монографія. НАН України, Ін-т проблем безпеки АЕС. - Чорнобиль (Київ. обл.) : Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012. 532 с.
50. *Fisher M. E., Orkoulas G.* The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: experiment and scaling theory // *Physical review letters*. 2000. Vol. 85, no. 4. P. 696.
51. *Kim Y. C., Fisher M. E., Orkoulas G.* Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing // *Physical Review E*. 2003. Vol. 67, no. 6. P. 061506.
52. *Anisimov M. A., Wang J.* Nature of asymmetry in fluid criticality // *Physical review letters*. 2006. Vol. 97, no. 2. P. 025703.
53. *Kulinskii V. L.* Global isomorphism between the Lennard-Jones fluids and the Ising model // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 133, no. 3.

P. 034121.

54. *Bulavin L. A., Kulinskii V. L.* Generalized principle of corresponding states and the scale invariant mean-field approach // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 133, no. 13. P. 134101.
55. *Kulinskii V. L.* Communication: The application of the global isomorphism to the study of liquid-vapor equilibrium in two and three-dimensional Lennard-Jones fluids // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133, no. 13. P. 131102.
56. *Masters A. J.* Virial expansions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20, no. 28. P. 283102.
57. *Bogoliubov N. N., Zubarev D. N.* Волновая функция низшего состояния системы взаимодействующих бозе-частиц // *Ж. Эксп. Теор. Физ.* 1955. Vol. 28. P. 129–139.
58. *Юхновский И. Р., Головкин М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. К. : Наукова думка, 1980. 372 с.
59. *Vakarchuk I. A., Yukhnovskii I. R.* Self-consistent description of long-range and short-range correlations in the theory of liquid He4. I // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1979. Vol. 40, no. 1. P. 626–633.
60. *Vakarchuk I. A., Yukhnovskii I. R.* Microscopic theory of the energy spectrum of liquid He II // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1980. Vol. 42, no. 1. P. 73–80.
61. *Vakarchuk I. O.* A self-consistent theory of liquid  $^4\text{He}$  // *Journal of Physical Studies*. 2004. Vol. 8, no. 3. P. 223–240.
62. *Юхновский И. Р.* Фазовые переходы второго рода. К. : Наукова думка, 1985. 222 с.
63. *Юхновський І. Р., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Мікроскопічна теорія фазових переходів у тривимірних системах. Львів : Євросвіт, 2001. 592 с.
64. *Козловський М. П.* Вплив зовнішнього поля на критичну поведінку тривимірних систем. Львів : Галицький друкар, 2012. 332 с.
65. *Yukhnovskii I. R., Korynevskii N. A.* The investigation of the ferroelectric

- phase transition in cluster systems of order–disorder type // *physica status solidi (b)*. 1989. Vol. 153, no. 2. P. 583–593.
66. Yukhnovskii I. R., Korynevskii N. A. The investigation of the ferroelectric phase transition in cluster systems of order–disorder type II. Two–particle cluster system // *physica status solidi (b)*. 1989. Vol. 154, no. 2. P. 519–534.
  67. Yukhnovskii I. R., Korynevskii N. A. The investigation of the ferroelectric phase transition in cluster systems of order–disorder type III. Free energy // *physica status solidi (b)*. 1991. Vol. 163, no. 2. P. 355–367.
  68. Юхновський І. Р., Костробій П. П., А. Г. З. Свободна енергія неперехідних металлов. I. Представление смещений // *Український фізический журнал*. 1975. Т. 20, № 6. С. 958–969.
  69. Юхновський І. Р., Костробій П. П. Вільна енергія неперехідних металів. II. Віріальні розклади // *Український фізичний журнал*. 1975. Т. 20, № 7. С. 1116–1125.
  70. Костробій П. П., Юхновський І. Р. Функция распределения вырожденного электронного газа в периодическом внешнем поле // *Теоретическая и математическая физика*. 1977. Т. 32, № 2. С. 208–222.
  71. В. В. М., Костробій П. П., М. М. Б. Базисний підхід в теорії багаточастинкових систем: Монографія. Львів : Растр–7, 2017. 510 с.
  72. Patsahan O. V., Mryglod I. M. Critical behaviour of the restricted primitive model // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16, no. 16. P. L235.
  73. Patsahan O., Mryglod I., Patsahan T. Gas–liquid critical point in ionic fluids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18, no. 45. P. 10223.
  74. Patsahan O. V., Patsahan T. M., Holovko M. F. Vapor–liquid phase behavior of a size–asymmetric model of ionic fluids confined in a disordered matrix: The collective–variables–based approach // *Physical Review E*. 2018. Vol. 97, no. 2. P. 022109.
  75. Yukhnovskii I. R., Kolomiets V. O., Idzyk I. M. Liquid–gas phase transition

- at and below the critical point // *Condensed Matter Physics*. 2013. Vol. 16, no. 2. P. 23604:1–23.
76. *Yukhnovskii I. R.* The phase transition of the first order in the critical region of the gas-liquid system // *Condensed Matter Physics*. 2014. Vol. 17, no. 4. P. 43001:1–27.
  77. *Patsagan O. V., Yukhnovskii I. R.* Functional of the grand partition function in the method of collective variables with distinguished reference system. multicomponent system // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1990. Vol. 83, no. 1. P. 387–395.
  78. *Patsahan O. V., Kozlovskii M. P., Melnyk R. S.* Ab initio study of the vapour-liquid critical point of a symmetrical binary fluid mixture // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 8. P. 1595.
  79. *Melnyk R. S., Patsahan O. V.* Vapor-liquid critical-point properties of a symmetric binary fluid mixture // *Theoretical and Mathematical Physics*. 2000. Vol. 124, no. 2. P. 1145–1156.
  80. *Mie G.* Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper // *Annalen der Physik*. 1903. Vol. 316, no. 8. P. 657–697.
  81. *Apfelbaum E. M.* The calculation of vapor-liquid coexistence curve of Morse fluid: Application to iron // *The Journal of chemical physics*. 2011. Vol. 134, no. 19. P. 194506.
  82. Liquid–vapour interface varying the softness and range of the interaction potential / A. Martínez-Valencia, M. González-Melchor, P. Orea, J. López-Lemus // *Molecular Simulation*. 2013. Vol. 39, no. 1. P. 64–71.
  83. *Okumura H., Yonezawa F.* Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113, no. 20. P. 9162–9168.
  84. *Singh J. K., Adhikari J., Kwak S. K.* Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids // *Fluid phase equilibria*. 2006. Vol. 248, no. 1. P. 1–6.
  85. *Gibbs J. W.* Elementary principles in statistical mechanics. New York, 1902.

232 p.

86. *Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F.* Critical phenomena in gases. I // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*. 1937. Vol. 163, no. 912. P. 53–70.
87. *Pople J. A.* LI. The communal entropy of dense systems // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1951. Vol. 42, no. 328. P. 459–467.
88. *Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F.* Critical phenomena in gases. II. Vapour pressures and boiling points // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1938. P. 1–11.
89. *Cernuschi F., Eyring H.* An elementary theory of condensation // *The Journal of Chemical Physics*. 1939. Vol. 7, no. 7. P. 547–551.
90. *Rowlinson J. S.* The rise and fall of lattice theories of the liquid state // *Molecular Physics*. 2015. Vol. 113, no. 17-18. P. 2393–2402.
91. Equations of state for fluids and fluid mixtures / J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White. Amsterdam : Elsevier, 2000. Vol. 5. 896 p.
92. *Cagniard de LaTour C.* Supercritical fluids // *Annales de Chimie et de Physique*. 1822. Vol. 21. P. 127–132.
93. *Berche B., Henkel M., Kenna R.* Critical phenomena: 150 years since Cagniard de la Tour // *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 2009. Vol. 31, no. 2. P. 2602–1.
94. *Eckert C. A., Knutson B. L., Debenedetti P. G.* Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing // *Nature*. 1996. Vol. 383, no. 6598. P. 313.
95. *Tucker S. C.* Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids // *Chemical Reviews*. 1999. Vol. 99, no. 2. P. 391–418.
96. Supercritical fluids: clean solvents for green chemistry / M. F'Oliakoff, M. W. George, S. M. Howdle et al. // *Chinese Journal of Chemistry*. 1999. Vol. 17, no. 3. P. 212–222.

97. Industrial applications of supercritical fluids: A review / Ž. Knez, E. Markočič, M. Leitgeb et al. // *Energy*. 2014. Vol. 77. P. 235–243.
98. Kiran E., Brunner G., Smith R. L. The 20th anniversary of the Journal of Supercritical Fluids – A special issue on future directions in supercritical fluid science and technology // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 3, no. 47. P. 333–335.
99. Weingärtner H., Franck E. U. Supercritical water as a solvent // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, no. 18. P. 2672–2692.
100. Kiran E., Debenedetti P. G., Peters C. J. Supercritical fluids: fundamentals and applications. Dordrecht : Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 366. 596 p.
101. Kruse A., Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions // *The Journal of supercritical fluids*. 2007. Vol. 39, no. 3. P. 362–380.
102. Akiya N., Savage P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chemical reviews*. 2002. Vol. 102, no. 8. P. 2725–2750.
103. Waste to energy by industrially integrated supercritical water gasification – Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry / I. Rönnlund, L. Myréen, K. Lundqvist et al. // *Energy*. 2011. Vol. 36, no. 4. P. 2151–2163.
104. Supercritical water oxidation of acrylic acid production wastewater / Y. M. Gong, S. Z. Wang, X. Y. Tang et al. // *Environmental technology*. 2014. Vol. 35, no. 7. P. 907–916.
105. Kovalenko A. Molecular theory of solvation: Methodology summary and illustrations // *Condensed Matter Physics*. 2015. Vol. 18, no. 3. P. 32601:1–24.
106. Anisimov M. A., Senger J. V. Critical region // *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*. Amsterdam : Elsevier, 2000. P. 381–427.
107. Lebowitz J. L., Penrose O. Rigorous treatment of the Van der Waals–Maxwell theory of the liquid-vapor transition // *Journal of Mathematical Physics*. 1966.

Vol. 7, no. 1. P. 98–113.

108. *Lebowitz J. L., Mazel A., Presutti E.* Liquid–vapor phase transitions for systems with finite-range interactions // *Journal of statistical physics*. 1999. Vol. 94, no. 5-6. P. 955–1025.
109. *Presutti E.* Phase transitions for point particle systems // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1999. Vol. 263, no. 1-4. P. 141–147.
110. *Külske C., Opoku A. A.* Continuous spin mean-field models: limiting kernels and Gibbs properties of local transforms // *Journal of Mathematical Physics*. 2008. Vol. 49, no. 12. P. 125215.
111. *Kozitsky Y., Kozlovskii M.* A phase transition in a continuum particle system with binary Curie-Weiss interactions // *arXiv preprint arXiv:1610.01845*. 2016.
112. *Ruelle D.* Superstable interactions in classical statistical mechanics // *Communications in Mathematical Physics*. 1970. Vol. 18, no. 2. P. 127–159.
113. *Fedoryuk M. V.* Asymptotic methods in analysis // *Analysis I: Integral Representations and Asymptotic Methods* / Ed. by M. A. Evgrafov, R. V. Gamkrelidze. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1989. Vol. Encyclopaedia of Mathematical Sciences 13. P. 83–191.
114. *Petrenko S. M., Rebenko O. L., Tertychnyi M. V.* Quasicontinuous approximation in classical statistical mechanics // *Ukrainian Mathematical Journal*. 2011. Vol. 63, no. 3. P. 425.
115. *Boluh V. A., Rebenko A. L.* Cell gas free energy as an approximation of the continuous model // *Journal of Modern Physics*. 2015. Vol. 6, no. 02. P. 168.
116. *Юхновский И. Р., Гонопольский О. Л.* Коллективные переменные в большом каноническом ансамбле // *Препр. /АН УССР. Институт теоретической физики; ИТФ-74-93Р*. 1974. С. 18.
117. *Юхновский И. Р., Пацаган О. В.* Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных с выделенной системой отсчета. Многокомпонентная система // *Теоретическая и математическая физика*. 1990.

T. 83, № 1. C. 72–82.

118. *Lee T.-D., Yang C.-N.* Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model // *Physical Review*. 1952. Vol. 87, no. 3. P. 410.
119. *Ma S.* Introduction to the renormalization group // *Rev. Mod. Phys.* 1973. Vol. 45. P. 589–614.
120. *Kozlovskii M. P., Romanik R. V.* The order parameter and susceptibility of the 3D Ising-like system in an external field near the phase transition point // *Condensed Matter Physics*. 2010. Vol. 13. P. 43004:1–15.
121. *Kozlovskii M. P., Romanik R. V.* Gibbs free energy and helmholtz free energy for a three-dimensional Ising-like model // *Condensed Matter Physics*. 2011. Vol. 14. P. 43002:1–10.
122. *Kozlovskii M. P., Romanik R. V.* Influence of an external field on the critical behavior of the 3D Ising-like model // *Journal of Molecular Liquids*. 2012. Vol. 167. P. 14–17.
123. *Girifalco L. A., Weizer V. G.* Application of the Morse potential function to cubic metals // *Physical Review*. 1959. Vol. 114, no. 3. P. 687.
124. *Lincoln R. C., Koliwad K. M., Ghate P. B.* Morse–potential evaluation of second– and third–order elastic constants of some cubic metals // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 162. P. 854–854.
125. *Kozlovskii M. P.* Recurrence relations for the three–dimensional Ising–like model in the external field // *Condensed Matter Physics*. 2005. Vol. 8. P. 473–506.
126. *Kozlovskii M. P., Romanik R. V.* The equation of state of a three–dimensional Ising–like system // *Journal of Physical Studies*. 2009. Vol. 13. P. 4007:1–11.
127. *Kadanoff L. P.* More is the same; phase transitions and mean field theories // *Journal of Statistical Physics*. 2009. Vol. 137, no. 5–6. P. 777.
128. Liquid–vapour interface of simple fluids interacting by the modified Morse potential / J. G. Bringas, J. López-Lemus, B. Ibarra-Tandi, P. Orea // *Molecular*

- Simulation*. 2011. Vol. 37, no. 06. P. 449–456.
129. Yukhnovskii I. R., Pylyuk I. V., Kozlovskii M. P. Study of the critical behaviour of three-dimensional Ising-like systems on the basis of the  $\rho^6$ -model with allowance for microscopic parameters: I. High-temperature region // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 43. P. 10113–10129.
  130. Yukhnovskii I. R., Pylyuk I. V., Kozlovskii M. P. Study of the critical behaviour of three-dimensional Ising-like systems on the basis of the  $\rho^6$ -model with allowance for microscopic parameters: II. Low-temperature region // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 45. P. 11701–11715.
  131. Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V., Prytula O. O. Critical behaviour of a three-dimensional one-component magnet in strong and weak external fields at  $T > T_c$  // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2006. Vol. 369, no. 2. P. 562–576.
  132. Юхновский И. Р. Фазовые переходы второго рода: Метод коллективных переменных. К. : Наукова думка, 1985. 224 с.
  133. Козловський М. П. Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід другого роду: метод опису критичної поведінки тривимірних систем // *Український фізичний журнал. Огляди*. 2009. Т. 5, № 1. С. 61–99.
  134. Kozlovskii M. P. Free energy of 3D Ising-like system near the phase transition point // *Condensed Matter Physics*. 2009. Vol. 12, no. 2. P. 151–166.
  135. Korn G. A., Korn T. M. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review. New York : Dover Publications, 2000. 1152 p.
  136. Hensel F. Critical behaviour of metallic liquids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1990. Vol. 2, no. S. P. SA33.
  137. Widom B. Phase transitions and critical phenomena. 1972.
  138. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids / G. G. Simeoni, T. Bryk, F. A. Gorelli et al. // *Nature Physics*. 2010. Vol. 6, no. 7. P. 503.

## ДОДАТОК А

### РОЗВ'ЯЗКИ $\bar{\rho}_{0i}$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ $T > T_c$ ТА $T < T_c$

Відповідно до (3.64) вираз ВСС в наближенні середнього поля при  $T > T_c$  має наступний вигляд

$$\ln \Xi_0 = N_v (\mathcal{M}_0 - b_0 + E_0(\mu) + E(\bar{\rho}_0)) , \quad (\text{A.1})$$

тут

$$E(\bar{\rho}_0) = M\bar{\rho}_0 - \frac{1}{2}\tilde{d}(0)\bar{\rho}_0^2 - \frac{b_4}{24}\bar{\rho}_0^4, \quad (\text{A.2})$$

$$E_0(\mu) = Mn_c + \frac{1}{2}\tilde{d}(0)n_c^2 + \frac{b_4}{24}n_c^4, \quad (\text{A.3})$$

та  $\bar{\rho}_0$  є розв'язком рівняння (3.66), який можна записати у зведений формі як

$$\bar{\rho}_0^3 + p_a\bar{\rho}_0 + q_a = 0, \quad (\text{A.4})$$

тут

$$p_a = \frac{6\tilde{d}(0)}{b_4}, \quad q_a = -\frac{6M}{b_4}. \quad (\text{A.5})$$

Єдиність розв'язку цього рівняння забезпечується додатністю дискримінанта

$$Q = \left( \frac{2\tilde{d}(0)}{b_4} \right)^3 + \left( \frac{3M}{b_4} \right)^2. \quad (\text{A.6})$$

Важливо, що при  $T > T_c$  величина  $\tilde{d}(0) > 0$ . Знак  $Q$  не залежить від знаку хімічного потенціалу. З-поміж трьох існуючих розв'язків є лише один дійсний

$$\bar{\rho}_0 = \left( \frac{3M}{b_4} + \sqrt{Q} \right)^{1/3} + \left( \frac{3M}{b_4} - \sqrt{Q} \right)^{1/3}. \quad (\text{A.7})$$

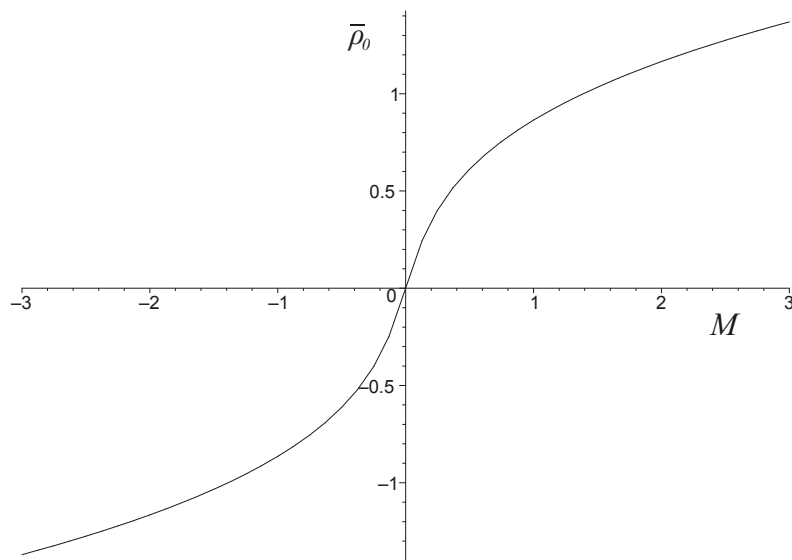


Рис. А.1. Залежність розв'язку  $\bar{\rho}_0$  від хімічного потенціалу  $M$  при  $T > T_c$ .

Формула (A.7) дає залежність хімічного потенціалу  $M$  від густини та температури, а графік  $\bar{\rho}_0$  як функції  $M$  при  $T > T_c$  зображено на рисунку A.1.

Розрахунок ВСС (3.59) у наближенні типу середнього поля при  $T < T_c$  призводить до такого виразу

$$\Xi_0 = N_v (\mathcal{M}_0 - b_0 + E_0(\mu)) + N_v E(\bar{\rho}_{0i}), \quad (\text{A.8})$$

тут

$$E_0(\bar{\rho}_{0i}) = M \bar{\rho}_{0i} - \frac{\tilde{b}_2}{2} \frac{\tau}{\tau + 1} \bar{\rho}_{0i}^2 - \frac{b_4}{24} \bar{\rho}_{0i}^4, \quad (\text{A.9})$$

при чому  $\bar{\rho}_{0i}$  є коренями рівняння

$$\bar{\rho}_{0i}^3 + p \bar{\rho}_{0i} + q = 0, \quad (\text{A.10})$$

де коефіцієнти  $p$  та  $q$  означені в (A.5). Навідміну від випадку  $T > T_c$ , рівняння (A.10) має більше, ніж один корінь (див. рисунок A.2). Саме тому слід обрати розв'язок  $\bar{\rho}_{0i}$ , який веде до максимуму функції  $E(\bar{\rho}_{0i})$  з формули (A.9). Така процедура є умовою використання методу Лапласа, який застосовано для розрахунку (A.8).

Як видно з виразу (A.6) граничне значення хімічного потенціалу  $|M_q|$ , за

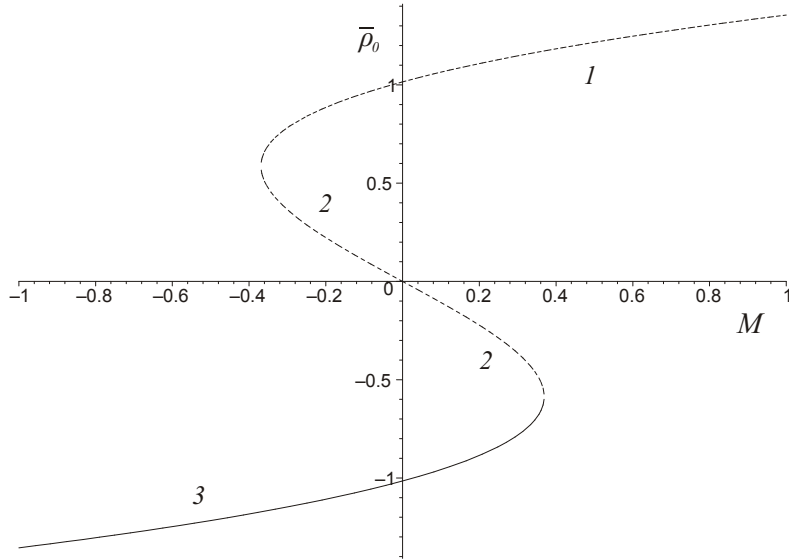


Рис. А.2. Залежність коренів рівняння (A.4) від значень хімічного потенціалу  $|M| < M_q$  в області температур  $T < T_c$  (крива 1 зображає розв'язок  $\bar{\rho}_{01}$ , крива 2 –  $\bar{\rho}_{02}$ , крива 3 –  $\bar{\rho}_{03}$ ).

якого справджується рівність  $Q = 0$ , має вигляд

$$M_q = \frac{b_4}{3} \left( -\frac{2\tilde{d}(0)}{b_4} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{A.11})$$

для всіх значень  $|M| > M_q$  дискримінант  $Q > 0$ , тому рівняння (A.10) має єдиний дійсний розв'язок (3.68). У випадку  $|M| < M_q$  ( $Q < 0$ ) існує три дійсних розв'язки:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{01} &= 2\rho_{0r} \cos \frac{\alpha}{3}, \\ \bar{\rho}_{02} &= -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{\alpha}{3} + \frac{\pi}{3} \right), \\ \bar{\rho}_{03} &= -2\rho_{0r} \cos \left( \frac{\alpha}{3} - \frac{\pi}{3} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

тут

$$\rho_{0r} = \left( -\frac{2\tilde{d}(0)}{b_4} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.13})$$

вираз для кута  $\alpha$ , визначеного з умови  $\cos \alpha = \frac{M}{M_q}$ , має вигляд

$$\alpha = \arccos \frac{M}{M_q}. \quad (\text{A.14})$$

## ДОДАТОК Б

### РОЗРАХУНОК ЯКОБІАНА ПЕРЕХОДУ. КУМУЛЯНТНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ.

Знайдемо “ентропійну” частину виразу (3.97) (якобіан переходу). Для спрощення розрахунку застосовується позначення  $J(\tilde{t}_1) = \prod_{l=1}^{N_v} J_l(\tilde{t}_1)$

$$J_l(\tilde{t}_1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-pm^2} e^{m\tilde{t}_1}.$$

Цей вираз зображається у вигляді кумулянтного ряду

$$\tilde{J}_l(\tilde{t}_1) = \exp \left[ - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{n!} \tilde{t}_1^n \right].$$

Беручи до уваги рівність  $\tilde{J}_l(\tilde{t}_1) \Big|_{\tilde{t}_1=0} \equiv J_l(\tilde{t}_1) \Big|_{\tilde{t}_1=0}$ , маємо

$$e^{-a_0} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} e^{-pm^2}.$$

Кумулянти  $c_n$  з  $n \geq 1$  слід шукати з умови.

$$\frac{\partial^n \tilde{J}_l(\tilde{t}_1)}{\partial \tilde{t}_1^n} \Big|_{\tilde{t}_1=0} = \frac{\partial^n J_l(\tilde{t}_1)}{\partial \tilde{t}_1^n} \Big|_{\tilde{t}_1=0}.$$

Перші чотири з них мають наступний явний вигляд

$$c_1 = -\frac{T_1(v, p)}{T_0(v, p)}, \quad c_2 = -\frac{T_2(v, p)}{T_0(v, p)} + c_1^2,$$

$$c_3 = -\frac{T_3(v, p)}{T_0(v, p)} - c_1^3 + 3c_1c_2,$$

$$c_4 = -\frac{T_4(v, p)}{T_0(v, p)} + c_1^4 - 6c_1^2 c_2 + 4c_1 c_3 + 3c_2^2,$$

де функції  $T_n(v, p)$

$$T_n(v, p) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{v^m}{m!} m^n e^{-pm^2} \quad (\text{Б.1})$$

є швидко збіжними рядами для всіх  $p > 0$ . Як видно із (3.14) параметр  $p$  є пропорційним до  $\Psi(0)$ . Числові значення цих чотирьох коефіцієнтів у випадку застосування параметрів (3.103) наступні

$$\begin{aligned} c_1 &= -0.8668; & c_2 &= -0.4006; \\ c_3 &= -0.0529; & c_4 &= 0.0299; \end{aligned}$$

## ДОДАТОК В

### СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ПАРАМЕТРАМИ $p$ ТА $v$

Слід зауважити, що умова  $D_b = 0$ , ( $D_b$  означено в (3.116)) дає два дійсних розв'язки для середньої густини  $\bar{n}$  та визначає область густини для даних значень параметрів  $p$  та  $v$

$$\bar{n} = n_g \pm \left[ \frac{8\tilde{c}_2^3}{9c_4} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Таким чином отримується мінімальна та максимальна густина ,

$$n_{min} = n_g - \frac{2}{3} \left[ \frac{2\tilde{c}_2^3}{c_4} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad n_{max} = n_g + \frac{2}{3} \left[ \frac{2\tilde{c}_2^3}{c_4} \right]^{\frac{1}{2}},$$

коміркової моделі плинну.

Очевидно,  $n_{min} = 0$ , звідки виникає рівняння

$$n_g - \frac{2}{3} \left[ \frac{2\tilde{c}_2^3}{c_4} \right]^{\frac{1}{2}} = 0,$$

що дозволяє однозначно розрахувати значення параметра  $v$  (об'єму комірки), що відповідає певному параметру  $p$  (див. рисунок В.1). Використовуючи рисунок В.2, легко переконатись, що не кожне довільне  $v$  в поєднанні з фіксованим  $p$  даватиме коректний результат.

Криві 1, 2, 3 зображені на рисунку В.2 відповідають фіксованому  $p = 0.8$  та трьом різним значенням  $v$ . Крива 2, для пари  $p = 0.8$  та  $v = 4.8598$ , починається в точці  $\bar{n} = 0$ . Збільшуючи значення  $v$  при фіксованому  $p$ , найменше значення  $m_1$  досягається в області  $\bar{n} < 0$  (крива 3 для  $v = 6$ ). Зменшуючи значення  $v$  при фіксованому  $p$ , найменше значення  $m_1$  буде при  $\bar{n} > 0$  (крива 1 для  $v = 2$ )

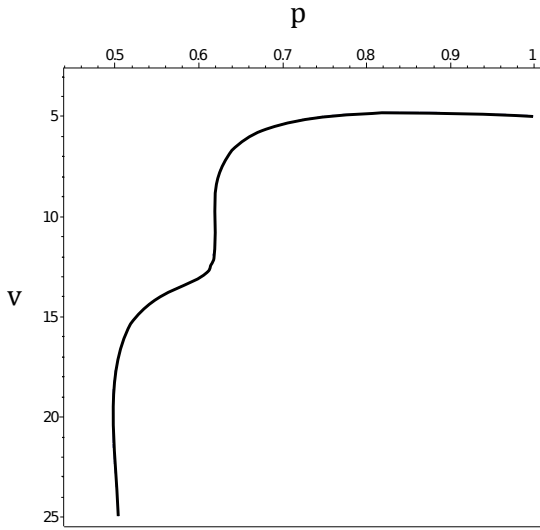


Рис. В.1. Відповідність між параметрами  $v$  та  $p$ .

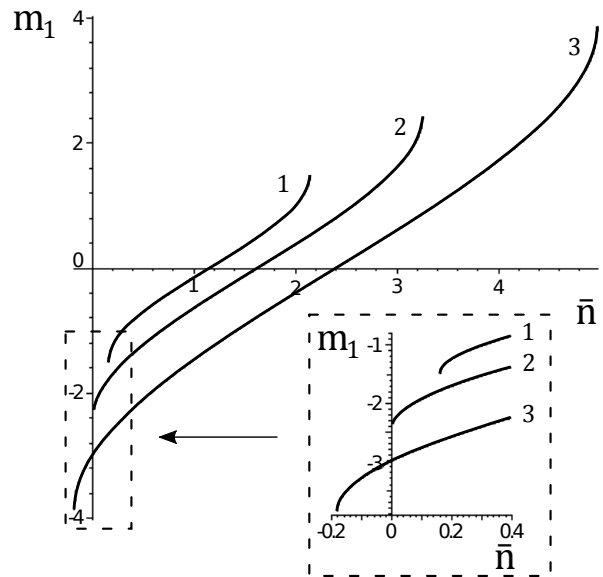


Рис. В.2. Розв'язок  $m_1$  (3.117) як функція середньої густини при  $p = 0.8$  та різних значень  $v$ :  $v = 2.0$  (крива 1),  $v = 4.8598$  (крива 2),  $v = 6.0$  (крива 3)

Таким чином існує чіткий критерій вибору значень параметрів  $p$  та  $v$ , які є аргументами спеціальних функцій  $T_n(p, v)$  (Б.1). Перший з них,  $p$ , означений формулою (3.14). Цей параметр залежить від типу досліджуваної речовини та співвідношення  $\alpha_R^{-1}$  (див. (3.44)). Другий параметр,  $v$ , забезпечує опис певної області густини системи  $\bar{n}$  ( $0 \leq \bar{n} \leq n_{lim}$ , де  $n_{lim}$  — це гранична густина рідинної фази) та однозначно визначається значенням параметра  $p$ .

Більше того  $p$  і  $v$  повинні задовольняти умові  $c_4 > 0$ . Ця умова забезпечує збіжність інтегралів типу (3.108).

Описаний вище результат є дуже важливим, адже параметри моделі однозначно пов'язані один з одним. Отож, рецепт вибору  $p$  і  $v$  для проведення числових обчислень є таким: спочатку фіксується значення параметра  $p$ , далі розраховується відповідне значення  $v$ , використовуючи рівняння  $n_{min} = 0$ . Враховуючи (3.106), вираз (3.14) набуває вигляду

$$p = \frac{\chi\Psi(0)}{2\tilde{c}_2V(0, T_c)}.$$

Використання цього виразу дає можливість розрахувати значення  $\chi$ , яке задовольняє умові  $V(k) > 0$ . Будучи поєднаним із  $p$ , параметр  $\chi$  стає функцією мікроскопічних параметрів потенціалу взаємодії, а саме співвідношення  $\alpha_R^{-1}$ .

## ДОДАТОК Г

РОЗРАХУНОК ВИРАЗУ ДЛЯ СЕРЕДНЬОЇ  
ГУСТИНИ  $\bar{n}$ 

Для того, щоб отримати вираз для середньої густини  $\bar{n}$ , слід розрахувати наступні часткові похідні

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_\mu}{\partial \beta \mu} &= -M - \tilde{a}_1 + \frac{a_{34}}{\beta W(0)}, \\
\frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left[ \gamma_s^{(+)} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d}{d+2}} \right] &= (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} \left[ (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{1/2} \frac{\partial \gamma_s^{(+)}}{\partial \beta \mu} + \frac{2d}{d+2} \gamma_s^{(+)} \times \right. \\
&\times \left. \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \frac{\tilde{h}}{(\tilde{h}^2 + h_c^2)^{1/2}} \right], \\
\frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left[ e_0^{(+)} \tilde{h} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} - e_2^{(+)} (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d}{d+2}} \right] &= (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{d-2}{2(d+2)}} \times \\
&\times \left[ e_0^{(+)} \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \left( 1 + \frac{d-2}{d+2} \frac{\tilde{h}^2}{\tilde{h}^2 + h_c^2} \right) - \frac{2d}{d+2} e_2^{(+)} \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \frac{\tilde{h}}{(\tilde{h}^2 + h_c^2)^{1/2}} - \right. \\
&\left. - (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial e_2^{(+)}}{\partial \beta \mu} \right]. \tag{Г.1}
\end{aligned}$$

Варто зауважити, що похідні від  $\sigma_0$  за  $\beta \mu$  при розрахунку останнього виразу із (Г.1) приводять до співвідношення, що співпадає з умовою (4.116), а отже, відповідні вклади компенсуються. Тому при вказаному розрахунку величина  $\sigma_0$  вважається незалежною від хімічного потенціалу. Для похідної  $\frac{\partial e_2^{(+)}}{\partial \beta \mu}$  маємо

$$\frac{\partial e_2^{(+)}}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{2} \sigma_0^2 s^{-3} \left[ \frac{\partial r_{n_p+2}}{\partial \beta \mu} + \frac{1}{12} \sigma_0^2 \frac{\partial u_{n_p+2}}{\partial \beta \mu} \right], \tag{Г.2}$$

де

$$\begin{aligned}\frac{\partial r_{n_p+2}}{\partial \beta \mu} &= \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} q E_2 \frac{\partial H_c}{\partial \tilde{h}}, \\ \frac{\partial u_{n_p+2}}{\partial \beta \mu} &= \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} u^* \Phi_q E_2 \frac{\partial H_c}{\partial \tilde{h}}.\end{aligned}\tag{Г.3}$$

Похідна від величини  $H_c$  за  $\tilde{h}$  обчислюється із виразу для  $H_c$  (див. (4.98)) і має вигляд

$$\frac{\partial H_c}{\partial \tilde{h}} = -\frac{H_c}{p_0} \frac{\tilde{h}}{\tilde{h}^2 + h_c^2}.\tag{Г.4}$$

## ДОДАТОК Д

### РОЗРАХУНОК ВЕЛИЧИН $\sigma_{00}^{(+)}$

Слід навести вирази для похідних, які входять у співвідношення (4.144).  
Формули (Г.2)–(Г.4) дають змогу записати рівність

$$\frac{\partial e_2^{(+)}}{\partial \beta \mu} = -\frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} q_s \sigma_0^2 \left[ 1 + \frac{q_l}{12} \sigma_0^2 \right] (\tilde{h}^2 + h_c^2)^{-1/2}, \quad (\text{Д.1})$$

де сталі величини  $q_s$  та  $q_l$  мають вигляд

$$\begin{aligned} q_s &= \frac{E_2}{2p_0} q s^{-3} H_c \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2)^{1/2}}, \\ q_l &= \Phi_q u^* q^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{Д.2})$$

а  $\alpha = \tilde{h}/h_c$  є відношенням перенормованого хімічного потенціалу  $\tilde{h} = M(\beta W(0))^{1/2}$  ( $M = \mu/W(0) - \tilde{a}_1$ ) до перенормованої температури  $h_c = \tilde{\tau}^{(d+2)\nu/2}$  ( $\tilde{\tau} = \tau(c_{11}/q)$ ). Тут враховано, що

$$\frac{\partial H_c}{\partial \beta \mu} = \frac{\partial H_c}{\partial \tilde{h}} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \beta \mu} = -\frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} H_{cd} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2},$$

де

$$H_{cd} = \frac{H_c}{p_0} \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2)^{1/2}}.$$

Явний вираз для похідної

$$\frac{\partial \gamma_s^{(+)}}{\partial \beta \mu} = \frac{\partial f_{n_p+1}}{\partial \beta \mu} - \frac{\partial \bar{\gamma}^{(+)}}{\partial \beta \mu} + s^{-3} \frac{\partial f_G}{\partial \beta \mu} \quad (\text{Д.3})$$

отримується з розрахунку вкладів від кожного із доданків.

Долі потрібно знайти похідну від величини  $f_{n_p+1}$  (4.106) за хімічним потенціалом. Важливо, що

$$\begin{aligned}\frac{\partial y_{n_p+m}}{\partial \beta \mu} &= y_{n_p+m} r_{p+m} \frac{\partial x_{n_p+m}}{\partial \beta \mu}, \quad r_{p+m} = \frac{U'(x_{n_p+m})}{U(x_{n_p+m})} - \frac{1}{2} \frac{\varphi'(x_{n_p+m})}{\varphi(x_{n_p+m})}, \\ U'(x_{n_p+m}) &= \frac{1}{2} U^2(x_{n_p+m}) + x_{n_p+m} U(x_{n_p+m}) - 1, \\ \varphi'(x_{n_p+m}) &= 6U'(x_{n_p+m})U(x_{n_p+m}) + 2U(x_{n_p+m}) + 2x_{n_p+m}U'(x_{n_p+m}),\end{aligned}\quad (\text{Д.4})$$

причому для  $x_{n_p+m}$  (4.107) маємо

$$\frac{\partial x_{n_p+m}}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} g_{p+m} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}. \quad (\text{Д.5})$$

Тут

$$g_{p+m} = -\bar{x} H_{cd} E_2^{m-1} \left( 1 + \Phi_q H_c E_2^{m-1} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{\Phi_q H_c E_2^{m-1}}{2 \left( 1 + \Phi_q H_c E_2^{m-1} \right)} \right]. \quad (\text{Д.6})$$

Приймаючи до уваги приведені вище рівності, одержуємо

$$\frac{\partial f_{n_p+1}}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} f_p \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}, \quad (\text{Д.7})$$

де

$$f_p = \frac{1}{2} r_p g_p \left( 1 - 9/y_{n_p}^2 \right) - \frac{1}{2} g_{p+1} U(x_{n_p+1}). \quad (\text{Д.8})$$

Похідна від  $\bar{\gamma}^{(+)}$  (see (4.95)) за хімічним потенціалом має вигляд

$$\frac{\partial \bar{\gamma}^{(+)}}{\partial \beta \mu} = -\frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \gamma_p \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}. \quad (\text{Д.9})$$

Тут

$$\gamma_p = H_{cd} (\bar{\gamma}_2 + 2\bar{\gamma}_3 H_c). \quad (\text{Д.10})$$

Розраховуючи похідну від величини  $f_G$  (4.129) за хімічним потенціалом, слід приймати до уваги, що величина зміщення  $\sigma_0$  є функцією хімічного потенціалу. Для знаходження  $\partial \sigma_0 / \partial \beta \mu$  добре скористатися із рівності (4.116), що дозволяє отримати

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} g_\sigma \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}, \quad (\text{Д.11})$$

де

$$g_\sigma = \frac{s^{5/2}}{r_R} \frac{1}{1 + \alpha^2} + \frac{\sigma_0}{r_R} H_{cd} q E_2 \left( 1 + \frac{q_l}{6} \sigma_0^2 \right). \quad (\text{Д.12})$$

Похідна від величини  $r_R$ :

$$\frac{\partial r_R}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} g_R \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}, \quad (\text{Д.13})$$

де

$$g_R = -q E_2 H_{cd} \left( 1 + \frac{1}{2} q_l \sigma_0^2 \right) + u_{n_p+2} g_\sigma \sigma_0, \quad (\text{Д.14})$$

а похідна від величини  $a$  із (4.125):

$$\frac{\partial a}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} g_a \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}, \quad g_a = -\frac{a g_R}{2 r_R}. \quad (\text{Д.15})$$

Величина  $f_G''$  (4.131) що входить до складу  $f_G$  (див. (4.129)) має таку похідну:

$$\frac{\partial f_G''}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} g_a a_g \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}. \quad (\text{Д.16})$$

Тут

$$a_g = \frac{2a}{1 + a^2} - \frac{4}{a^3} + \frac{6}{a^4} \arctan a - \frac{2}{a^3} \frac{1}{1 + a^2}. \quad (\text{Д.17})$$

Із врахуванням вищезаписаних рівностей отримується вираз

$$\frac{\partial f_G}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} f_{gv} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}, \quad (\text{Д.18})$$

де

$$f_{gv} = -\frac{1}{4} \frac{u^* \Phi_q}{u_{n_p+1}} H_{cd} - \frac{1}{2} \left( \frac{g_R}{r_R} + g_a a_g \right) + g_{p+1} \left( \frac{3}{4} \frac{r_{p+1}}{y_{n_p+1}^2} - \frac{1}{2} \frac{U'(x_{n_p+1})}{U(x_{n_p+1})} \right). \quad (\text{Д.19})$$

Підсумовуючи вклади (Д.7), (Д.9) та (Д.18), на основі (Д.3) одержуємо похідну від величини  $\gamma_s^{(+)}$  за хімічним потенціалом:

$$\frac{\partial \gamma_s^{(+)}}{\partial \beta \mu} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} f_{\gamma_1} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{-1/2}. \quad (\text{Д.20})$$

Тут

$$f_{\gamma_1} = f_p + \gamma_p + f_{gv}/s^3. \quad (\text{Д.21})$$

Величини  $f_p$ ,  $\gamma_p$  та  $f_{gv}$  є функціями лише параметра  $\alpha$ .

Отримані вирази (4.143), (4.144), (Д.1) та (Д.20) дають змогу розрахувати коефіцієнт  $\sigma_{00}^{(+)}$  у рівності (4.141). Таким чином,

$$\sigma_{00}^{(+)} = e_0^{(+)} \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} \left( 1 + \frac{d-2}{d+2} \frac{\alpha^2}{1+\alpha^2} \right) + e_{00}^{(+)} \frac{\alpha}{(1+\alpha^2)^{1/2}} + e_{02}^{(+)}, \quad (\text{Д.22})$$

де

$$e_{02}^{(+)} = e_{01}^{(+)} \left( \tilde{h}^2 + h_c^2 \right)^{1/2} = \frac{1}{(\beta W(0))^{1/2}} [f_{\gamma_1} + q_s \sigma_0^2 (1 + q_l \sigma_0^2 / 12)]. \quad (\text{Д.23})$$

Очевидно, величина  $\sigma_{00}^{(+)}$  не залежить ні від значення температури, ні від хімічного потенціалу, а є функцією їхнього відношення

$$\alpha = \frac{\tilde{h}}{h_c} = (\beta W(0))^{1/2} \left( \frac{q}{c_{11}} \right)^{p_0} \alpha_0.$$

Множник

$$\alpha_0 = \frac{\mu/W(0) - \tilde{a}_1}{\tau^{p_0}}$$

визначається відношенням вихідних значень  $\mu$  та  $\tau$ .

## ДОДАТОК Е

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A., Romanik R. V.* Concerning a calculation of the grand partition function of a fluid model // *Ukrainian Journal of Physics*. 2015. Vol. 60, no. 8. P. 805–822.
2. *Kozlovskii M., Dobush O.* Representation of the grand partition function of the cell model: The state equation in the mean-field approximation // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 215. P. 58–68.
3. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A.* Phase transition in a cell fluid model // *Condensed Matter Physics*. 2017. Vol. 20, no. 2. P. 23501:1–18.
4. *Kozlovskii M. P., Dobush O. A., Pylyuk I. V.* Using a fluid cell model for description of a phase transition in simple liquid alkali metals // *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, no. 10. P. 865–873.
5. *Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V., Dobush O. A.* The equation of state of a cell fluid model in the supercritical region // *Condensed Matter Physics*. 2018. Vol. 21, no. 4. P. 43502:1–26.
6. *Kozitsky Y., Kozlovskii M., Dobush O.* Phase transitions in a continuum Curie-Weiss system: A quantitative analysis // *Modern Problems of Molecular Physics* / Ed. by A. V. Bulavin, L. A. Chalyi. Cham, Switzerland : Springer, 2018. P. 229–251.
7. *Kozlovskii M., Dobush O.* Calculating the grand partition function of a fluid model // *Complex Analysis and Dynamical Systems VII*, May 10–15, 2015,

- Nahariya, Israel. Book of abstracts. Nahariya, 2015.
8. *Добуш О. А.* До розрахунку великої статистичної суми моделі простого плинну // XV Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, 4–5 червня, 2015. Тези доповідей. Львів, 2015. С. 40.
  9. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P.* Representation of the grand partition function of the cell model: state equation in the mean-field approximation // MECO–41, February 15–17, 2016, Vienna, Austria. Book of abstracts. Vienna, 2016. P. 67.
  10. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P.* Calculating the state equation of the cell fluid model // PLMMP, May 27–30, 2016, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. Kyiv, 2016. P. 177.
  11. *Добуш О. А., Козловський М. П.* Рівняння стану коміркової моделі плинну // XVI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 9–10 червня, 2016. Тези доповідей. Львів, 2016. С. 25.
  12. *Dobush O. A., Kozlovskii M. P., Pylyuk I. V.* The equation of state of a simple fluid in the supercritical region // PLMMP, May 19–22, 2018, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts. Kyiv, 2018. P. 150.
  13. *Добуш О. А., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Рівняння стану простого плинну в надкритичній області // XVIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 7–8 червня, 2018. Тези доповідей. Львів, 2018. С. 29.
  14. *Добуш О. А., Козловський М. П., Пулюк І. В.* Рівняння стану коміркової моделі плинну в надкритичній області // XIX Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 13–14 червня, 2019. Тези доповідей. Львів, 2019. С. 15.
  15. *Pylyuk I. V., Kozlovskii M. P., Dobush O. A.* Critical behavior of a supercritical

cell fluid // STATPHYS–2019, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine. Book of abstracts.  
Lviv, 2019. P. 100.

## ДОДАТОК Є

# АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Ключові результати досліджень доповідались на конференціях: Complex Analysis and Dynamical Systems VII (Нагарія, Ізраїль, 10–15 травня 2015 р.), the 41-th Middle European Cooperation in Statistical Physics (Відень, Австрія, 14–17 лютого 2016 р.), International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” у 2016 та 2018 роках (Київ, 27–30 травня 2016 та 19–22 травня 2018 рр.), the 5-th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications” (Львів, 3–6 липня 2019 р.), XV, XVI, XVIII та XIX Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 4–5 червня 2015, 9–10 червня 2016, 7–8 червня 2018 та 13–14 червня 2019 рр.), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.