Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Н. В. Бриллиантов, А. Ю. Лоскутов, В. В. Малинин, Теоретико-полевой анализ критического поведения симметричной бинарной жидкости, *ТМФ*, 2002, том 130, номер 1, 145–158

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf296>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.89.197.203

26 апреля 2023 г., 14:48:18

ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ АНАЛИЗ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИММЕТРИЧНОЙ БИНАРНОЙ ЖИДКОСТИ

Разработан метод построения эффективного теоретико-полевого гамильтониана типа Ландау–Гинзбурга–Вильсона для внерешеточных моделей бинарных жидкостей. Для симметричной бинарной жидкости показано, что все коэффициенты эффективно-го гамильтониана выражаются через известные характеристики модельной жидкости твердых сфер – сжимаемость и ее производные по плотности. В качестве иллюстрации применения эффективного гамильтониана определена кривая критических точек расслоения в приближении среднего поля. Эта кривая хорошо согласуется с результатами численных экспериментов для симметричных бинарных жидкостей.

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная теория критических явлений, основанная на гипотезе универсальности и (технически) на методе ренормализационной группы (РГ), успешно применяется во многих областях физики – от магнитных систем и растворов до процесса самоизбегающих блужданий и перколяции [1], [2]. Изначально применение метода РГ к критическим явлениям разрабатывалось для магнитных систем (см., например, [3], [4]), и большая часть исследований была посвящена этим системам. Методом РГ исследовались также критические свойства жидкости, при этом был разработан ряд эффективных алгоритмов для вычисления термодинамических величин в области, где доминирующую роль играют критические флуктуации [5]–[9]. Такие подходы основаны на прямом применении рекурсивной схемы Каданова–Вильсона (см., например, [4]), что не позволяет проводить общий анализ критического поведения так же наглядно и просто, как методами, основанными на использовании гамильтониана системы в форме Ландау–Гинзбурга–Вильсона (ЛГВ). Последний имеет вид

$$H = \int d\mathbf{r} [a_2 \sigma^2 + B_4 \sigma^4 + B_6 \sigma^6 + \dots + b_2 (\nabla \sigma)^2],$$

*Московский государственный университет, Москва, Россия. E-mail: kolja@gran.phys.msu.su, loskutov@moldyn.phys.msu.su, vitmalin@mail.ru

где σ — намагниченность, или параметр порядка, или, как его еще называют, “критическое поле”, а коэффициенты $a_2, B_4, B_6, \dots$ и b_2 характеризуют соответственно зависимость гамильтониана (или свободной энергии [4]) от степени поля и его пространственного градиента. Гамильтониан такого вида называют также “теоретико-полевым” гамильтонианом. Зная такой эффективный гамильтониан системы, можно делать выводы о характере ее критического поведения, классе универсальности, определять область влияния и величину вклада критических флуктуаций в термодинамические функции, получать простые среднестатистические оценки для положения критической точки и т.д. Поэтому нахождение теоретико-полевого гамильтониана для системы, обладающей критическим поведением, является весьма важным.

Эффективные полевые гамильтонианы для жидкости выводились различными методами в целом ряде работ. Так, в [10] гамильтониан жидкости сводился к полемому гамильтониану путем огрубления пространственного масштаба. В [11] коэффициенты эффективного гамильтониана были найдены из сопоставления сжимаемости, корреляционной длины и критических амплитуд параметра порядка, вычисленных в рамках обобщенного среднесферического приближения, с теми же величинами, вычисленными с помощью гамильтониана ЛГВ. В работе [12] использовалось функциональное обобщение майеровского разложения. Притягивающие взаимодействия при этом рассматривались на уровне второго вириального коэффициента, а для отталкивающих взаимодействий использовался ряд различных аппроксимаций. В рамках указанных приближений в этой работе вычислены коэффициенты для эффективного ЛГВ-гамильтониана в случае однокомпонентной жидкости. С использованием аналогичного подхода, но несколько других приближений были вычислены коэффициенты для эффективного гамильтониана так называемой ограниченной примитивной модели электролитов [12]–[14].

В отличие от всех этих подходов, основанных на тех или иных приближениях, Хаббард и Скофилд [15] предложили точный метод построения эффективного полевого гамильтониана для “реальной”, вне-решеточной жидкости, основанного на интегральном преобразовании типа Хаббарда–Стратоновича. Несмотря на то что они не вычислили коэффициенты эффективного гамильтониана, они привели убедительные аргументы в пользу того, что критическое поведение жидкостей отвечает тому же классу универсальности, что и изинговские магнетики. В работах [16], [17] было предложено дальнейшее развитие метода Хаббарда–Скофилда и показано, что все коэффициенты эффективного гамильтониана ЛГВ для однокомпонентной жидкости могут быть выражены через известные характеристики модельной жидкости твердых сфер — сжимаемость и ее производные по плотности. В [18] указанным методом был получен ЛГВ-гамильтониан для кулоновских жидкостей; в частности, при помощи метода РГ было показано, что необычность критического поведения таких систем связана с отрицательным знаком коэффициента B_4 . При этом было установлено, что в таких системах решеточная и вне-решеточная модели дают различные типы критического поведения. Следует отметить, что метод Хаббарда–Скофилда значительно проще, чем метод коллективных переменных, который также является точным методом получения эффективного гамильтониана жидкости [19].

В отличие от однокомпонентных систем двухкомпонентные жидкости могут проявлять как обычное критическое поведение, отвечающее переходу жидкость–газ, так и критическое поведение, связанное с расслоением на две фазы, одна из которых обогащена компонентом А, а другая – компонентом В. В первом случае параметром порядка является разность плотностей (однородных по составу) жидкой и газообразной фаз, во втором – разность концентраций А- и В-компонентов в фазах. В первом случае кривая сосуществования жидкость–газ на плоскости температура–плотность оканчивается в единственной критической точке, во втором на указанной плоскости появляется целая линия критических точек расслоения, которую обычно называют λ -линией¹⁾. λ -Линия оканчивается в точке ее пересечения с кривой сосуществования жидкость–газ, которая называется конечной критической точкой (ККТ) (см. рис. 1). Критическое поведение систем, фазовая диаграмма которых имеет λ -линию и ККТ, активно исследуется в последние годы. Основными при этом являются вопросы о классе универсальности и характере критического поведения вдоль λ -линии и в ККТ [20]–[23]. Так, в работе [20] в рамках сферической модели был показан неклассический характер критического поведения системы вблизи ККТ. Аналогичное поведение на λ -линии было установлено теоретически в работах [21], [22] и численно методом Монте-Карло в [23]. Исследование фазового поведения симметричной бинарной жидкости (т.е. жидкости, состоящей из идентичных компонентов А и В, отличающихся только потенциалом взаимодействия между частицами разных сортов) проведено в работе [24] как численно, так и с помощью феноменологического разложения свободной энергии по параметру порядка. При этом изучалась зависимость фазовых диаграмм от параметра ϵ , равного отношению энергии взаимодействия между частицами одного сорта и энергии взаимодействия между частицами разных сортов. Качественный теоретико-полевой анализ критического поведения системы с гамильтонианом, зависящим от двух флуктуирующих полей (одно из которых регулярно в критической точке), был проведен в работе [25]. В этой работе использовалось преобразование Хаббарда–Стратоновича для спинового гамильтониана, отвечающего решеточному газу симметричной бинарной смеси. Было показано, что критическое поведение вблизи ККТ эквивалентно критическому поведению вдоль λ -линии. Применение метода коллективных переменных для изучения критической точки перехода жидкость–газ бинарной жидкости было проведено в [26].

В данной работе исследуется критическое поведение симметричной бинарной жидкости путем построения эффективного теоретико-полевого гамильтониана типа ЛГВ. Мы используем преобразование Хаббарда–Скофилда исходного гамильтониана жидкости [16], [17]. Это преобразование, в отличие от аналогичного преобразования Хаббарда–Стратоновича, не требует наличия обратного оператора для той части потенциала взаимодействия, которая отвечает взаимодействиям непроницаемых сердцевин частиц. Это, в частности, позволяет использовать внерешеточные модели. Сингуляр-

¹⁾ Для смесей помимо температуры и плотности необходимо еще ввести ось относительных концентраций. Тогда каждой температуре отвечает кривая сосуществования в координатах плотность–состав с соответствующей критической точкой. Это и приводит к появлению линии критических точек расслоения (λ -линии).

Рис. 1. Типичная структура фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, имеющих λ -линию (3) и ККТ (2), точка (1) – критическая точка перехода газ–жидкость. Область I соответствует газовой фазе, II – однородной смеси частиц сортов A и B, III – сосуществующие фазы, обогащенные одним (A) или другим (B) компонентом.

ная часть такого потенциала рассматривается отдельно и служит в качестве базисной для вычисления коэффициентов эффективного гамильтониана. В рамках такого подхода удастся построить эффективный теоретико-полевой гамильтониан с явными выражениями для коэффициентов при степенях поля любого порядка.

В качестве примера использования эффективного гамильтониана нами определена кривая критических точек расслоения (λ -линия), которая хорошо согласуется с результатами численных экспериментов [24].

2. ВЫВОД ЭФФЕКТИВНОГО ЛГВ-ГАМИЛЬТониАНА

Потенциал взаимодействия между частицами в бинарной смеси $U(r)^{ab}$ можно представить в виде суммы двух частей: $U(r)^{ab} = U_r(r)^{ab} + J(r)^{ab}$, где U_r^{ab} описывает чисто отталкивающие взаимодействия, а J^{ab} – притягивающие взаимодействия, $a = A, B$, $b = A, B$.

Развиваемый подход справедлив для любого потенциала взаимодействия, допускающего представление в виде суммы отталкивающей и притягивающей частей. Для простоты изложения, а также чтобы получить возможность сравнивать предсказания нашей теории с данными численных экспериментов [24], будем рассматривать потенциал взаимодействия типа прямоугольной ямы. Кроме того, мы рассматриваем симметричную бинарную смесь, для которой отталкивающие взаимодействия между частицами всех

сортов одинаковы:

$$U_r^{AA} = U_r^{BB} = U_r^{AB} = U_{\text{hs}}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d, \\ 0, & r \geq d, \end{cases}$$

где d – диаметр твердых сердцевин частиц, а притягивающая часть потенциала имеет вид

$$J^{AA} = J^{BB} = J(r) = \begin{cases} -J, & r \leq \lambda d, \\ 0, & r > \lambda d, \end{cases} \quad J^{AB} = \begin{cases} -\epsilon J, & r \leq \lambda d, \\ 0, & r > \lambda d. \end{cases}$$

Здесь λd – ширина прямоугольной ямы, J описывает притяжение между частицами (глубину потенциальной ямы) и мы ввели параметр $\epsilon = J^{AB}/J \leq 1$, определяющий относительную силу взаимодействия между частицами одного сорта и разных сортов. Рассмотрим гамильтониан описанной системы (опустив его идеальную часть):

$$H = H_{\text{hs}} - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\mathbf{k}} J_{\mathbf{k}}^{ab} n_{\mathbf{k}}^a n_{-\mathbf{k}}^b + \frac{1}{2} N_A J(0) + \frac{1}{2} N_B J(0). \quad (1)$$

Здесь H_{hs} характеризует отталкивающее взаимодействие твердых сердцевин частиц, а все остальные члены в правой части (1) соответствуют притягивающей части гамильтониана H_a , представленного через коллективные переменные

$$n_{\mathbf{k}}^{a,b} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^{N_{a,b}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j^{a,b}}, \quad (2)$$

где $\mathbf{r}_j$ – координаты j -й частицы (N_a и N_b – количество частиц каждого сорта, $a = A, B$, $b = A, B$), V – объем системы, $J_{\mathbf{k}} = \int J(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$. Суммирование в (1) производится по волновым векторам $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ с $k_i = 2\pi l_i/L$ ($i = x, y, z$), где l_i – целые числа, $L^3 = V$. Введем новые переменные

$$q_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}^a - n_{\mathbf{k}}^b \quad \text{и} \quad s_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}^a + n_{\mathbf{k}}^b, \quad (3)$$

в которых притягивающая часть гамильтониана имеет вид²⁾

$$H_a = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{J_{\mathbf{k}}}{2} (1 - \epsilon) q_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} + \frac{J_{\mathbf{k}}}{2} (1 + \epsilon) s_{\mathbf{k}} s_{-\mathbf{k}} \right\} + \frac{1}{2} N_A J(0) + \frac{1}{2} N_B J(0). \quad (4)$$

Тогда можно записать конфигурационный интеграл рассматриваемой системы [15], [16]:

$$Q = \left\langle \exp \left\{ \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{J_{\mathbf{k}}}{2} [(1 - \epsilon) q_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} + (1 + \epsilon) s_{\mathbf{k}} s_{-\mathbf{k}}] \right\} \right\rangle_{\text{r}} Q_{\text{r}} e^{-\frac{\beta J(0)(N_A + N_B)}{2}}, \quad (5)$$

²⁾ В общем случае симметричной бинарной системы с притягивающим потенциалом произвольного вида (т.е. когда нельзя записать $J^{AB} = \epsilon J^{AA}$, $\epsilon \leq 1$) в соотношении (4) следует заменить величины $J_{\mathbf{k}}(1 \pm \epsilon)$ на $J_{\mathbf{k}}^{AA} \pm J_{\mathbf{k}}^{AB}$.

где $\beta = 1/k_B T$ (k_B – константа Больцмана, T – температура), Q_r – конфигурационный интеграл базисной системы твердых сфер и $\langle (\dots) \rangle_r = Q_r^{-1} \int d\mathbf{r}^N (\dots)$ обозначает усреднение по базисной системе. Надо отметить, что конфигурационный интеграл Q_r является регулярной функцией в интересующей нас области фазового пространства, так как базисная система твердых сфер не имеет критических точек расслоения, поэтому только первый член в (5) определяет критическое поведение системы. В соответствии со схемой Хаббарда–Скофилда [15], т.е. используя тождество

$$e^{\frac{1}{2}a^2x^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{y^2}{2a^2} + xy} dy,$$

преобразуем конфигурационный интеграл Q к виду [16]

$$Q \sim \int \prod_{\mathbf{k}} d\sigma_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{p}} d\gamma_{\mathbf{p}} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}}}{(1-\epsilon)J_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{p}} \frac{\gamma_{\mathbf{p}} \gamma_{-\mathbf{p}}}{(1+\epsilon)J_{\mathbf{p}}} \right\} \times \\ \times \left\langle \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{p}} \gamma_{\mathbf{p}} s_{-\mathbf{p}} \right\} \right\rangle_r, \quad (6)$$

где мы опустили регулярный в критической точке множитель, который не повлияет на дальнейший анализ. Интегрирование в (6) производится при условии $\sigma_{-\mathbf{k}} = \sigma_{\mathbf{k}}^*$, $\gamma_{-\mathbf{p}} = \gamma_{\mathbf{p}}^*$ ($\sigma_{\mathbf{k}}^*$ и $\gamma_{\mathbf{p}}^*$ – величины, комплексно-сопряженные $\sigma_{\mathbf{k}}$ и $\gamma_{\mathbf{p}}$, соответственно).

Предположим, что критическая точка для перехода газ–жидкость расположена достаточно далеко от кривой критических точек расслоения (см. рис. 1). В этом случае очевидно, что только поле $\sigma_{\mathbf{k}}$, сопряженное переменной $q_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}^a - n_{\mathbf{k}}^b$, является критическим, тогда как поле $\gamma_{\mathbf{p}}$, сопряженное переменной $s_{\mathbf{p}} = n_{\mathbf{p}}^a + n_{\mathbf{p}}^b$, – регулярным³⁾. Поэтому, применяя кумулянтное разложение для $\langle \exp \{ \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{p}} \gamma_{\mathbf{p}} s_{-\mathbf{p}} \} \rangle_r$ [28], оставляем в полученном выражении (6) члены до четвертой степени по полевой переменной σ (так как в окрестности λ -линии коэффициент при σ^2 обращается в нуль) и до второй степени по γ (так как коэффициент при второй степени по γ всегда отличен от нуля в исследуемой области). В результате приходим к соотношению

$$Q \sim \int \prod_{\mathbf{k}} d\sigma_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{p}} d\gamma_{\mathbf{p}} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}}}{(1-\epsilon)J_{\mathbf{k}}} + \sum_{\mathbf{p}} \frac{F(\mathbf{p})}{\sqrt{V}} \gamma_{\mathbf{p}} + \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^4 \frac{1}{V^{\frac{n}{2}-1}} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} u_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_n} + \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} \frac{G(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{V} \gamma_{\mathbf{p}_1} \gamma_{\mathbf{p}_2} \right\} \quad (7)$$

³⁾ В [27] показано, что параметр порядка и сопряженное ему поле в соответствующем интегральном преобразовании имеют одинаковое критическое поведение.

со следующими выражениями для коэффициентов F и G :

$$\begin{aligned}
 \frac{F(\mathbf{p})}{V} &= v_1(\mathbf{p}) + 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{w_{11}(\mathbf{k}, \mathbf{p})}{\sqrt{V}} \sigma_{\mathbf{k}} + 3 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{w_{21}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{p})}{V} \sigma_{\mathbf{k}_1} \sigma_{\mathbf{k}_2} + \\
 &+ 4 \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3} \frac{w_{31}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3, \mathbf{p})}{V^{\frac{3}{2}}} \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_3} + \\
 &+ 5 \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \frac{w_{41}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4, \mathbf{p})}{V^2} \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_4}, \\
 \frac{G(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{V} &= -\frac{1}{\beta(1+\epsilon)J_{\mathbf{p}}} + v_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + 3 \sum_{\mathbf{k}} \frac{w_{12}(\mathbf{k}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{\sqrt{V}} \sigma_{\mathbf{k}} + \\
 &+ 6 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{w_{22}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{V} \sigma_{\mathbf{k}_1} \sigma_{\mathbf{k}_2} + \\
 &+ 10 \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3} \frac{w_{32}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{V^{\frac{3}{2}}} \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_3} + \\
 &+ 15 \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \frac{w_{42}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{V^2} \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_4},
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 u_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) &= \frac{V^{\frac{n}{2}-1}}{n!} \langle q_{\mathbf{k}_1}, \dots, q_{\mathbf{k}_n} \rangle_{c,r}, \\
 v_m(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_m) &= \frac{V^{\frac{m}{2}-1}}{m!} \langle s_{\mathbf{k}_1}, \dots, s_{\mathbf{p}_m} \rangle_{c,r}, \\
 w_{nm}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_m) &= \frac{V^{\frac{n+m}{2}-1}}{(n+m)!} \langle q_{\mathbf{k}_1}, \dots, q_{\mathbf{k}_n}, s_{\mathbf{p}_1}, \dots, s_{\mathbf{p}_m} \rangle_{c,r}.
 \end{aligned}$$

Здесь $\langle \dots \rangle_{c,r}$ обозначает кумулянтное среднее, вычисленное для базисной системы. Используя определения равновесных корреляционных функций жидкости [29] и кумулянтных средних [28], можно явно выразить коэффициенты при степенях σ и γ в (7) через фурье-образы корреляционных функций базисной системы твердых сфер $h_1, h_2, \dots, h_n$, определяемых следующим образом:

$$\begin{aligned}
 h_1(\mathbf{r}) &\equiv \delta(\mathbf{r}), \quad h_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1, \\
 h_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &\equiv g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - g_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + 2, \quad \dots,
 \end{aligned} \tag{8}$$

где $g_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l)$ — l -частичные равновесные корреляционные функции базисной системы. В качестве простейшего примера рассмотрим основные этапы вычисления функции $w_{11}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$. Из определения кумулянтных средних [28]

$$w_{11}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2!} \langle q_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{p}} \rangle_{c,r} = \frac{1}{2!} (\langle q_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{p}} \rangle_r - \langle q_{\mathbf{k}} \rangle_r \langle s_{\mathbf{p}} \rangle_r) \tag{9}$$

получаем, используя выражения (2), (3) для переменных $q_{\mathbf{k}}$ и $s_{\mathbf{p}}$:

$$\begin{aligned} \langle q_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{p}} \rangle_{c,r} = & \langle n_{\mathbf{k}}^a n_{\mathbf{p}}^a \rangle_r - \langle n_{\mathbf{k}}^a \rangle_r \langle n_{\mathbf{p}}^a \rangle_r + \langle n_{\mathbf{k}}^a n_{\mathbf{p}}^b \rangle_r - \langle n_{\mathbf{k}}^a \rangle_r \langle n_{\mathbf{p}}^b \rangle_r - \\ & - \langle n_{\mathbf{k}}^b n_{\mathbf{p}}^a \rangle_r + \langle n_{\mathbf{k}}^b \rangle_r \langle n_{\mathbf{p}}^a \rangle_r - \langle n_{\mathbf{k}}^b n_{\mathbf{p}}^b \rangle_r + \langle n_{\mathbf{k}}^b \rangle_r \langle n_{\mathbf{p}}^b \rangle_r. \end{aligned} \quad (10)$$

Из определения симметричной бинарной жидкости следует, что при вычислении средних вида $\langle n_{\mathbf{k}_1}^\alpha, n_{\mathbf{k}_2}^\beta, \dots, n_{\mathbf{k}_n}^\gamma \rangle$, где $\alpha, \beta, \dots, \gamma = A, B$, усреднение производится по гамильтониану базисной системы твердых сфер диаметра d (одной и той же для частиц сортов А и В). Учитывая представление (2) и определение равновесных корреляционных функций [29], получаем, например, для фурье-образа

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k}}^a n_{\mathbf{p}}^a \rangle_r - \langle n_{\mathbf{k}}^a \rangle_r \langle n_{\mathbf{p}}^a \rangle_r = & \frac{\rho_a}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1 - i\mathbf{p}\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \frac{\rho_a^2}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1 - i\mathbf{p}\mathbf{r}_2} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ & - \frac{\rho_a^2}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \int e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2 = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{p},0} \{ \rho_a^2 \tilde{h}_2(\mathbf{k}) + \rho_a \}, \end{aligned}$$

где $\rho_a = N_A/V$ и $\rho_b = N_B/V$ — соответственно плотности частиц сортов А и В, $\tilde{h}_i$ обозначает фурье-образ функции h_i и было использовано соотношение для символа Кронекера дискретного аргумента $\delta_{\mathbf{k},0}V = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$. Проведя сходные вычисления для остальных членов в (10), приходим к окончательному выражению для функции $w_{11}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ (9):

$$w_{11}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \frac{\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{p},0}}{2!} \{ \tilde{h}_2(\mathbf{k}) (\rho_a + \rho_b) (\rho_a - \rho_b) + (\rho_a - \rho_b) \}.$$

Аналогично можно вычислить коэффициенты в (7) до любого порядка, например:

$$\begin{aligned} u_1 &= \delta_{\mathbf{k}_1,0} \{ \rho_a - \rho_b \}, \\ u_2 &= \frac{\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2,0}}{2!} \{ \tilde{h}_2(\mathbf{k}_1) (\rho_a - \rho_b)^2 + (\rho_a + \rho_b) \}, \\ u_3 &= \frac{\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3,0}}{3!} \{ \tilde{h}_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) (\rho_a - \rho_b)^3 + (\rho_a - \rho_b) + \\ & + [\tilde{h}_2(\mathbf{k}_1) + \tilde{h}_2(\mathbf{k}_2) + \tilde{h}_2(\mathbf{k}_3)] (\rho_a^2 - \rho_b^2) \}, \\ w_{21} &= \frac{\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{p}_1,0}}{3!} \{ \tilde{h}_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) (\rho_a - \rho_b)^2 (\rho_a + \rho_b) + (\rho_a + \rho_b) + \\ & + [\tilde{h}_2(\mathbf{k}_1) + \tilde{h}_2(\mathbf{k}_2)] (\rho_a - \rho_b)^2 + \tilde{h}_2(\mathbf{p}_1) (\rho_a + \rho_b)^2 \} \end{aligned}$$

и т.д. Из структуры коэффициентов следует, что все коэффициенты при нечетных степенях полевой переменной σ в случае симметричной системы (когда среднее число частиц сорта А равно среднему числу частиц сорта В, т.е. $\rho_a = \rho_b$) тождественно равны нулю.

Проводя в (7) интегрирование по набору переменных $\{\gamma_{\mathbf{p}}\}$, приходим к следующему соотношению для конфигурационного интеграла системы:

$$\begin{aligned} Q \sim & \int \prod_{\mathbf{k}} d\sigma_{\mathbf{k}} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}}}{(1-\epsilon)J_{\mathbf{k}}} + \right. \\ & + \sum_{n=1}^4 \frac{1}{V^{\frac{n}{2}-1}} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} u_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_n} \left. \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ - \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} \frac{1}{4} F(\mathbf{p}_1) G^{-1}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) F(\mathbf{p}_2) - \ln[\det G(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $G^{-1}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ – матрица, обратная матрице $G(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Предполагая, что критическая точка перехода жидкость–газ находится далеко от λ -линии, мы можем пренебречь флуктуациями полной плотности жидкости $\rho = \rho_a + \rho_b$ и удержать в формуле (11) только члены, отвечающие $\mathbf{p}_1 = 0$ и $\mathbf{p}_2 = 0$. Разложим теперь функции $F(0)$ и $G(0, 0)$ в (11) до членов четвертого порядка по полевой переменной $\sigma_{\mathbf{k}}$, что отвечает обычному представлению ЛГВ для анализа критического поведения систем в трехмерном пространстве. Собирая затем члены при одинаковых степенях $\sigma_{\mathbf{k}}$, получим

$$Q \sim \int \prod_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}} e^{-H}$$

с эффективным гамильтонианом H , определяемым соотношением

$$H = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} B'_2 \sigma_{\mathbf{k}_1} \sigma_{\mathbf{k}_2} + \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \frac{B'_4}{V} \sigma_{\mathbf{k}_1} \dots \sigma_{\mathbf{k}_4} + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{D'_4}{V} \sigma_{\mathbf{k}_1} \sigma_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \sigma_{\mathbf{k}_3} \sigma_{\mathbf{k}_4} \quad (12)$$

(выражения для коэффициентов эффективного гамильтониана см. ниже).

Нас интересует поведение системы вблизи кривой критических точек расслоения (λ -линии), т.е. в области, где основную роль играют крупномасштабные флуктуации разности плотностей, что соответствует флуктуациям с малыми волновыми векторами. Поэтому рассмотрим разложение коэффициентов гамильтониана при малых k . Заметим, что в гамильтониане ЛГВ, записанном через фурье-образы полевых переменных, нет членов со степенью k выше чем k^2 (что эквивалентно отсутствию в ЛГВ-гамильтониане градиентных членов выше второго порядка [4]). Более того, единственный член порядка k^2 пропорционален $k^2 \sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}}$. Таким образом, в разложении коэффициентов эффективного гамильтониана (12) при $n > 2$ следует удержать только члены нулевого порядка, а коэффициент B'_2 представим в виде $B'_2 = a'_2 + b'_2 k^2$.

Используем разложение для корреляционных функций $\tilde{h}_l(k) = \tilde{h}_l(0) - k^2 \tilde{h}_l''(0)$ при малых k (где $\tilde{h}_l(0) = \tilde{h}_l(0, \dots, 0)$). Значение функции $\tilde{h}_2(0)$ можно представить через изотермическую сжимаемость базисной системы твердых сфер $\chi_T = \rho^{-1}(\partial \rho / \partial P_T)_\beta$ как $1 + \rho \tilde{h}_2(0) = \rho k_B T \chi_T \equiv z_0$, где z_0 – приведенная сжимаемость, P_T и $\rho = \rho_a + \rho_b$ – соответственно давление и плотность базисной системы. Используя известные соотношения между корреляционными функциями различного порядка [29]

$$\chi \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^l g_l = \beta \rho^l \left[l g_l + \rho \int d\mathbf{r}_{l+1} (g_{l+1} - g_l) \right],$$

получаем соотношение для нулевых моментов функций $\tilde{h}_l(0)$ [16]:

$$\chi \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^l \tilde{h}_l(0) = \beta \rho^l [l \tilde{h}_l(0) + \rho \tilde{h}_{l+1}(0)]. \quad (13)$$

Применяя уравнение (13) рекурсивно само к себе, можно получить выражение для каждой функции $\tilde{h}_l(0)$ через приведенную сжимаемость z_0 и ее производные по плотности, например

$$\begin{aligned} \tilde{h}_2(0) &= \rho^{-1}(z_0 - 1), \\ \tilde{h}_3(0) &= \rho^{-2}(z_0^2 - 3z_0 + 2 + z_0 z_1), \\ \tilde{h}_4(0) &= \rho^{-3}(z_0^3 - 6z_0^2 + 11z_0 - 6 + 4z_0^2 z_1 - 6z_0 z_1 + z_0 z_1^2 + z_0^2 z_2), \end{aligned}$$

где $z_1 = \rho \partial z_0 / \partial \rho$, $z_2 = \rho^2 \partial^2 z_0 / \partial \rho^2$. Итак, мы приходим к выводу, что все коэффициенты эффективного гамильтониана (12) также могут быть выражены через изотермическую сжимаемость базисной системы χ_T и ее производные по плотности. Используя для системы твердых сфер весьма точное уравнение состояния Карнахана–Старлинга [30]:

$$\frac{\beta F_{\text{ex,hs}}}{N} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2},$$

где $\eta = (\pi/6)\rho d^3$ – коэффициент упаковки, двукратным дифференцированием по плотности получаем равенство

$$z_0 = (1 - \eta)^4 (1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4)^{-1}.$$

Выразим теперь эффективный гамильтониан через поле, зависящее от пространственной координаты. Для этого необходимо трансформировать переменные $\sigma_{\mathbf{k}}$ в полевые переменные $\sigma(\mathbf{r})$. При таком преобразовании интегрирование по набору переменных $\{\sigma_{\mathbf{k}}\}$ заменится на интегрирование по полю $\sigma(\mathbf{r})$, а член, пропорциональный $k^2 \sigma_{\mathbf{k}} \sigma_{-\mathbf{k}}$, обратится в слагаемое, пропорциональное $[\nabla \sigma(\mathbf{r})]^2$. Введем новые переменные $a'_2 = \rho_c a_2$, $b'_2 = \rho_c^{1/3} b_2$, $B'_4 = \rho_c B_4$ и $D'_4 = \rho_c D_4$ (где ρ_c – критическая плотность в ККТ) и используем $\rho_c^{-1/3}$ в качестве масштабного множителя длины. Выполняя все необходимые преобразования, приходим к окончательному выражению для эффективного ЛГВ-гамильтониана симметричной бинарной жидкости в окрестности λ -линии:

$$H = \int d\mathbf{r} [a_2 \sigma^2 + B_4 \sigma^4 + D_4 \sigma^2 \langle \sigma^2 \rangle + b_2 (\nabla \sigma)^2],$$

где $\langle \sigma^2 \rangle = V^{-1} \int \sigma^2(x) d\mathbf{x}$, а коэффициенты a_2 , b_2 , B_4 , D_4 имеют вид

$$\begin{aligned} a_2 \rho_c &= \frac{3\rho w_{21}(0)}{2G_0} + \frac{1}{(1 - \epsilon)\beta J_0} - \frac{3\rho^2 w_{22}(0)}{2G_0^2} - u_2(0), \\ b_2 \rho_c^{1/3} &= \frac{3\rho^2}{2G_0^2} w_{22}''(0) - \frac{3\rho}{2G_0} w_{21}''(0) + \frac{J_0''}{(1 - \epsilon)\beta J_0^2}, \\ B_4 \rho_c &= \frac{5\rho w_{41}(0)}{2G_0} - \frac{15\rho^2 w_{42}(0)}{4G_0^2} - u_4(0), \\ D_4 \rho_c &= \frac{9}{4G_0} \left[w_{21}(0) - \frac{2\rho}{G_0} w_{22}(0) \right]^2. \end{aligned} \tag{14}$$

Здесь

$$\begin{aligned} G_0 &= -\frac{1}{\beta(1 + \epsilon)J_0} + v_2(0), \\ v_2(0) &= \frac{\rho}{2!} (\rho h_2(0) + 1), \\ u_2(0) &= \frac{\rho}{2!}, \\ u_4(0) &= \frac{\rho}{4!} (3\rho \tilde{h}_2(0) + 1), \\ w_{41}(0) &= \frac{\rho}{5!} (3\rho^2 \tilde{h}_3(0) + 7\rho \tilde{h}_2(0) + 1), \\ w_{42}(0) &= \frac{\rho}{6!} (3\rho^3 \tilde{h}_4(0) + 16\rho^2 \tilde{h}_3(0) + 15\rho \tilde{h}_2(0) + 1) \end{aligned} \tag{15}$$

и при вычислении b_2 мы использовали представление $v_2 = v_2(0) - k^2 v_2''(0)$, $w_{nm} = w_{nm}(0) - k^2 w_{nm}''(0)$ и $J_k = J_0 - k^2 J_0''$. Нулевой и второй моменты притягивающей части потенциала взаимодействия определяются из соотношений

$$\begin{aligned}\beta J_0 &= \int J(r) d\mathbf{r} = \frac{4\pi d^3 \lambda^3}{3T^*}, \\ \beta J_0'' &= \frac{1}{6} \int r^2 J(r) d\mathbf{r} = \frac{\lambda^2 d^2}{10} \beta J_0\end{aligned}\quad (16)$$

с эффективной температурой $T^* = k_B T / J$.

Нулевой и второй моменты функций w_{21} и w_{22} могут быть выражены через нулевые и вторые моменты корреляционных функций $\tilde{h}_l(0)$:

$$\begin{aligned}w_{21}(0) &= \frac{\rho}{3!} (\rho \tilde{h}_2(0) + 1), \\ w_{21}''(0) &= \frac{\rho^2}{3!} \tilde{h}_2''(0), \\ w_{22}(0) &= \frac{\rho}{4!} (\rho^2 \tilde{h}_3(0) + 3\rho \tilde{h}_2(0) + 1), \\ w_{22}''(0) &= \frac{\rho}{4!} (\rho^2 \tilde{h}_3''(0) + 3\rho \tilde{h}_2''(0)).\end{aligned}$$

Функция $\tilde{h}_2(\mathbf{k})$ представима через фурье-образ прямой корреляционной функции $c_2(\mathbf{k})$ базисной системы: $\tilde{h}_2(\mathbf{k}) = \tilde{c}_2(\mathbf{k}) / (1 - \rho \tilde{c}_2(\mathbf{k}))$. Разлагая $\tilde{c}_2(\mathbf{k})$ в ряд $\tilde{c}_2(\mathbf{k}) = \tilde{c}_2(0) - \tilde{c}_2''(0)k^2 + \dots$, получаем

$$\tilde{h}_2(\mathbf{k}) = \tilde{h}_2(0) - k^2 \tilde{c}_2''(0) (1 + \rho \tilde{h}_2(0))^2,$$

откуда следует соотношение $\tilde{h}_2''(0) = \tilde{c}_2''(0) (1 + \rho \tilde{h}_2(0))^2$. Для вычисления $c_2''(0)$ используем аналитическое решение Вертхейма–Тьеля уравнения Перкуса–Йефика для прямой корреляционной функции системы твердых сфер⁴⁾. Тогда для $\tilde{c}_2''(0)$ получим

$$\tilde{c}_2''(0) = \frac{1}{6} \int r^2 c_2(r) d\mathbf{r} = -\frac{\pi d^5}{120} (16 - 11\eta + 4\eta^2) (1 - \eta)^{-4}.$$

В отличие от $\tilde{h}_2''(0)$ величина $\tilde{h}_3''(0)$ не может быть выражена через сжимаемость базисной системы. Для $\tilde{h}_3''(0)$ имеем выражение

$$\tilde{h}_3''(0)k^2 = \int h_3(r_1, r_2, r_{12}) \left[\frac{(\mathbf{kr}_1)^2}{2} + \frac{(\mathbf{kr}_2)^2}{2} - (\mathbf{kr}_1)(\mathbf{kr}_2) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (17)$$

где $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Из выражения (17) следует, что для вычисления $\tilde{h}_3''(0)$ требуется второй (а не нулевой) момент трехчастичной корреляционной функции. Согласно (8)

⁴⁾ Согласно [31], [32] прямая корреляционная функция системы твердых сфер имеет вид $c_2(r^*) = 0$ при $r^* \geq 1$ и $c_2(r^*) = (1 - \eta)^{-4} \{ -(1 + 2\eta)^2 + 6\eta(1 + \eta/2)^2 r^* - \eta(1 + 2\eta)^2 r^{*3}/2 \}$ при $r^* < 1$, где $r^* = r/d$ (d – диаметр твердых сфер).

Рис. 2. Сравнение данных для λ -линии, полученных теоретически (сплошная линия), с результатами численных экспериментов методом Монте-Карло (штриховые линии). Значения параметров $\epsilon = 0.72$, $\lambda = 1.5$.

$h_3(r_1, r_2, r_{12})$ выражается через трехчастичную функцию $g_3(r_1, r_2, r_{12})$, аналитическое выражение для которой неизвестно. При расчетах можно, однако, использовать те или иные приближения, например суперпозиционное:

$$g_3(r_1, r_2, r_{12}) = g_2(r_1)g_2(r_2)g_2(r_{12}). \quad (18)$$

Численные расчеты коэффициента b_2 с использованием приближения (18) показали, что он положителен в интересующей нас области при любых значениях параметров системы.

Итак, мы построили эффективный гамильтониан ЛГВ для симметричной бинарной жидкости. Проводя аналогичные рассуждения, можно получить аналитические выражения для коэффициентов любого порядка по полевой переменной. Заметим, что полученный гамильтониан имеет два различных члена, отвечающих четвертой степени полевой переменной, пропорциональных σ^4 и $\sigma^2 \langle \sigma^2 \rangle$, соответственно.

В качестве примера применения эффективного теоретико-полевого гамильтониана рассмотрим среднеполовое условие для критической точки, согласно которому коэффициент при второй степени по полю должен обращаться в нуль при приближении температуры к критической, т.е. $a_2 = 0$. Перепишем соотношение (14) для a_2 в виде

$$\frac{3\rho}{2G_0} \left[w_{21}(0) - \frac{\rho}{G_0} w_{22}(0) \right] = \rho - \frac{1}{(1-\epsilon)\beta J_0}. \quad (19)$$

Это выражение отвечает реальному среднеполевому условию, при котором поле предполагается постоянным во всем объеме, т.е. $\sigma(x) = \sigma_0$ и $\langle \sigma^2 \rangle = \sigma_0^2$. При этом гамильтониан (или плотность свободной энергии [4]) имеет вид $H = a_2 \sigma_0^2 + (B_4 + D_4) \sigma_0^4$. Можно также использовать более сложное самосогласованное условие на критическую точку, которое учитывает флуктуацию поля в гауссовом приближении, $a_2 + D_4 \langle \sigma^2 \rangle_c = 0$ ($\langle \sigma^2 \rangle_c$ вычисляется в критической точке). Последнее, однако, не является таким простым и удобным, как (19). Используя соотношения (19), (15) и (16), мы нашли зависимость критической плотности от критической температуры на критической кривой расслоения, т.е. λ -линию, для случая, когда взаимодействие между частицами описывается потенциалом прямоугольной формы. Результат представлен на рис. 2, где также показана λ -линия, найденная численно методом Монте-Карло при параметрах $\epsilon = 0.72$, $\lambda = 1.5$ [24]. Видно, что полученное среднеполевое соотношение (19) хорошо согласуется с численным экспериментом. Оказалось, что коэффициент B_4 может принимать вдоль λ -линии как положительные, так и отрицательные значения. При этом коэффициент B_6 всегда положителен (мы не приводим аналитическое выражение для коэффициента B_6 в силу его громоздкости).

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен метод построения эффективного теоретико-полевого гамильтониана типа ЛГВ для внерешеточных моделей бинарных жидкостей. Метод основан на использовании интегрального преобразования переменных типа Хаббарда–Стратоновича, но в отличие от последнего не требует существования обратного оператора для сингулярной части потенциала, описывающего взаимодействие непроницаемых сердцевин. Это дает возможность проводить рассмотрение внерешеточных моделей жидкости с конкретным видом потенциала взаимодействия твердых сердцевин.

Для симметричной бинарной жидкости показано, что все коэффициенты эффективного гамильтониана могут быть выражены через сжимаемость и ее производные по плотности “опорной” системы, обладающей только отталкивающими взаимодействиями. В случае, когда отталкивающие взаимодействия моделируются взаимодействиями твердых сфер, для производных сжимаемости по плотности существуют весьма точные аналитические выражения. Вычисления были проведены для симметричной бинарной смеси с потенциалом взаимодействия типа прямоугольной ямы, для которой были найдены первые несколько коэффициентов эффективного гамильтониана ЛГВ. В приближении среднего поля мы нашли кривую критических точек расслоения (λ -линию), которая хорошо согласуется с результатами численных экспериментов, проведенных методом Монте-Карло.

Благодарности. Работа частично поддержана грантом INTAS-OPEN № 97-1094.

Список литературы

- [1] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
- [2] N. Goldenfeld. Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group. New York: Addison-Wesley, 1992.

- [3] *Y. M. Ivanchenko, A. A. Lisyansky.* Physics of Critical Fluctuations. New York: Springer, 1995.
- [4] *И. Ма.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
- [5] *J. A. White, S. Zhang.* J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 2012.
- [6] *J. A. White, S. Zhang.* J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 5. P. 1922.
- [7] *L. Reatto, A. Parola.* J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 47. P. 9221.
- [8] *M. Tau, A. Parola, D. Pini, L. Reatto.* Phys. Rev. E. 1995. V. 52. № 3. P. 2644.
- [9] *A. Parola, L. Reatto.* Adv. in Phys. 1995. V. 44. № 3. P. 211.
- [10] *C. Vause, J. Sak.* Phys. Rev. A. 1980. V. 21. № 6. P. 2099.
- [11] *R. J. Leote de Carvalho, R. Evans.* J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. L575.
- [12] *M. E. Fisher, B. P. Lee.* Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 17. P. 3561.
- [13] *Y. Levin, M. E. Fisher.* Physica A. 1996. V. 225. № 2. P. 164.
- [14] *M. E. Fisher.* J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 47. P. 9103.
- [15] *J. Hubbard, P. Schofield.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. № 3. P. 245.
- [16] *N. V. Brilliantov.* Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 2628.
- [17] *N. V. Brilliantov, J. Valleau.* J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 3. P. 1123.
- [18] *N. V. Brilliantov, C. Bagnuls, C. Bervillier.* Phys. Lett. A. 1998. V. 245. P. 274.
- [19] *I. R. Yukhnovskii.* Phase Transitions of the Second Order. Singapore: World Scientific, 1987.
- [20] *M. C. Barbosa.* Physica A. 1991. V. 177. P. 153.
- [21] *M. E. Fisher, M. C. Barbosa.* Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 13. P. 11177.
- [22] *Y. C. Kim, M. E. Fisher, M. C. Barbosa.* The isothermal binodal curves near a critical end-point. cond-mat/0102195.
- [23] *N. B. Wilding.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 8. P. 1488.
- [24] *N. B. Wilding, F. Schmid, P. Nielaba.* Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 1. P. 2201.
- [25] *H. W. Diehl.* Physica A. 2000. V. 281. P. 268.
- [26] *I. R. Yukhnovskii, O. V. Patsahan.* J. Stat. Phys. 1995. V. 81. P. 647; *O. V. Patsahan, M. P. Kozlovskii, R. S. Melnyk.* Ab initio study of the vapour-liquid critical point of a symmetrical binary fluid mixture. cond-mat/9907195.
- [27] *J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman.* The Theory of Critical Phenomena. Oxford: Clarendon, 1993.
- [28] *R. Kubo.* J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. № 7. P. 1100.
- [29] *C. G. Gray, K. E. Gubbins.* Theory of Molecular Fluids. Oxford: Clarendon, 1984.
- [30] *N. F. Carnahan, K. E. Starling.* J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 2. P. 635.
- [31] *M. S. Wertheim.* Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. № 8. P. 321.
- [32] *E. Thiele.* J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 474.

Поступила в редакцию 22.III.2001 г.