

## СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ДВОКОМПОНЕНТНИХ ПЛИНАХ: МЕТОД КОЛЕКТИВНИХ ЗМІННИХ

*Оксана ПАЦАГАН*

Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького 1, Львів 79011

Редакція отримала статтю 15 лютого 2011 р.

Зроблено стислий огляд низки робіт, присвячених побудові мікроскопічної теорії фазових переходів у бінарних сумішах. В основі запропонованої теорії лежить метод колективних змінних (КЗ), розвинутий у роботах академіка І.Р. Юхновського. Основний акцент робиться на проблемах, при вирішенні яких метод КЗ виявився ефективнішим, ніж інші теоретичні підходи.

### 1. ВСТУП

Перші теоретичні дослідження фазових переходів у сумішах були започатковані в кінці 19-го століття роботою ван дер Ваальса [1, 2], в якій узагальнено однойменне рівняння стану на випадок сумішей і на цій основі передбачено три типи двофазної рівноваги: газ-рідина, газ-газ і рідина-рідина. Подальший розвиток теоретичних досліджень у цій області відбувався вже у другій половині минулого століття. Основні теоретичні підходи, які розвивалися для вивчення фазової і критичної поведінки в сумішах, це: феноменологічна теорія [3, 4, 5], метод інтегральних рівнянь [6], включаючи самоузгоджене наближення Орнштейна-Церніке [7, 8], ієрархічна базисна теорія [9] та статистико-польові теорії, що використовують функціональні методи. Серед останніх важливе місце займає теорія, яка базується на методі колективних змінних.

Вперше колективні змінні (КЗ) (колективні координати) були введені у роботі [10] для опису колективного руху в електронній плазмі. Аналогічні ідеї, але вже у більш загальному вигляді, були сформульовані в 50-х роках минулого століття незалежно в роботах Д.М. Зубарева [11] і І.Р. Юхновського [12] і використовувалися для опису систем заряджених частинок. Згодом метод КЗ був розвинутий для рівноважного статистико-механічного опису систем багатьох частинок [13], фазового переходу другого роду у тривимірній моделі Ізинга [14, 15], фазового переходу лад-безлад у бінарних сплавах заміщення [16], сегнетоелектричного фазового переходу у кластерних моделях

[17], а також критичної поведінки  $n$ -компонентної моделі класичного магнетика [18]. При дослідженні системи газ-рідина, а також фазової поведінки у багатокомпонентних сумішах виникла необхідність в узагальненні методу КЗ на випадок великого канонічного ансамблю [19, 20]. Недавно було запропоновано формулювання методу КЗ з точки зору статистико-польової теорії [21, 22].

За основу цієї статті взято матеріали доповіді, виголошеної автором 1 вересня 2010 року на Наукових читаннях, приурочених 85-ій річниці з дня народження академіка НАН України Ігора Рафаїловича Юхновського. Ми переслідуюмо тут двоєдину мету: (i) представити формулювання методу КЗ на мові статистико-польової теорії і (ii) продемонструвати переваги теоретичного підходу, що використовує метод КЗ, при дослідженні низки важливих проблем теорії фазових переходів і критичних явищ у двокомпонентних плинах. План статті є таким. Спочатку ми коротко зупинимось на статистико-польовому формулюванні методу КЗ для загального випадку багатокомпонентної системи у великому канонічному ансамблі. Потім, на основі отриманого функціонального представлення для великої статистичної суми, буде розглянуто декілька задач теорії фазових переходів у двокомпонентних просторово-однорідних системах. Ми розглянемо два класи бінарних модельних плинів, а саме: модельну суміш простих плинів з короткосяжним притяганням типу ван дер Ваальса і примітивну двокомпонентну модель іонного плину, у якій вирішальну роль відіграють електростатичні взаємодії.

## 2. ПРЕДСТАВЛЕННЯ КОЛЕКТИВНИХ ЗМІННИХ З ТОЧКИ ЗОРУ СТАТИСТИКО-ПОЛЬОВОЇ ТЕОРІЇ: БАГАТОСОРТНА СИСТЕМА

### 2.1. Функціональне представлення великої статистичної суми

В основі методу КЗ лежать концепція колективних координат, що властиві фізичній системі та інтегральна тотожність, що дає змогу отримати точне функціональне представлення для конфігураційної частини множника Больцмана. Метод КЗ у своєму застосуванні до неперервних систем використовує також ідею системи відліку (СВ), яка є фундаментальною в теорії рідин [23]. Ідея СВ базується на можливості розділити потенціал міжчастинкової взаємодії  $U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta)$  на дві частини:

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta) = v_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta) + w_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i^\alpha, \mathbf{r}_j^\beta), \quad (1)$$

де  $v_{\alpha\beta}^0$  – це потенціал короткосяжного відштовхування, що дає змогу врахувати взаємну непроникність частинок, а  $w_{\alpha\beta}$  – потенціал, що описує в основному взаємодію частинок – як відштовхувальну так і притягальну – на середніх і великих відстанях. Припускається, що рівноважні властивості системи, взаємодія у якій описується потенціалом  $v_{\alpha\beta}^0$ , є відомими, тому така система може розглядатися як “система відліку” (СВ). Частина взаємодії, пов’язана з потенціалом  $w_{\alpha\beta}$ , описується у фазовому просторі КЗ. У теорії рідкого стану в

якості СВ часто використовується плин твердих сфер, оскільки його термодинамічні та структурні властивості достатньо надійно вивчені.

Розглянемо загальний випадок  $m$ -компонентної системи частинок з адитивною попарною взаємодією (1), що перебуває під дією зовнішнього поля  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ . Система знаходиться у рівновазі у великому канонічному ансамблі, де  $\beta = 1/k_B T$  – це обернена температура ( $k_B$  – стала Больцмана),  $\mu_\alpha$  – хімічний потенціал частинки сорту  $\alpha$  і  $V$  – це об'єм, зайнятий частинками. Тоді для великої статистичної суми матимемо вираз:

$$\Xi[\{\nu_\alpha\}] = \sum_{N_1 \geq 0} \frac{1}{N_1!} \sum_{N_2 \geq 0} \frac{1}{N_2!} \cdots \sum_{N_m \geq 0} \frac{1}{N_m!} \int (d\Gamma) \exp \left[ -\beta \mathcal{V}_{N_1 \dots N_m}^{RS} - \frac{\beta}{2} \langle \hat{\rho}_\alpha | w_{\alpha\beta} | \hat{\rho}_\beta \rangle + \langle \bar{\nu}_\alpha | \hat{\rho}_\alpha \rangle \right], \quad (2)$$

де

$$\hat{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^\alpha) \quad (3)$$

– це мікроскопічна густина частинок сорту  $\alpha$  у даній конфігурації. В (2)  $\mathcal{V}_{N_1 \dots N_m}^{RS}$  – це вклад у потенціальну енергію від  $m$ -компонентної СВ;  $\bar{\nu}_\alpha(\mathbf{r}) = \nu_\alpha + \nu_\alpha^S - \beta \psi_\alpha(\mathbf{r})$  – локальний безрозмірний хімічний потенціал частинки сорту  $\alpha$ ;  $\nu_\alpha = \beta \mu_\alpha - 3 \ln \Lambda_\alpha$ ;  $\Lambda_\alpha^{-1} = (2\pi m_\alpha \beta^{-1} / h^2)^{1/2}$  – обернена теплова хвиля де Бройля частинки сорту  $\alpha$ ,  $m_\alpha$  – маса частинки сорту  $\alpha$ ;  $h$  – стала Планка.  $(d\Gamma)$  – це елемент конфігураційного простору частинок. Тут також використано позначення Дірака, а за індексами, що повторюються, передбачається сумування.

Застосувавши до конфігураційного множника Больцмана з потенціалом  $w_{\alpha\beta}$  інтегральну тотожність

$$\exp \left( \frac{1}{2} \langle \hat{\rho} | w | \hat{\rho} \rangle \right) = \int \mathcal{D}\rho \delta_{\mathcal{F}}[\rho - \hat{\rho}] \exp \left( \frac{1}{2} \langle \rho | w | \rho \rangle \right), \quad (4)$$

здійснюємо перехід від індивідуальних координат частинок до полів КЗ. В результаті отримуємо точне функціональне представлення для великої статистичної суми у просторі двох наборів дійсних скалярних полів: полів  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ , пов'язаних з числовими густинами частинок сорту  $\alpha$ , і спряжених до них полів  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$  [21, 22]

$$\Xi[\{\nu_\alpha\}] = \int \mathcal{D}\rho \mathcal{D}\omega \exp(-\mathcal{H}[\{\nu_\alpha, \rho_\alpha, \omega_\alpha\}]), \quad (5)$$

де дія  $\mathcal{H}[\{\nu_\alpha, \rho_\alpha, \omega_\alpha\}]$  у представленні КЗ має вигляд:

$$\mathcal{H}[\{\nu_\alpha, \rho_\alpha, \omega_\alpha\}] = \frac{\beta}{2} \langle \rho_\alpha | w_{\alpha\beta} | \rho_\beta \rangle - i \langle \omega_\alpha | \rho_\alpha \rangle - \ln \Xi_{RS}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\omega_\alpha\}]. \quad (6)$$

Тут  $\Xi_{RS}$  – це велика статистична сума СВ з локальним хімічним потенціалом  $\nu_\alpha^*(\mathbf{r}) = \bar{\nu}_\alpha(\mathbf{r}) - i\omega_\alpha(\mathbf{r})$ .

Функціональні інтеграли, що входять у (5)-(6), можуть бути точно означені у випадку, коли область  $V = L^3$  є куб з періодичними граничними умовами. Це означає, що ми обмежуємось полями  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  і  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ , які можна записати у вигляді розкладів у ряди Фур'є, а саме:

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \rho_{\mathbf{k},\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \omega_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \omega_{\mathbf{k},\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (7)$$

де  $\Lambda = (2\pi/L) \mathbb{Z}^3$  є обернена кубічна ґратка. З факту, що  $\rho_\alpha$  (як і  $\omega_\alpha$ ) є дійсними слідує, що для  $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$  має місце рівність  $\rho_{-\mathbf{k},\alpha} = \rho_{\mathbf{k},\alpha}^*$  ( $\omega_{-\mathbf{k},\alpha} = \omega_{\mathbf{k},\alpha}^*$ ), де зірочка означає комплексне спряження. Тоді нормалізована функціональна міра  $\mathcal{D}\rho$  визначається як [24]

$$\mathcal{D}\rho = \prod_{\alpha} \frac{d\rho_{0,\alpha}}{\sqrt{2\pi V}} \prod_{\mathbf{q} \in \Lambda^*} \frac{d\Re \rho_{\mathbf{q},\alpha} d\Im \rho_{\mathbf{q},\alpha}}{\pi V}, \quad (8)$$

де сумування здійснюється тільки по половині  $\Lambda^*$  усіх векторів оберненої ґратки  $\Lambda$ . Для  $\mathcal{D}\omega$  отримується аналогічний вираз.

Для випадку ізотропного потенціалу  $w_{\alpha\beta}(r)$  дію (6) можна записати, використовуючи фур'є зображення, у вигляді

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\{\nu_\alpha, \rho_\alpha, \omega_\alpha\}] &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(k) \rho_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{-\mathbf{k},\beta} - i \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k},\alpha} \rho_{\mathbf{k},\alpha} \\ &\quad - \ln \Xi_{RS}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\omega_\alpha\}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Тут КЗ  $\rho_{\mathbf{k},\alpha}$  описує  $\mathbf{k}$ -у моду коливань (флуктуацій) густини частинок сорту  $\alpha$  і  $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(k) = \frac{\beta}{V} \tilde{w}_{\alpha\beta}(k)$ , де  $\tilde{w}_{\alpha\beta}(k)$  - це фур'є-образ міжчастинкового потенціалу взаємодії  $w_{\alpha\beta}(r)$ .

Використовуючи функціональне представлення (5)-(6), в [22] було розглянуто основні співвідношення статистико-польової теорії багатокомпонентної неоднорідної системи. Зокрема, було знайдено зв'язок кореляційних функцій полів КЗ з кореляційними функціями густини, означеними у великому канонічному ансамблі. Показано, що кореляційні функції полів КЗ  $\rho_\alpha$  співпадають з кореляційними функціями густини. Також отримано співвідношення для кореляційних функцій полів  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ .

## 2.2. Теорія середнього поля

Наближення середнього поля (СП) для функціоналу (5)-(6) визначається як

$$\Xi_{MF}[\{\nu_\alpha\}] = \exp(-\mathcal{H}[\{\nu_\alpha, \bar{\rho}_\alpha, \bar{\omega}_\alpha\}]), \quad (10)$$

де  $\bar{\rho}_\alpha$  і  $\bar{\omega}_\alpha$  - це розв'язки рівняння на точку екстремуму для дії (6):

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_\alpha(1) &= \bar{\rho}_\alpha^{MF}(1) = \rho_\alpha^{RS}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha\}](1), \\ i\bar{\omega}_\alpha(1) &= \beta w_{\alpha\beta}(1,2) \bar{\rho}_\beta(2). \end{aligned} \quad (11)$$

Тут  $\rho_\alpha^{RS}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha\}](i)$  позначає густину сорту  $\alpha$  пилу СВ з хімічними потенціалами  $\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha$ .

Підставляючи (11) у (10), отримуємо

$$\ln \Xi_{MF}[\{\nu_\alpha\}] = \ln \Xi_{RS}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha\}] + \frac{\beta}{2} \langle \rho_\alpha^{MF} | w_{\alpha\beta} | \rho_\beta^{MF} \rangle. \quad (12)$$

Далі з допомогою перетворення Лежандра знаходимо вільну енергію багатокомпонентної системи у наближенні СП

$$\beta \mathcal{A}_{MF}[\{\rho_\alpha\}] = \beta \mathcal{A}_{RS}[\{\rho_\alpha\}] + \frac{\beta}{2} \langle \rho_\alpha | w_{\alpha\beta} | \rho_\beta \rangle - \frac{\beta}{2} \int_\Omega d\mathbf{r} w_{\alpha\alpha}(0) \rho_\alpha(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Використовуючи означення

$$G_{MF, \alpha_1 \alpha_2}^{(2), T}[\{\nu_\alpha\}](1, 2) = \frac{\delta^2 \ln \Xi_{MF}[\{\nu_\alpha\}]}{\delta \nu_{\alpha_1}(1) \delta \nu_{\alpha_2}(2)}, \quad (14)$$

$$C_{MF, \alpha_1 \alpha_2}^{(2)}[\{\rho_\alpha\}](1, 2) = -\frac{\delta^2 \beta \mathcal{A}_{MF}[\{\rho_\alpha\}]}{\delta \rho_{\alpha_1}(1) \delta \rho_{\alpha_2}(2)}, \quad (15)$$

на основі рівнянь (12)-(13) можна отримати двочастинкові вершинну і зв'язану кореляційні функції. Вершинна функція у наближенні СП має вигляд:

$$C_{MF, \alpha\beta}^{(2)}(1, 2) = -G_{MF, \alpha\beta}^{(2), T^{-1}}(1, 2) = C_{RS, \alpha\beta}^{(2)}(1, 2) - \beta w_{\alpha\beta}(1, 2),$$

де  $C_{RS, \alpha\beta}^{(2)}(1, 2)$  – це двочастинкова вершинна функція СВ при густині  $\rho_\alpha^{MF}$ , розрахованій у наближенні СП. Для парної зв'язаної кореляційної функції отримується вираз

$$\underline{G}_{MF}^{(2), T}(1, 2) = \left( \underline{1} + \underline{w} \star \underline{G}_{RS}^{(2), T} \right)^{-1} \star \underline{G}_{RS}^{(2), T}(1, 2), \quad (16)$$

де  $\underline{G}_{MF(RS)}^{(2), T}(i, j)$  позначає матрицю з елементами  $G_{MF(RS), \alpha\beta}^{(2), T}(i, j)$ , а  $\underline{w}(i, j)$  – це матриця з елементами  $\beta w_{\alpha\beta}(i, j)$ ,  $\underline{1} = \delta_{\alpha\beta} \delta(1, 2)$  – це одиничний оператор, а “ $\star$ ” позначає операцію згортки.

### 2.3. Врахування флуктуацій

Для того, щоб врахувати флуктуації, представимо поля КЗ  $\rho_\alpha(1)$  і  $\omega_\alpha(1)$  у вигляді:  $\rho_\alpha(1) = \bar{\rho}_\alpha + \delta\rho_\alpha(1)$  і  $\omega_\alpha(1) = \bar{\omega}_\alpha + \delta\omega_\alpha(1)$ , а для  $\ln \Xi_{RS}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha\}]$  використаємо кумулянтне розвинення за степенями  $\delta\omega_\alpha$ :

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{RS}[\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha] &= \sum_{n \geq 1} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \int d1 \dots \int dn \mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(1, \dots, n) \\ &\quad \times \delta\omega_{\alpha_1}(1) \dots \delta\omega_{\alpha_n}(n), \end{aligned} \quad (17)$$

де  $\mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(1, \dots, n)$  – це  $n$ -ий кумулянт (семіінваріант), що збігається з  $n$ -частинковою парціальною зв'язаною кореляційною функцією густини СВ при  $\omega_{\alpha_i} = \bar{\omega}_{\alpha_i}$ . Вирази для декількох перших кумулянтів мають такий вигляд:

$$\mathfrak{M}_{\alpha_1}(1) = \rho_{\alpha_1}(1), \quad (18)$$

$$\mathfrak{M}_{\alpha_1 \alpha_2}(1, 2) = \rho_{\alpha_1}(1)\rho_{\alpha_2}(2)h_{\alpha_1 \alpha_2}(1, 2) + \rho_{\alpha_1}(1)\delta_{\alpha_1 \alpha_2}\delta(1, 2), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}(1, 2, 3) &= \rho_{\alpha_1}(1)\rho_{\alpha_2}(2)\rho_{\alpha_3}(3)h_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}(1, 2, 3) + \rho_{\alpha_1}(1)\rho_{\alpha_2}(2) \\ &\times h_{\alpha_1 \alpha_2}(1, 2)\delta_{\alpha_1 \alpha_3}\delta(1, 3) + \rho_{\alpha_1}(1)\rho_{\alpha_3}(3)h_{\alpha_1 \alpha_3}(1, 3)\delta_{\alpha_1 \alpha_2}\delta(1, 2) + \rho_{\alpha_2}(2) \\ &\times \rho_{\alpha_3}(3)h_{\alpha_2 \alpha_3}(2, 3)\delta_{\alpha_1 \alpha_2}\delta(1, 2) + \rho_{\alpha_1}(1)\delta_{\alpha_1 \alpha_2}\delta_{\alpha_1 \alpha_3}\delta(1, 2)\delta(1, 3). \end{aligned} \quad (20)$$

У формулах (18)-(20),  $\rho_{\alpha_i}(i)$  – це локальна густина частинки сорту  $\alpha_i$  в СВ і  $h_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(1, \dots, n)$  – це  $n$ -частинкова парціальна кореляційна функція  $m$ -компонентної СВ, визначена у великому канонічному ансамблі. Слід зазначити, що знаходження структурних і термодинамічних функцій СВ є окремою задачею.

Після підстановки (17) у (5) отримується вираз, що дає змогу виконати обчислення термодинамічних і структурних характеристик багатокомпонентної системи з врахуванням кореляційних ефектів

$$\begin{aligned} \Xi[\{\nu_\alpha\}] &= \Xi_{MF}[\{\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega}_\alpha\}] \int \mathcal{D}\delta\rho \mathcal{D}\delta\omega \exp\left\{-\frac{\beta}{2}\langle\delta\rho_\alpha|w_{\alpha\beta}|\delta\rho_\beta\rangle\right. \\ &+ i\langle\delta\omega_\alpha|\delta\rho_\alpha\rangle + \sum_{n \geq 2} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \int d1 \dots \int dn \\ &\left. \times \mathfrak{M}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(1, \dots, n)\delta\omega_{\alpha_1}(1) \dots \delta\omega_{\alpha_n}(n)\right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

*Гаусове наближення* Обмежившись у експоненті рівняння (21) доданками з  $n \leq 2$ , приходимо до гаусового наближення для функціоналу великої статистичної суми. Після інтегрування у (21) за змінними  $\delta\omega_{\alpha_i}(i)$  у просторово-однорідному випадку знаходимо

$$\Xi[\{\nu_\alpha\}] = \Xi_{MF}\Xi' \int \mathcal{D}\delta\rho \exp\left\{-\frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{C}_{\alpha\beta}(k)\delta\rho_{\mathbf{k}, \alpha}\delta\rho_{-\mathbf{k}, \beta}\right\}, \quad (22)$$

де  $\tilde{C}_{\alpha\beta}(k)$  – це фур'є-образи парціальних вершинних кореляційних функцій. Після інтегрування у (22) і перетворення Лежандра отримується вільна енергія  $m$ -компонентної системи у наближенні хаотичних фаз (ХФ). Використовуючи гаусові середні, можна розвинути петлевий розклад для тиску і вільної енергії багатокомпонентного плинку, аналогічно до того як це було зроблено для випадку однокомпонентної системи [21].

У [21] проведено порівняльний аналіз теорії, сформульованої на основі методу КЗ і теорії, що використовує перетворення Габбарда-Стратоновича. Аналіз обох теорій показав, що теорія КЗ має ряд

переваг, що проявляються, зокрема, при вивченні більш складних моделей, оскільки вона може застосовуватися для опису систем із довільними парними потенціалами, зокрема, з парними взаємодіями, для яких не існує оберненої матриці, а також у випадку моделей з багаточастинковими взаємодіями вищих порядків. В [25] також показано, що використання ряду наближень у точному функціональному представленні (5)-(6) для обмеженої примітивної моделі іонного плинку, приводить до формулювання мезоскопічної польової теорії, яка була запропонована Цях і Стеллом.

У наступних двох розділах ми зупинимося на важливих проблемах теорії фазових переходів у двокомпонентних системах, при розв'язанні яких метод КЗ виявився найбільш ефективним у порівнянні з іншими теоретичними підходами. Такими проблемами, зокрема, є проблема визначення параметра порядку і отримання з перших принципів ефективного гамільтоніана Гінзбурга-Ландау-Вільсона в околі точки фазового переходу [26, 27]. Послідовне вирішення цих проблем дає змогу в подальшому вирішити низку інших задач теорії фазових переходів, а саме, розрахувати універсальні і неуніверсальні критичні характеристики, включаючи критичні параметри (критичну температуру, густину і концентрацію).

### 3. ДВОКОМПОНЕНТНА СИСТЕМА

Розглядається двокомпонентна просторово-однорідна система частинок сорту  $a$  і  $b$ , що взаємодіють з потенціалом попарної взаємодії  $U_{\alpha\beta}(r) = v_{\alpha\beta}^0(r) + w_{\alpha\beta}(r)$ , де потенціал  $v_{\alpha\beta}^0(r)$  описує взаємодію в СВ, а  $w_{\alpha\beta}(r)$  – це потенціал короткосяжного притягання. Використовуючи формули, отримані у попередньому розділі, функціонал великої статистичної суми такої системи можна представити у фазовому просторі КЗ двох типів:  $\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_{\mathbf{k},a} + \rho_{\mathbf{k},b})$  і  $c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_{\mathbf{k},a} - \rho_{\mathbf{k},b})$ , де КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  і  $c_{\mathbf{k}}$ , відповідно, описують флуктуації загальної і відносної густин у системі [26]. Коефіцієнти, що стоять біля КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  і  $c_{\mathbf{k}}$  (а також спряжених до них КЗ  $\omega_{\mathbf{k}}$  і  $\gamma_{\mathbf{k}}$ ), тоді стають лінійними комбінаціями вихідних парціальних величин. Гаусове наближення для цього функціоналу має вигляд [27]:

$$\Xi^G = \Xi_{\text{RS}} \mathcal{C} \int \mathcal{D}\rho \mathcal{D}c \exp \left[ \rho_0 M_1^+ + c_0 M_1^- - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \tilde{C}_{\rho\rho}(k) + c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \tilde{C}_{cc}(k) + 2\rho_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \tilde{C}_{\rho c}(k)] \right], \quad (23)$$

де  $\tilde{C}_{\rho\rho}(k)$ ,  $\tilde{C}_{\rho c}(k)$  і  $\tilde{C}_{cc}(k)$  - це, відповідно, фур'є-образи вершинних кореляційних функцій густина-густина, густина-концентрація і концентрація-концентрація.

#### 3.1. Ефективний гамільтоніан. Визначення параметра порядку

Проблема вибору параметра порядку у бінарних сумішах була предметом активного обговорення як з точки зору феноменологічних те-

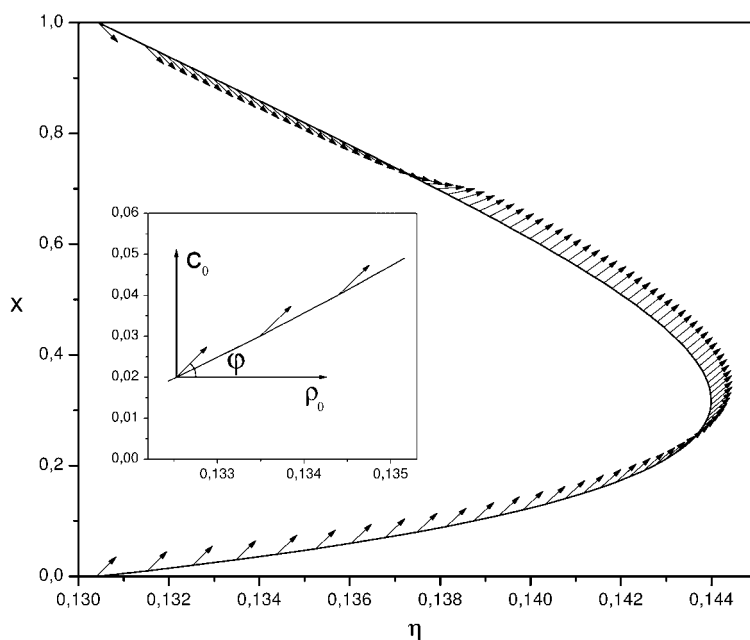


Рис. 1. Проекція густина-концентрація критичної лінії газ-рідина і напрямком параметра порядку для суміші ArKr. Величина  $x$  - це концентрація аргону. Вставка зображає напрямок сильних флуктуацій, визначений у площині  $(\rho_0, c_0)$ .

орій [28], так і в рамках мікроскопічних підходів [9]. Нині загально прийнятою є думка про те, що обидва фазові переходи – газ-рідина і змішування-незмішування – супроводжують флуктуаціями як загальної, так і відносної густини (або концентрації). У реальних сумішах вклад від кожного з цих флуктуаційних процесів може змінюватись вздовж критичної лінії. Для того, щоб визначити параметр порядку важливо вміти оцінити ці вклади в кожній точці критичної кривої. В рамках методу КЗ ця проблема отримала своє природне і послідовне вирішення і дозволила визначити на мікроскопічному рівні параметр порядку в кожній точці критичної лінії [27]. Спочатку шляхом діагоналізації квадратичної форми функціонального гамільтоніану в (23) знаходяться два набори КЗ, а також власні значення, що їм відповідають. Детальне дослідження поведінки власних значень дає змогу зробити висновок, що тільки один з цих наборів (власних векторів) містить змінну, що є параметром порядку у двокомпонентній системі. Явний вигляд цієї змінної у кожному окремому випадку визначається співвідношенням між мікроскопічними параметрами і умовами стану (наприклад, температурою, густиною і концентрацією). На основі цих результатів можна визначити напрямок “сильних” флуктуацій (кут  $\varphi$ ) у кожній точці вздовж критичної лінії. На Рис. 1 показано поведінку параметра порядку вздовж критичної лінії газ-рідина суміші ArKr. Стрілками показано напрям параметра порядку.



Визначивши набір КЗ, що містить змінну, зв'язану з параметром порядку, шляхом інтегрування за іншими “несуттєвими” КЗ з гаусовою базисною густиною міри, в [26] було отримано явний вираз для ефективного гамільтоніану Гінзбурга-Ландау-Вільсона у наближенні моделі  $\phi^4$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{GLW}}(\phi) = & a_1\phi_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (a_2 + P(k))\phi_{\mathbf{k}}\phi_{-\mathbf{k}} \\ & - \frac{a_4}{4!} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4} \phi_{\mathbf{k}_1}\phi_{\mathbf{k}_2}\phi_{\mathbf{k}_3}\phi_{\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}, \quad |\mathbf{k}_i| < \Lambda. \end{aligned} \quad (24)$$

Вигляд ефективного гамільтоніану (24) демонструє, що задачу про точку фазового переходу у бінарній суміші можна звести до задачі про тривимірну модель Ізинга. Істотною перевагою запропонованого підходу є отримання явних залежностей для коефіцієнтів функціоналу від мікроскопічних параметрів моделі та умов термодинамічного стану.

Розвинута теорія у поєднанні з методом поетапного інтегрування статистичної суми, запропонованим Юхновським І.Р. [14], була застосована до дослідження неуніверсальних характеристик бінарної симетричної системи [29, 30], зокрема, критичних параметрів.

### 3.2. Бінарна симетрична суміш

Симетрична суміш представляє собою двокомпонентну суміш частинок однакового розміру, в якій взаємодія між частинками того ж самого сорту (“подібними” частинками) є однаковою для обох сортів  $w_{aa}(r) = w_{bb}(r) = w(r)$  і відрізняється від взаємодії між частинками різних сортів (“неподібними” частинками)  $w(r) \neq w_{ab}(r)$ . Якщо при розгляді симетричної суміші перейти до безрозмірних величин, то єдиним параметром, що впливатиме на фазову діаграму залишається параметр  $r = w(r)/|w_{ab}(r)|$ , що характеризує силу взаємодії між “неподібними” частинками. Незважаючи на свою простоту, модель симетричної суміші генерує усі типи двофазної рівноваги, що спостерігаються у реальних сумішах, а саме: газ-рідина і змішування-незмішування.

У наближенні СП для симетричної суміші рівних концентрацій отримуються такі рівняння для критичних температур

$$T_{c,1}^* = \frac{\eta_c}{2}(1+r)S_2(\eta_c; 0), \quad T_{c,2}^* = \frac{\eta}{2}(1-r), \quad (25)$$

де  $T_{c,i}^*$  – це безрозмірна температура,  $S_2(\eta_c; 0)$  – це структурний фактор однокомпонентної системи твердих сфер у довгохвильовій границі при  $\eta = \eta_c$ , а  $\eta_c$  – це критичне значення приведеної густини у наближенні СП. Перше рівняння у (25) визначає критичну точку газ-рідина, а друге – лінію критичних точок змішування-незмішування або ж  $\lambda$ -лінію.

На основі ефективного гамільтоніану (24) в [29] розглянуто як критичну точку газ-рідина, так і змішування-незмішування бінарної симе-

тричної суміші. При цьому параметр порядку  $\phi_0$  має вигляд:

$$\phi_0 = \begin{cases} \rho_0, & \mathcal{L} < 0 \\ c_0, & \mathcal{L} > 0 \end{cases}, \quad (26)$$

де  $\rho_0$  – це параметр порядку, що виникає нижче критичної температури газ-рідина, а  $c_0$  – параметр порядку, що виникає нижче критичної температури незмішування. Рівняння

$$\mathcal{L} = -\frac{r}{T^*} + \frac{1 - S_2(0)}{2\eta S_2(0)} \quad (27)$$

задає лінію, яка при заданому  $r$  розділяє площину температура-густина на дві області: область, де можливий фазовий перехід газ-рідина і область, де може мати місце фазовий перехід змішування-незмішування.

У випадку симетричної суміші рівних концентрацій значно спрощуються коефіцієнти відповідних гамільтоніанів. Зокрема, для  $P(k)$  у (24) маємо

$$P(k) = \begin{cases} \beta(\tilde{w}(k) + \tilde{w}_{ab}(k)), & \mathcal{L} < 0 \\ \beta(\tilde{w}(k) - \tilde{w}_{ab}(k)), & \mathcal{L} > 0 \end{cases}. \quad (28)$$

Використовуючи представлення для ефективного гамільтоніану (24) з врахуванням рівнянь (26)-(28), були проведені числові розрахунки критичних параметрів для випадку моделі бінарної симетричної суміші твердих сфер, що взаємодіють із потенціалом прямокутної ями. Отримані результати для критичних температур при переходах газ-рідина і змішування-незмішування свідчать, що врахування флуктуаційних поправок вищого порядку (вихід за рамки наближення СП), якісно не змінюють фазової діаграми моделі, приводячи, проте, до кількісних змін. У Таблиці 1 зібрані результати розрахунків критичних температур фазових переходів газ-рідина і змішування-незмішування, що отримані для досліджуваної моделі в рамках запропонованого нами підходу у наближенні СП ( $T_c^*$  (СП)) і в наближенні моделі “ $\phi^4$ ” ( $T_c^*$  ( $\phi^4$ )) з використанням методу поетапного інтегрування І.Р. Юхновського, а також при комп’ютерному моделюванні методом Монте Карло (МК) у великому канонічному ансамблі. Зауважимо, що для моделі симетричної бінарної суміші твердих сфер, що взаємодіють із потенціалом прямокутної ями, нам відомо лише декілька значень для критичної температури, які були розраховані засобами комп’ютерного моделювання. Щоб порівняти наші результати з результатами іншої теорії, а саме ієрархічної базисної теорії (HRT), у Табл. 1 приведено дані для критичної температури газ-рідина однокомпонентного плинну, що відповідає випадку  $r = 1$  у наших розрахунках, для двох значень параметра ширини ями  $\lambda$ . Отримані чисельні значення для критичних температур обох типів добре узгоджуються із даними комп’ютерного моделювання.

#### 4. ПРИМІТИВНІ МОДЕЛІ ІОННИХ ПЛІНІВ

Інший клас двокомпонентних систем, які активно досліджувались впродовж останніх 20-и років – це суміші заряджених частинок, у яких

Таблиця 1. Критичні температури газ-рідина (гр) і змішування-незмішування (зм) бінарної симетричної суміші твердих сфер, що взаємодіють з потенціалом прямокутної ями. Критична температура приведена у безрозмірних одиницях  $T_c^* = k_B T / \epsilon$ , де  $\epsilon$  – глибина потенціальної ями ( $\lambda$  – це ширина ями,  $r = \epsilon / \epsilon_{ab}$ , критична температура змішування-незмішування обчислювалася при  $\eta = 0.268$ ).

$r$	$\lambda$	$T_c^*$ (СП)	$T_c^*$ ( $\phi^4$ )	$T_c^*$ (МК)	$T_c^*$ (HRT)
0.72 (гр)	1.5	1.09	1.055	1.06(1) [31]	–
1.0 (гр)	1.5	1.267	1.216	1.2179(3) [32] 1.219 [34]	1.2094[33]
1.0 (гр)	2.0	3.002	2.753	2.730(14) [35]	2.6609[33]
0 (зм)	1.5	3.618	2.908	2.770 $\pm$ 0.044 [36] 2.75 [37]	–

фазове відокремлення є спричинене в основному електростатичними взаємодіями [38, 39, 40, 41]. Мова йде про такі іонні системи як розплави солей і розчини електролітів із низькою діелектричною постійною розчинника. Поштовхом до цих досліджень стали суперечливі результатами експериментальних спостережень щодо їх критичної поведінки.

Теоретичними моделями, що слугують для опису таких систем є примітивні моделі, що складються із різнойменно заряджених твердих сфер, що знаходяться у безструктурному середовищі з діелектричною сталою  $\epsilon$ . Потенціал попарної взаємодії у цих моделях має вигляд

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{\alpha\beta} \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{\epsilon r}, & r \geq \sigma_{\alpha\beta} \end{cases}, \quad (29)$$

де  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$ ,  $\sigma_\alpha$  – це діаметр твердої сфери іона сорту  $\alpha$ , а  $q_\alpha$  – заряд іона сорту  $\alpha$ ,  $\epsilon$  – діелектрична стала. Для примітивних моделей можна ввести параметри, які характеризують асиметрію у розмірах і зарядах, а саме:

$$\lambda = \frac{\sigma_+}{\sigma_-}, \quad z = \frac{q_+}{|q_-|}.$$

У найпростішому випадку коли розміри а також заряди по модулю однакові ( $\sigma_+ = \sigma_-$ ,  $q_+ = |q_-|$ ) маємо обмежену примітивну модель (RPM – restricted primitive model). Найбільше уваги приділялося саме цій моделі, порівняно недавно почали вивчатися асиметричні примітивні моделі. Було показано, що в примітивних моделях може відбуватися фазовий перехід типу газ-рідина [39, 40].

Слід відзначити, що навіть така проста на перший погляд модель як RPM, на практиці виявилася доволі складною як і для теорії, так і для

комп'ютерного експерименту. Лише недавно було доведено методами комп'ютерного моделювання, що критична поведінка RPM належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга, а також тут були отримані надійні оцінки для критичних параметрів моделі [42]. Методами комп'ютерного експерименту вивчалася також залежність критичних параметрів асиметричних примітивних моделей від параметрів асиметрії. Зокрема, результати показали, що критична температура понижується з ростом асиметрії в розмірах і зарядах [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Слід зауважити, що такі добре відомі середньопольові теорії, як стандартна теорія Дебая-Гюккеля і середньо-сферичне наближення, виявилися нездатними описати залежності критичних параметрів від факторів асиметрії навіть на якісному рівні [51, 52].

Використовуючи метод КЗ, вдалося розв'язати низку актуальних проблем теорії фазових переходів і критичних явищ для систем з домінуючими електростатичними взаємодіями. В цій статті ми зупинимося тільки на двох з них: на критичній поведінці обмеженої примітивної моделі і на залежності критичної температури від параметрів асиметрії.

#### 4.1. Ефективний гамільтоніан обмеженої примітивної моделі в околі критичної точки газ-рідина

*Параметр порядку.* Спершу, для загального випадку асиметричної примітивної моделі ми визначаємо КЗ, зв'язану з параметром порядку для фазового переходу газ-рідина. Ця змінна має такий вигляд [53]:

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}} \left( \frac{1+z^2}{1+z} \rho_{0,N} + \frac{1-z}{1+z} \rho_{0,Q} \right), \quad (30)$$

де КЗ  $\rho_{0,N} = \rho_{0,+} + \rho_{0,-}$  і  $\rho_{0,Q} = z\rho_{0,+} - \rho_{0,-}$  описують, відповідно, довгохвильові моди коливань загальної і зарядової густини. У випадку обмеженої примітивної моделі змінними, що діагоналізують квадратичну форму функціонального гамільтоніану, є КЗ  $\rho_{0,N}$  і  $\rho_{0,Q}$ . Як видно з рівняння (30), для  $z = 1$  параметром порядку буде КЗ  $\phi_0 \sim \rho_{0,N}$ .

*Ефективний гамільтоніан.* Згідно з гіпотезою універсальності, різні системи, що описуються поблизу критичної точки ефективним гамільтоніаном однакової симетрії, демонструють однакову критичну поведінку. Тому знання структури ефективного гамільтоніану – важливий момент для розуміння критичної поведінки системи. Більше того, існує чітка кореляція між структурою ефективного гамільтоніаном і відповідним класом універсальності.

В [54] у рамках теорії, що використовує метод КЗ, вперше строго отримано ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона для RPM, записаний в просторі КЗ  $\rho_{\mathbf{k},N}$ , що пов'язані з параметром порядку. Показано, що

$$\mathcal{H}_{GLW} = a_1 \rho_{0,N} - \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}} a_2(k) \rho_{\mathbf{k},N} \rho_{-\mathbf{k},N} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} a_3(\dots) \rho_{\mathbf{k}_1, N} \rho_{\mathbf{k}_2, N} \rho_{\mathbf{k}_3, N} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} + \\
& + \frac{1}{4!} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} a_4(\dots) \rho_{\mathbf{k}_1, N} \rho_{\mathbf{k}_2, N} \rho_{\mathbf{k}_3, N} \rho_{\mathbf{k}_4, N} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}.
\end{aligned} \tag{31}$$

Усі коефіцієнти гамільтоніану (31) складаються з двох частин: вкладу, який залежить виключно від характеристик СВ через  $n$ -частинкові структурні фактори СВ у довгохвильовій границі і внесків змішаного типу, що мають структуру ряду за структурними факторами заряд-заряд, які виникають внаслідок інтегрування за КЗ  $\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}}$ . Зокрема, для коефіцієнта біля другого степеня КЗ, що описують флуктуації густини, отримується вираз:

$$a_2(k) = \bar{a}_{2,0} + \frac{1}{2} k^2 a_{2,2} + \dots \tag{32}$$

$$a_{2,2} = \frac{1}{2 \langle N \rangle} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{G}_{QQ}(q) \frac{\partial^2 \tilde{G}_{QQ}(q)}{\partial q^2} + \dots,$$

де  $\tilde{G}_{QQ}(q)$  – це структурний фактор заряд-заряд, розрахований у гаусовому наближенні. Потрібно зауважити, що  $\tilde{G}_{QQ}(q)$  залишається гладкою функцією поблизу критичної точки газ-рідина і в границі малих хвильових векторів  $q$  веде себе таким чином

$$\tilde{G}_{QQ}(q) = \frac{q^2}{q^2 + \kappa_D^2}.$$

Як видно з (32), врахування зарядових кореляцій призводить до появи додаткового вкладу  $a_{2,2}$  у коефіцієнт  $a_2(k)$ , який описує ефективне притягання короткосяжного характеру. В результаті, отриманий гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона набирає вигляду, що є типовим для класу моделей типу тривимірної моделі Ізинга в зовнішньому магнітному полі. На цій основі в [54] зроблено остаточний висновок, що критична поведінка моделі біля критичної точки газ-рідина належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга.

#### 4.2. Критичні параметри асиметричної примітивної моделі

Для розрахунку характеристик критичної точки примітивних моделей ми запропонували метод, який ґрунтується на визначенні хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку. Цей метод дає змогу послідовно врахувати флуктуаційні поправки вищих порядків.

Розглядаючи примітивну модель з асиметрією в розмірах і зарядах, взаємодія в якій описується потенціалом (29), автори здійснили перехід від сортових хімічних потенціалів  $\nu_\alpha$  до їх лінійних комбінацій [53]

$$\nu_1 = \frac{\nu_+ + z\nu_-}{\sqrt{1+z^2}}, \quad \nu_2 = \frac{z\nu_+ - \nu_-}{\sqrt{1+z^2}},$$

де хімічний потенціал  $\nu_1$  є спряженими, до КЗ  $\phi_0$ , зв'язаної з параметром порядку для фазового переходу газ-рідина (див. р-ня (30)), а хімічний потенціал  $\nu_2$  – спряженим до КЗ  $\rho_{0,Q}$ .

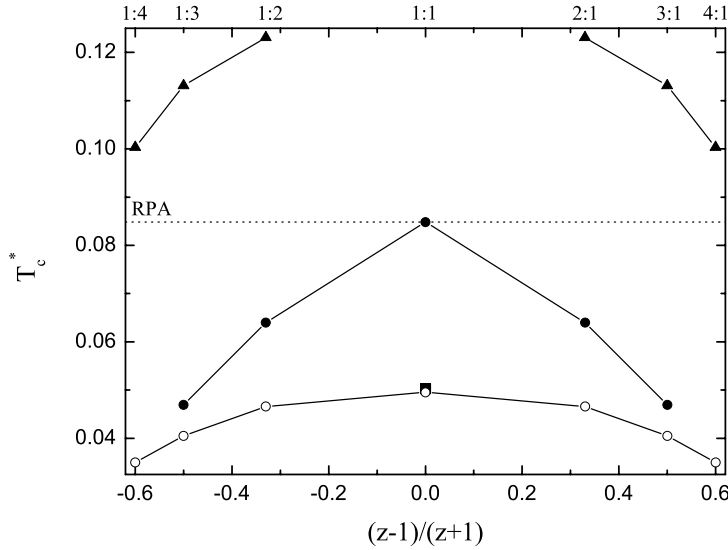


Рис. 2. Залежність критичної температури від величини параметра зарядової асиметрії  $z$  для зарядово-асиметричної примітивної моделі з однаковими розмірами іонів. Чорними символами позначені результати, отримані з використанням методу КЗ: кружечки [53], трикутники [55], квадрат [56]. Білі кружечки позначають результати, отримані методом комп'ютерного моделювання:  $z = 1$  [49],  $z = 2 - 3$  [42],  $z = 4$  [43]. Температура приведена у безрозмірних одиницях:  $T^* = k_B T \epsilon \sigma / z q^2$ .

В [55] на основі виразу для великої статистичної суми в гаусовому наближенні запропонована самоузгоджена процедура знаходження розв'язку рівнянь для хімічних потенціалів. В результаті, у найнижчому нетривіальному наближенні, що відповідає  $\nu_2 = \nu_2^0$ , отримано такий вираз для хімічного потенціалу  $\nu_1$  [53]

$$\nu_1 = \nu_1^0 + \frac{\beta \sqrt{1+z^2}}{2[\mathfrak{M}_{++} + 2z\mathfrak{M}_{+-} + z^2\mathfrak{M}_{--}]} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\det[\underline{1} + \Phi_C \mathfrak{M}_2]} \times$$

$$\times \left( \tilde{w}_{++}^C(k) \mathcal{S}_1 + \tilde{w}_{--}^C(k) \mathcal{S}_2 + 2\tilde{w}_{+-}^C(k) \mathcal{S}_3 \right), \quad (33)$$

де  $\nu_i^0$  – це середньопольове наближення для  $\nu_i$ . Для  $\nu_1^0$  отримуємо

$$\nu_1^0 = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}} \left( \nu_+^{\text{HS}} + z\nu_-^{\text{HS}} - \frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{w}_{++}^{\text{C}}(k) + z\tilde{w}_{--}^{\text{C}}(k)] \right), \quad (34)$$

де  $\nu_\alpha^{\text{HS}}$  – це хімічний потенціал іона сорту  $\alpha$  у СВ. В (33)-(34) також використано такі позначення:  $\tilde{w}_{\alpha\beta}^{\text{C}}(k)$  – це фур'є-образ потенціалу Кулона  $w_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r) = q_\alpha q_\beta / \epsilon r$ ,  $\Phi_C$  і  $\mathcal{M}_2$  – це матриці з елементами, відповідно,  $\tilde{w}_{\alpha\beta}^{\text{C}}(k)$  і  $\mathcal{M}_{\alpha\beta}$ . Крім парних кумулянтів, рівняння (33) містить кумулянти третього порядку (або тричастинкові зв'язані кореляційні функції СВ):

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_1 &= \mathcal{M}_{+++} + z\mathcal{M}_{++-}, & \mathcal{S}_2 &= \mathcal{M}_{+--} + z\mathcal{M}_{---}, \\ \mathcal{S}_3 &= \mathcal{M}_{+-+} + z\mathcal{M}_{+--}. \end{aligned} \quad (35)$$

У рівняннях (33) і (35) ми нехтуємо залежністю кумулянтів від хвильового вектора, покладаючи  $k_i = 0$ .

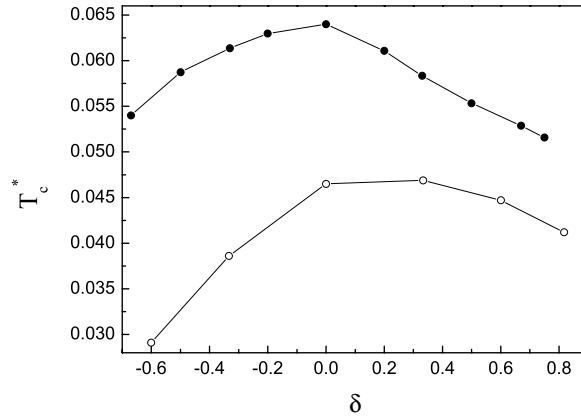


Рис. 3. Залежність критичної температури асиметричної примітивної моделі із  $z = 2$  від параметра асиметрії в розмірах  $\delta = (\lambda - 1)/(\lambda + 1)$ . Чорними кружечками позначені результати теорії КЗ; білі кружечки позначають результати, отримані методом Монте Карло [47]. Температура приведена у безрозмірних одиницях:  $T^* = k_B T \epsilon \sigma_\pm / z q^2$ .

На основі рівнянь для ізотерм хімічних потенціалів (33) і (35), доповнених побудовою Максвелла, були розраховані криві співіснування і відповідні критичні параметри для  $z = 1$ ,  $z = 2$  і  $z = 3$  при різних значеннях параметра  $\lambda$ , який визначає асиметрію в розмірах іонів [53]. Результати, отримані для критичних температур, представлені на Рис. 2 і 3. Для порівняння на цих же рисунках даються результати, отримані методом Монте Карло. На Рис. 2 показано залежність критичної температури від параметра зарядової асиметрії  $z$  для

зарядово-асиметричної примітивної моделі з однаковими розмірами іонів ( $\lambda = 1$ ). Як видно з цього рисунка, хід кривої  $T_c^*(z)$ , отриманий з аналітичних розрахунків, якісно узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання. Слід відзначити, що застосування вище описаного методу для знаходження критичних параметрів РРМ дозволило отримати значення, що на даний час найкраще кількісно узгоджуються з результатами комп'ютерного експерименту (чорний квадрат на Рис. 2). На Рис. 3 показано залежність критичної температури від асиметрії в розмірах асиметричної примітивної моделі із  $z = 2$ .

Підсумовуючи, можна сказати, що вперше без використання додаткових припущень, зокрема, про існування в системі асоціатів, отримано залежність критичної температури від обох параметрів асиметрії  $z$  і  $\lambda$ , що якісно узгоджується з результатами комп'ютерного експерименту.

## 5. ВИСНОВКИ

Ця стаття є стислим оглядом низки робіт, присвячених побудові мікроскопічної теорії фазових переходів, що базується на методі КЗ. Спершу для загального випадку багатокомпонентної системи у великому канонічному ансамблі дається формулювання методу КЗ в термінах статистико-польової теорії. Далі, ми ілюструємо переваги запропонованої теорії на декількох прикладах. Зокрема, ми показуємо, що проблема визначення параметра порядку у сумішах та отримання мікроскопічного функціоналу Гінзбурга-Ландау-Вільсона знаходить своє послідовне вирішення в рамках даної теорії. Ми також демонструємо ефективність запропонованого підходу при дослідженні неуніверсальних критичних характеристик на прикладі двох типів бінарних сумішей: модельної симетричної суміші нейтральних частинок і примітивної моделі іонних плинів. У випадку симетричної суміші, використовуючи метод поетапного інтегрування статистичної суми, запропонований І.Р. Юхновським, вдалося розрахувати критичні температури газ-рідина і змішування-незмішування як функції мікроскопічних параметрів і отримати добре кількісне узгодження з результатами комп'ютерного експерименту. Для примітивної моделі іонного плинину із асиметрією в розмірах і зарядах було запропоновано метод розрахунку характеристик критичної точки газ-рідина, що дозволив врахувати флуктуаційні поправки вищих порядків. На цій основі без використання інших додаткових припущень вперше вдалося пояснити результати комп'ютерного експерименту про пониження критичної температури із ростом параметрів асиметрії.

Автор висловлює щире вдячність своєму вчителю Ігорю Рафаїловичу Юхновському і бажає йому міцного здоров'я, плідної праці і довгих літ життя.

## ЛІТЕРАТУРА

- [1] *Van der Waals J.D.* Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.–Leipzig: Barth. **1:** Single Component Systems, 1899; **2:** Binary Mixtures, 1900.



- [2] *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики.– Москва, ОНТИ, 1937.
- [3] *Griffiths R.B., Wheeler J.C.* Phys. Rev. A. 1970. **2A**. No. 3. 1047-1064.
- [4] *Saam W.F.* Phys. Rev. A. 1970. **2A**. No. 4. 1461-1466.
- [5] *Anisimov M.A.* Critical phenomena in liquids and liquid crystals.– London, Gordon and Breach, 1991.
- [6] *Caccamo C.* Phys. Rep. 1996. **274**. 1-105.
- [7] *Schöll-Paschinger E., Kahl G. J.* Chem. Phys. 2003. **118**. No. 16. 7414-7424.
- [8] *Schöll-Paschinger E., Levesque D., Weis J.-J.* J. Chem. Phys. 2005. **122**. 024507-7.
- [9] *Parola A., Reatto L.* Advances in Physics. 1995. **44**. No 3. 211-298.
- [10] *Bohm D., Gross E.P.* Phys. Rev. 1949. **75**. No. 12. 1851 - 1864.
- [11] *Зубарев Д.Н.* Докл. АН СССР. 1954. **95**. No. 4. 757-760.
- [12] *Юхновский И.Р.* Журн. эксп. и теор. физ. 1958. **34**. No. 2. 379-389.
- [13] *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем.– Киев, Наукова думка, 1980, 372 с.
- [14] *Юхновский И.Р.* Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. – Киев, Наукова думка, 1985.
- [15] *Юхновський І., Козловський М., Пиллюк І.* Мікроскопічна теорія фазових переходів у тривимірних системах. – Львів, Євросвіт, 2001.– 588 с.
- [16] *Юхновский И.Р., Гурский З.А.* Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. – Киев, Наук. думка, 1991, 288 с.
- [17] *Yukhnovskii I.R., Korynevskii N.A.* Phys. Stat. Sol.(b). 1991. **163**. 355-367.
- [18] *Юхновский И.Р., Рудаковский Ю.К., Головач Ю.В.* В сб.: Термодинамика необратимых процессов. – Москва, Наука, 1987, 49-55.
- [19] *Yukhnovskii I.R.* Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics. 1992. No. 2. 223-243.
- [20] *Пацаган О.В., Юхновский И.Р.* Теорет. и мат. физ. 1990. **83** No. 1. 72-82.
- [21] *Caillol J.-M., Patsahan O., Mryglod I.* Physica A. 2006. **368**. 326-344.
- [22] *Patsahan O., Mryglod I., Caillol J.-M.* J. Phys. Stud. 2007. **11**. No. 2. 133-141.

- [23] *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of simple liquids. – Academic Press, 1986, 541 p.
- [24] *Wegner F. J.* In: Phase transitions and critical phenomena, ed. by C. Domb, M. S. Green.– New York, Academic Press, 1976. **6**. 71.
- [25] *Patsahan O.V., Mryglod I.M.* J.Phys. A: Math. Gen. 2006. **39**. L583-L588.
- [26] *Patsahan O.V.* Physica A. 1999. **272**. 358-375.
- [27] *Patsahan O.V., Patsahan T.M.* J. Stat. Phys. 2001. **105**. Nos.1/2. 285-307.
- [28] *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V.* Pis'ma v ZhETF. 1994. **60**. 522-526.
- [29] *Patsahan O.V., Kozlovskii M.P.* Condens. Matter Phys. 2000. **3**. No. 3(23). 607-631.
- [30] *Patsahan O.V., Kozlovskii M.P., Melnyk R.S.* J.Phys.:Condens. Matter. 2000. **12**. 1595-1612.
- [31] *Wilding N.B., Schmid F., Nielaba P.* Phys. Rev. E. 1998. **58**. No. 2. 2201-2212.
- [32] *Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z.* Phys. Rev. E. 2001. **63**. No. 5. 051507-14.
- [33] *Reiner A., Kahl G.* J. Chem. Phys. 2002. **117**. No. 10. 4925-4935.
- [34] *Brilliantov N.V., Valleau J.P.* J. Chem. Phys. 1998. **108**. No. 3. 1123-1130.
- [35] *De Miguel E.* Phys. Rev. E. 1997. **55**. 1347-1354.
- [36] *De Miguel E., del Rio E. M., Telo da Gama M. M.* J. Chem. Phys. 1995. **103**. No. 14. 6188-6196.
- [37] *Recht J.R., Panagiotopoulos A.Z.* Mol. Phys. 1993. **80**. No. 4. 843-852.
- [38] *Schröer W.* In: Ionic Soft Matter: Modern Trends and Applications, eds. by D. Henderson, M.Holovko, A. Trokhymchuk (NATO ASI Series II) – Dordrecht, Springer, 2004, 143-180.
- [39] *Stell G.* J. Stat. Phys. 1995 **78** 197-238.
- [40] *Levin Y., Fisher M.E.* Physica A. 1996. **225**. 164-220.
- [41] *Пацаган О.В., Мриглод І.М.* Укр. фіз. журн./Огляди. 2010. **6**. No 1. 11-36.
- [42] *Kim Y.C., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z.* Phys. Rev. Lett. 2005. **95**. No 6. 195703.
- [43] *Camp P.J., Patey G.N.* J. Chem. Phys. 1999. **111**. No. 19. 9000-9008.

- [44] *Romero-Enrique J.M., Orkoulas G., Panagiotopoulos A.Z., Fisher M.E.* Phys. Rev. Lett. 2000. **85**. No 21. 4558-4561.
- [45] *Yan Q., de Pablo J.J.* Phys. Rev. Lett. 2001. **86**. No. 10. 2054-2057.
- [46] *Yan Q., de Pablo J.J.* Phys. Rev. Lett. 2002. **88**. No 9. 095504-4.
- [47] *Yan Q., de Pablo J.J.* J. Chem. Phys. 2002. **116**. No 7. 2967-2972.
- [48] *Panagiotopoulos A.Z., Fisher M.E.* Phys. Rev. Lett. 2002. **88**. No 4. 045701-4.
- [49] *Panagiotopoulos A.Z.* J.Chem.Phys. 2002. **116**. No 7. 3007-3011.
- [50] *Cheong D.W., Panagiotopoulos A.Z.* J. Chem. Phys. 2003. **119**. No 16. 8526-8536.
- [51] *González-Tovar E.* Mol. Phys. 1999. **97**. No 11. 1203-1206.
- [52] *Zuckerman D.M., Fisher M.E., Bekiranov S.* Phys. Rev. E. 2001. **64**. 011206-13.
- [53] *Patsahan O.V., Patsahan T.M.* Phys. Rev. E. 2010. **81**. 031110-10.
- [54] *Patsahan O.V., Mryglod I.M.* J. Phys.: Condens. Matter. 2004. **16**. L235-L241.
- [55] *Patsahan O.V., Mryglod I.M., Patsahan T.M.* J.Phys.: Condens. Matter. 2006. **18**. 10223-10235.
- [56] *Patsahan O.V.* Condens. Matter Phys. 2004. **7**. No. 1(37). 35-52.

**STATISTICAL THEORY OF PHASE TRANSITIONS  
IN TWO-COMPONENT FLUIDS:  
METHOD OF COLLECTIVE VARIABLES**

*Oksana PATSAHAN*

Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences  
of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine

We give an overview of a number of works devoted to the development of the microscopic theory of phase transitions in two-component fluids. The theory is based on the method of collective variables (CVs) developed by academician I.R. Yukhnovskii. The main emphasis is made on the problems in whose solution the CV method appears to be more effective than other theoretical approaches.