Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Мартынов, Степенная и экспоненциальная асимптотика корреляционных функций, *ТМФ*, 2008, том 156, номер 3, 454–464

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6259>

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: 18.209.158.208

26 апреля 2023 г., 07:11:21

© 2008 г.

Г. А. Мартынов*

СТЕПЕННАЯ И ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ АСИМПТОТИКА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

С помощью уравнения Орнштейна–Цернике получены два асимптотических уравнения, одно из которых описывает экспоненциальную, другое – степенную асимптотику общей корреляционной функции $h(r)$. Показано, что экспоненциальная асимптотика справедлива только на ограниченном отрезке расстояний $l < r < L$. При $r > L$ всегда реализуется степенная асимптотика, воспроизводящая вид потенциала взаимодействия. При этом в разреженных газах с уменьшением плотности $L \rightarrow l$, экспоненциальная асимптотика исчезает и остается только степенная асимптотика. Наоборот, с приближением к критической точке $L \rightarrow \infty$ и область применимости экспоненциальной асимптотики возрастает до бесконечности.

Ключевые слова: асимптотика, корреляционные функции, уравнение Орнштейна–Цернике.

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, все макроскопические параметры системы определяются состоянием корреляционной сферы, представляющей собой флуктуацию плотности на фоне пространственно однородной жидкости. В статистической механике распределение плотности $\rho(r)$ внутри этой сферы описывается общей корреляционной функцией $h(r) = G(r) - 1$, где $G(r)$ – двухчастичная функция распределения. Радиус сферы R (т.е. размер флуктуации) зависит от того, как быстро убывает функция $h(r)$ при $r \rightarrow \infty$, т.е. от ее асимптотики.

В настоящее время известны две асимптотики общей корреляционной функции. Одна из них – экспоненциальная, означающая, что в пределе больших расстояний функция $h(r) \rightarrow Ae^{-\lambda r}/r$. Другая – степенная, согласно которой функция $h(r) \rightarrow \varphi(r) \sim 1/r^k$ при $r \rightarrow \infty$, где $\varphi(r) = \Phi(r)/\theta$ – безразмерный потенциал взаимодействия частиц, $\theta = k_B T$ – температура. В дальнейшем для определенности будем считать $k = 6$, что характерно для большинства веществ.

Формула для степенной асимптотики была получена в [1] путем суммирования наиболее дальнедействующих диаграмм, т.е. методом, который, строго говоря, справедлив только в области сходимости вириальных рядов. Как было показано в [2], эта

*Институт физической химии РАН, Москва, Россия. E-mail: g2302@migmail.ru

область охватывает лишь часть фазовой диаграммы жидкости. Поэтому возникает вопрос: совпадает ли область применимости степенной асимптотики с областью сходимости вириальных рядов?

Формула, определяющая экспоненциальную асимптотику, лежит в основе так называемой классической теории критических явлений [3]. Она была получена Орнштейном и Цернике еще в 1914 г. в результате приближенного решения предложенного ими же уравнения. Однако в дальнейшем более тщательный анализ показал, что это решение, строго говоря, справедливо только в случае “оборванных” потенциалов, для которых $\Phi(r) \equiv 0$ при $r > l$ [4], [5]. При этом, как это следует из результатов численных расчетов, значения констант A и λ в формуле для экспоненциальной асимптотики сильно зависят от того расстояния l , на котором производится обрыв интегралов, определяющих значения этих констант. Если же область интегрирования расширить до бесконечности, интегралы, определяющие константы A и λ , будут расходиться (см. ниже раздел 3). Поэтому возникает вопрос: какой смысл имеет экспоненциальная асимптотика для реальных систем, для которых условие $\Phi(r) \equiv 0$ при $r > l$ никогда не выполняется?

Наконец, любая функция, казалось бы, может иметь только одну асимптотику. Как согласовать это очевидное утверждение с тем, что по современным представлениям $h(r)$ имеет две асимптотики?

Настоящая статья посвящена рассмотрению этих вопросов. При этом мы будем исходить из уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ), которое, как известно, является эквивалентом распределения Гиббса [6], [7]. С его помощью мы найдем вид асимптотического уравнения ОЦ, описывающего как степенную, так и экспоненциальную асимптотику, а затем обсудим следствия, вытекающие из полученных соотношений.

2. СТЕПЕННАЯ АСИМПТОТИКА

2.1. Уравнение Орнштейна–Цернике. Как известно, уравнение ОЦ

$$h(r_{13}) = C(r_{13}) + \rho \int_V C(r_{13}) h(r_{32}) d\vec{r}_3, \quad (1)$$

где ρ – плотность числа частиц, устанавливает связь между двумя неизвестными функциями: общей корреляционной функцией $h(r)$ и прямой корреляционной функцией $C(r)$. Чтобы преобразовать его в замкнутое уравнение, необходимо задать конкретный вид $C(r)$. Обычно эту функцию подбирают из условия наилучшего соответствия функции $h(r)$ результатам численного эксперимента. При этом, естественно, возникает определенный произвол в выборе аппроксимирующей функции, что делает выводы теории недостаточно надежными. Однако по определению [8] этот произвол ограничен тем, что

$$C(r) = h(r) - w(r) + B[h], \quad (2)$$

где $h(r) \equiv G(r) - 1 = e^{-\varphi(r)+w(r)} - 1$, $w(r)$ – термический потенциал, $B[h]$ – бридж-функционал. В формуле (2) функции $h(r)$ и $w(r)$ ни при каких аппроксимациях меняться не могут, так как они являются прямым следствием распределения Гиббса.

В то же время бридж-функционал $B[h]$ задается бесконечным диаграммным рядом, коэффициенты которого нам неизвестны [8]. Поэтому мы вынуждены аппроксимировать его некоторой функцией $B(h)$. Но при этом из диаграммного ряда следует, что $B[h] \sim w^2(r)$ на больших расстояниях r , где согласно условиям ослабления корреляций $w(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ [8]. Поэтому бридж-функционал вносит в асимптотику корреляционных функций вклад второго порядка малости, и, следовательно, в данном случае им можно пренебречь. В результате формулы, описывающие асимптотику корреляционных функций, оказываются однозначным следствием уравнения ОЦ (и тем самым однозначным следствием распределения Гиббса).

Произведя в (1) интегрирование по углам, получим

$$\tilde{h}(r) = \tilde{G}(r) + 2\pi\rho \int_0^\infty \tilde{G}(x) dx \int_{|r-x|}^{r+x} \tilde{h}(y) dy,$$

где $\tilde{h}(r) = rh(r)$, $\tilde{C}(r) = rC(r)$. Чтобы избавиться в правой части полученного выражения от модуля $|r-x|$, продифференцируем его по r . В результате исходное уравнение ОЦ (1) преобразуется в следующее уравнение [8]:

$$\frac{1}{2\pi\rho} \frac{d}{dr} (\tilde{h}(r) - \tilde{C}(r)) = - \int_0^r \tilde{C}(x) \tilde{h}(r-x) dx + \int_0^\infty [\tilde{C}(x) \tilde{h}(r+x) + \tilde{C}(r+x) \tilde{h}(x)] dx. \quad (3)$$

Такое представление удобно тем, что оно содержит только одинарные интегралы. Как и (1), оно определяет общую корреляционную функцию $h(r)$ при $0 < r < \infty$. Наша задача – найти с помощью (3) уравнение, описывающее ту же функцию $h(r)$, но только в пределе больших расстояний.

2.2. Асимптотическое уравнение ОЦ. Заметим, что согласно (2) выражение, стоящее в (3) под знаком производной, стремится к $h - C = w - B \rightarrow w$ при $r \rightarrow \infty$, так как $B \sim w^2$. В результате в этом пределе производная в левой части (3) становится равной $d(\tilde{w})/dr$, где $\tilde{w} = rw(r)$.

Рассмотрим теперь первый интеграл в правой части (3). Пусть $r = \xi$ – расстояние, начиная с которого функции $C(r)$ и $h(r)$ одновременно становятся практически равными нулю. Очевидно, что в этом случае интеграл

$$\int_\xi^{r-\xi} \tilde{C}(x) \tilde{h}(r-x) dx$$

также будет равен нулю. Поэтому в (3) первый интеграл можно представить в виде

$$\begin{aligned} \int_0^r (\dots) dx &= \left(\int_0^\xi + \int_\xi^{r-\xi} + \int_{r-\xi}^r \right) (\dots) dx \rightarrow \\ &\rightarrow \int_0^\infty \tilde{C}(x) \tilde{h}(r-x) dx + \int_0^\infty \tilde{C}(r-x) \tilde{h}(x) dx, \end{aligned} \quad (4)$$

где в интеграле $\int_{r-\xi}^r (\dots) dx$ мы сделали замену $x' = r - x$, после чего устремили $\xi \rightarrow \infty$.

Преобразуя второй интеграл в (3) и учитывая, что согласно (2)

$$\tilde{C}(r) \rightarrow -\tilde{\varphi}(r), \quad \tilde{h}(r) \rightarrow -\tilde{\varphi}(r) + \tilde{w}(r), \quad (5)$$

где $\tilde{\varphi} = r\varphi(r)$, при $r \rightarrow \infty$ получаем

$$\int_0^\infty (\dots) dx \rightarrow \int_0^\infty \{ \tilde{C}(x) [-\tilde{\varphi}(r+x) + \tilde{w}(r+x)] + \tilde{h}(x) [-\tilde{\varphi}(r+x)] \} dx. \quad (6)$$

В результате уравнение ОЦ (3) преобразуется в асимптотическое уравнение ОЦ [8]

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{w}(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty \tilde{C}(x) [\tilde{w}(r+x) - \tilde{w}(r-x)] dx = \\ = -2\pi\rho \int_0^\infty [\tilde{C}(x) + \tilde{h}(x)] (\tilde{\varphi}(r+x) - \tilde{\varphi}(r-x)) dx, \end{aligned} \quad (7)$$

определяющее термодинамический потенциал $\tilde{w}(r) = rw(r)$ по заданному потенциалу взаимодействия

$$\tilde{\varphi}(r) = r\varphi(r) \rightarrow -r \cdot 4 \frac{\varepsilon}{\theta} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (8)$$

и заданным значениям функций $h(r)$ и $C(r)$ (здесь мы для наглядности ввели обозначения, справедливые только в случае потенциала Леннарда-Джонса).

Уравнение (7) содержит две неизвестные функции $h(r)$ и $C(r)$, значения которых определяются исходным уравнением ОЦ. Подставляя их в (7), мы преобразуем это уравнение в линейное интегро-дифференциальное уравнение с правой частью для определения асимптотических значений термического потенциала $w(r)$ по заданным значениям $h(r)$ и $C(r)$. Его общее решение состоит из двух слагаемых: частного решения этого уравнения с правой частью и решения соответствующего однородного уравнения [8]

$$\frac{d\tilde{w}(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty \tilde{C}(x) [\tilde{w}(r+x) - \tilde{w}(r-x)] dx = 0. \quad (9)$$

Рассмотрим сначала частное решение.

2.3. Степенная асимптотика. Подставляя соотношение (8) в (7), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{w}(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty \tilde{C}(x) [\tilde{w}(r+x) - \tilde{w}(r-x)] dx = \\ = 2\pi\rho \cdot 4 \frac{\varepsilon}{\theta} \sigma^6 \int_0^\infty [\tilde{C}(x) + \tilde{h}(x)] \left(\frac{1}{(r+x)^5} - \frac{1}{(r-x)^5} \right) dx. \end{aligned} \quad (10)$$

Разлагая правую часть (10) в ряд по степеням $1/r$ и ограничиваясь первым ненулевым членом ряда, представим (9) в виде

$$\frac{d\tilde{w}(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty \tilde{C}(x) [\tilde{w}(r+x) - \tilde{w}(r-x)] dx = 2\pi\rho [C_2 + h_2] \cdot 10 \cdot 4 \frac{\varepsilon}{\theta} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6,$$

где

$$C_2 = \int_0^\infty C(r)r^2 dr, \quad h_2 = \int_0^\infty h(r)r^2 dr.$$

Решение полученного уравнения будем искать в виде $w = \chi/r^6$. Подставляя это выражение в левую часть уравнения и разлагая подынтегральное выражение в ряд по степеням $1/r$, находим

$$\chi = \frac{C_2 + h_2}{1 - 4\pi\rho C_2} \cdot 4\frac{\varepsilon}{\theta}\sigma^6, \quad w = -\frac{C_2 + h_2}{1 - 4\pi\rho C_2}\varphi(r). \quad (11)$$

Как известно, изотермическая сжимаемость [8]

$$\kappa_\theta = 1 + 4\pi\rho h_2 = \frac{1}{1 - 4\pi\rho C_2}. \quad (12)$$

С учетом этих соотношений находим

$$w(r) = -[\kappa_\theta^2 - 1]\varphi(r), \quad h(r) = -\kappa_\theta^2\varphi(r). \quad (13)$$

Это хорошо известные формулы [1]. Они показывают, что в системах нейтральных частиц, как и в случае кулоновских систем, на больших расстояниях происходит экранировка потенциала $\varphi(r)$, создаваемого частицей, расположенной в центре корреляционной сферы. Однако при $\rho \rightarrow 0$ сжимаемость $\kappa_\theta \rightarrow 1$, в результате чего в разреженных газах экранировка исчезает. В этом случае вклад коллективной компоненты, описываемый термическим потенциалом $w(r)$, становится равным нулю, а общая корреляционная функция $h(r)$ ведет себя так, как будто вокруг данной корреляционной сферы никакого окружения (т.е. термостата) не существует. Это и следовало ожидать, так как в этом пределе радиус корреляции R оказывается много меньше среднего расстояния между частицами. В результате частицы термостата, находящиеся далеко за пределами корреляционной сферы, уже не могут влиять на то, что происходит внутри этой сферы. Это означает, что столкновения частиц становятся парными.

3. ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ АСИМПТОТИКА

3.1. Собственные функции уравнения ОЦ. Непосредственной подстановкой в однородное уравнение (9) легко убедиться, что его решением является выражение $\tilde{w}(r) = \sum_j A_j e^{-z_j r}$, в котором $z_j = \lambda_j + i\mu_j$ являются корнями трансцендентного уравнения

$$z_j = 4\pi\rho \int_0^\infty C(r) \operatorname{sh}(z_j r) r dr. \quad (14)$$

Это уравнение имеет один действительный корень $z = \lambda$, значение которого определяется соотношением

$$\lambda = 4\pi\rho \int_0^\infty C(r) \operatorname{sh}(\lambda r) r dr, \quad (15)$$

и бесконечное множество комплексных корней $z_j = \lambda_j + i\mu_j$, значения которых могут быть найдены путем решения системы двух уравнений

$$\begin{aligned}\lambda_j &= 4\pi\rho \int_0^\infty C(r) \operatorname{sh}(\lambda_j r) \cos(\mu_j r) r dr, \\ \mu_j &= 4\pi\rho \int_0^\infty C(r) \operatorname{ch}(\lambda_j r) \sin(\mu_j r) r dr\end{aligned}\quad (16)$$

(эта система получается в результате подстановки в (14) $z_j = \lambda_j + i\mu_j$ и приравнивания нулю действительной и мнимой частей). Таким образом, асимптотическое уравнение ОЦ (9) имеет одну действительную собственную функцию $e^{-\lambda r}/r$ и бесконечное множество комплексных собственных функций

$$\frac{e^{-\lambda_j r}}{r} \sin(\mu_j r), \quad \frac{e^{-\lambda_j r}}{r} \cos(\mu_j r).$$

Соответственно общее решение асимптотического уравнения записывается в виде бесконечного ряда

$$h = A \frac{e^{-\lambda r}}{r} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda_j r}}{r} [A_j^{(1)} \sin(\mu_j r) + A_j^{(2)} \cos(\mu_j r)]. \quad (17)$$

Расположим теперь спектр корней λ, λ_j уравнений (15), (16) в порядке их убывания. В зависимости от того, будет ли минимальный корень $\lambda_{\min} = \min(\lambda, \lambda_j)$ равен действительному корню λ или одному из комплексных корней λ_j , асимптотика общей корреляционной функции будет определяться одной из формул

$$h \rightarrow A \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad \text{или} \quad h \rightarrow A_j \frac{e^{-\lambda_j r}}{r} \cos(\mu_j r + \psi_j). \quad (18)$$

Первая из них была получена еще Орнштейном и Цернике, вторая была найдена Верле. Их справедливость подтверждается многочисленными данными численного эксперимента, согласно которым экспоненциальная асимптотика может быть как гладкой, так и осциллирующей. При этом граница между той и другой проходит по так называемой линии Уидома–Фишера, положение которой на фазовой диаграмме $\rho \div \theta$ может быть легко воспроизведено по данным численного эксперимента [10]. Но нас в данном случае будет интересовать не столько линия Уидома–Фишера, сколько граница раздела между степенной и экспоненциальной асимптотиками.

3.2. Сходимость интегралов. Согласно (2) в (15), (16) прямую корреляционную функцию $C(r)$ всегда можно записать в виде

$$C(r) = f(r)e^{w(r)} + [e^{w(r)} - w(r) + B[h(r)]], \quad (19)$$

поскольку $h(r) = f(r)e^{w(r)} + e^{w(r)}$, где $f(r) = e^{-\varphi(r)} - 1$ – функция Майера. Так как в правой части (19) первое слагаемое $f(r)e^{w(r)} \rightarrow -\varphi(r) \sim 1/r^6$ при $r \rightarrow \infty$, то интегралы в (15), (16) расходятся на бесконечности. Поэтому классическое решение ОЦ $h = Ae^{-\lambda r}/r$, надежно подтвержденное данными численного эксперимента, строго говоря, несовместимо с определением прямой корреляционной функции $C(r) = h(r) - w(r) + B[h]$, следующим из распределения Гиббса.

В литературе было предложено несколько способов устранения этого противоречия [1], [4], [5]. Однако ни один из них не решает и, видимо, не может решить эту проблему. Дело в том, что функция $f(r)$ нулевого порядка по плотности, а бридж-функционал $B[h] \sim \rho^2$, поэтому устранить функцию Майера, вызывающую расходимость интегралов, путем соответствующего подбора бридж-функционала в общем виде невозможно.

Видимо, “неустранимость” расходимости интегралов обусловлена тем, что формулы статистической механики определяют параметры системы лишь с экспоненциальной степенью точности. А это предполагает, что мы должны считать $e^{-\lambda r} = 0$ не при $r = \infty$, а при некотором конечном значении $r = l$, где величина l должна выбираться из физических соображений. Поэтому при вычислении λ вполне закономерно заменить верхний (бесконечный) предел интегрирования в (15), (16) на некоторую конечную величину $r = l$. При таком способе устранения расходимости значения λ оказываются сильно зависящими от радиуса обрезания l .

Можно, однако, предложить значительно более простой способ устранения расходимости. Он основан на том, что потенциал взаимодействия убывает с расстоянием по закону $\varphi \sim 1/r^6$. При столь быстром убывании функция Майера уже при $r = l \approx 2\sigma$ оказывается почти на два порядка меньше своего максимального значения в точке $r_{\max}$, в которой $\varphi_{\max} \approx -1$ (эта точка соответствует дну потенциальной ямы). Поэтому начиная с некоторого значения $r = l$ в формуле (19) первым слагаемым можно пренебречь, положив

$$C(r) = \begin{cases} f(r)e^{w(r)} + [e^{w(r)} - w(r) + B[r]], & r < l, \\ e^{w(r)} - w(r) + B[r], & r > l. \end{cases} \quad (20)$$

Конкретное значение радиуса обрезания l можно найти, например, с помощью следующего условия:

$$|f(l)e^{w(l)}| - |e^{w(l)} - w(l) + B[l]| = 0. \quad (21)$$

При решении этого уравнения можно воспользоваться уравнением замыкания Мартынова–Саркисова (МС), согласно которому $B = -w^2/2$. В этом случае $e^{w(l)} - w(l) + B[l] \rightarrow w^3(l)/6$, $f(l) \rightarrow -\varphi(l)$, и уравнение (21) принимает вид $w^3(l) = 6\varphi(l)$. Эта оценка, конечно, является достаточно грубой, но она может оказаться полезной.

Учитывая вышесказанное, в дальнейшем будем полагать, что прямая корреляционная функция всегда задается формулой (20).

3.3. Амплитуды асимптотики. В полученных выше формулах значения коэффициента затухания λ определяются трансцендентным уравнением (15). Но кроме λ формулы (13), (18) содержат также амплитуды A и изотермическую сжимаемость κ_θ , значения которых еще нужно определить. Начнем с определения амплитуд.

Асимптотическое уравнение (9) является линейным и однородным. Поэтому оно удовлетворяется при любом произвольном значении A . Устранить эту неопределенность можно только с помощью точного уравнения ОЦ (1). Полагая

$$\widehat{\psi}(k) = 4\pi \int_0^\infty \psi(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr, \quad \psi(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \widehat{\psi}(k) \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk, \quad (22)$$

где $\psi = h$ или $\psi = C$, запишем его в виде

$$1 + \rho \widehat{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho \widehat{C}(k)}, \quad \rho \widehat{h}(k) = \frac{\rho \widehat{C}(k)}{1 - \rho \widehat{C}(k)}. \quad (23)$$

Подставляя найденное таким образом выражение для $\widehat{h}(k)$ в обратное преобразование Фурье и вычисляя интеграл

$$h(r) = 4\pi\rho \int_0^\infty \frac{\widehat{C}(k)}{1 - \rho \widehat{C}(k)} \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk \quad (24)$$

методом теории вычетов [9], получим для общей корреляционной функции $h(r)$ то же выражение (17), которое было получено ранее с помощью асимптотического уравнения ОЦ (9). Более того, значения корней λ , λ_j , μ_j в этой формуле также будут определяться теми же трансцендентными уравнениями (15), (16), которые были найдены ранее. Новыми оказываются только формулы для определения комплексных амплитуд $A_j = A_j^{(1)} + iA_j^{(2)}$

$$2\pi\rho A_j = \frac{z_j^2}{4\pi\rho} \left\{ \int_0^\infty C(r) [\operatorname{ch}(z_j r) - \operatorname{sh}(z_j r)/(z_j r)] r^2 dr \right\}^{-1}, \quad (25)$$

где $z_j = \lambda_j + i\mu_j$. В частном случае единственного действительного корня соотношение (25) принимает вид

$$2\pi\rho A = \frac{\lambda^2}{4\pi\rho} \left\{ \int_0^\infty C(r) [\operatorname{ch}(\lambda r) - \operatorname{sh}(\lambda r)/(\lambda r)] r^2 dr \right\}^{-1}. \quad (26)$$

В случае комплексных корней исходное выражение (25) нужно преобразовать в систему двух уравнений для определения $A_j^{(1)}$ и $A_j^{(2)}$ путем приравнивания нулю его действительной и мнимой части аналогично выводу трансцендентных уравнений (16).

3.4. Окрестность критической точки. Как известно, изотермическая сжимаемость определяется соотношением

$$\kappa_\theta = \frac{\theta}{\partial P / \partial \rho} = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) r^2 dr, \quad (27)$$

где P – давление [9]. Подставляя в (27) общую корреляционную функцию $h(r)$ из (17) и интегрируя получившееся выражение по r , найдем

$$\kappa_\theta = 1 + 4\pi\rho \frac{A}{\lambda^2} + 4\pi\rho \sum_j \left[A_j^{(1)} \frac{2\lambda_j \mu_j}{(\lambda_j^2 + \mu_j^2)^2} + A_j^{(2)} \frac{\lambda_j^2 - \mu_j^2}{(\lambda_j^2 + \mu_j^2)^2} \right]. \quad (28)$$

При приближении к критической точке эта величина должна стремиться к бесконечности. Это может произойти, только если в формуле (28)

$$4\pi\rho\frac{A(\lambda)}{\lambda^2} \rightarrow \infty \quad (29)$$

и радиус корреляции

$$R = \frac{1}{\lambda} \rightarrow \infty, \quad \lambda \rightarrow 0; \quad (30)$$

остальные члены суммы в (28) остаются конечными при любых значениях λ_j, μ_j . Таким образом, в окрестности критической точки в (17) слагаемое $Ae^{-\lambda r}/r$, приводящее к (29), определяет вклад в сжимаемость больших расстояний $r \approx R$, тогда как остальные члены этой формулы описывают состояние корреляционной сферы на малых (по сравнению с $R \rightarrow \infty$) расстояниях.

В настоящее время формула $h = Ae^{-\lambda r}/r$, полученная еще Орнштейном и Цернике, считается ошибочной, так как она приводит к соотношению (29), из которого, казалось бы, следуют классические критические индексы. Но это предполагает, что константа $A(\lambda) \rightarrow A(0) > 0$ при $\lambda \rightarrow 0$. Однако подобное предположение не следует из точного определения амплитуды (26). В следующей работе автор предполагает показать, что на самом деле $A(\lambda) \rightarrow \lambda^\eta A_0 \rightarrow 0$. Поэтому правильное выражение для критической сжимаемости имеет вид

$$\kappa_\theta = 4\pi\rho\frac{A_0}{\lambda^{2-\eta}} \rightarrow \infty, \quad (31)$$

что ничему не противоречит. Более того, в той же работе мы покажем, что из формулы $A(\lambda) \rightarrow \lambda^\eta A_0$ следуют все известные соотношения между критическими индексами. Таким образом, экспоненциальная асимптотика не только определяет линию Уидома–Фишера, но и позволяет описать поведение системы в окрестности критической точки. Добиться таких же результатов с помощью формул, полученных при анализе степенной асимптотики, невозможно. Все это указывает на то, что несмотря на формальную расходимость интегралов экспоненциальная асимптотика на самом деле существует.

4. ГРАНИЦА МЕЖДУ АСИМПТОТИКАМИ

Объединяя (13) и (18), получим в случае действительного корня

$$w(r) \rightarrow A\frac{e^{-\lambda r}}{r} - (\kappa_\theta^2 - 1)\varphi(r), \quad h(r) \rightarrow A\frac{e^{-\lambda r}}{r} - \kappa_\theta^2\varphi(r) \quad (32)$$

(аналогичное выражение может быть получено и для осциллирующей асимптотики). Отсюда следует, что граница L между экспоненциальной и степенной асимптотиками должна определяться условием обращения в нуль разности

$$h(L) = A\frac{e^{-\lambda L}}{L} - \kappa_\theta^2 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{L}\right)^6 = 0. \quad (33)$$

Как известно, любая экспоненциальная функция убывает с расстоянием быстрее любой степенной функции, и, следовательно, на определенном расстоянии степенной “хвост” корреляционных функций всегда должен возникать вместо экспоненциального. Как отмечалось выше, статистическая механика определяет все величины с экспоненциальной степенью точности. Поэтому если подобное явление происходит при $L > l$, где l – расстояние, на котором мы обрезаем потенциал, то, очевидно, что степенной член в (33) мы должны положить равным нулю. Если при этом окажется, что и экспоненциальный член того же порядка малости, что и степенной, то и его мы должны положить равным нулю, т.е. считать, что корреляционные функции на этих расстояниях тождественно равны нулю.

Легко показать, что разложение термического потенциала в ряд по степеням ρ начинается с первой степени, $w \sim \rho$. Поэтому выражение, стоящее в формуле

$$C(r) = f(r)e^{w(r)} + [e^{w(r)} - w(r) + B[r]]$$

в квадратных скобках, пропорционально $w^3 \sim \rho^3$, тогда как первое слагаемое нулевого порядка по ρ . Поэтому с точностью до членов порядка ρ^3 в разреженных газах прямая корреляционная функция всегда равна $C(r) \approx f(r)e^{w(r)}$ (это приближение называется уравнением замыкания Перкуса–Йевики). В результате экспоненциальная асимптотика исчезает, и формула $h \approx \kappa_\theta^2 \varphi(r)$ становится универсальной. С формальной точки зрения это означает, что в разреженных газах $L \leq l$.

Противоположная ситуация возникает в окрестности критической точки, где радиус корреляции $R = 1/\lambda \rightarrow \infty$. В этом случае выражение, стоящее в определении функции $C(r)$ в квадратных скобках, стремится к $w^3 \sim (e^{-\lambda r}/r)^3 \rightarrow 1/r^3$, т.е. убывает медленнее, чем потенциал $\varphi \rightarrow 1/r^6$. Поэтому в окрестности критической точки степенной асимптотикой всегда можно пренебречь. Формально это означает, что в этом случае $L \rightarrow \infty$. Поэтому теория критических явлений должна строиться на формулах, описывающих экспоненциальную асимптотику.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем ответы на вопросы, поставленные в разделе 1.

Экспоненциальная асимптотика всегда преобладает на некотором интервале $l < r < L$, где $l \approx 2\sigma$, σ – диаметр частиц. Но поскольку любая степенная функция на бесконечности убывает медленнее экспоненциальной, на больших расстояниях $r > L$ всегда преобладает степенная асимптотика. Однако, как правило, это происходит на столь больших расстояниях, на которых практически все корреляции исчезают. Поэтому можно положить $L = \infty$ и считать, что в жидкостях на всех расстояниях $r > L$ преобладает экспоненциальная асимптотика. Однако из этого правила существуют два исключения. В газах с понижением плотности $L \leq l$. В результате этого область, внутри которой доминирует экспоненциальная асимптотика, исчезает, и на всех расстояниях преобладающей становится степенная асимптотика. Обратная ситуация наблюдается в окрестности критической точки, с приближением к которой $L \rightarrow \infty$. В этом случае степенная асимптотика вообще не играет никакой роли и все определяется экспоненциальной асимптотикой.

Список литературы

- [1] J. E. Enderby, T. Gaskell, N. H. March, *Proc. Phys. Soc.*, **85** (1965), 217–221.
- [2] E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev, G. A. Martynov, *J. Chem. Phys.*, **127**:6 (2007), 064507.
- [3] C. Domb, *The Critical Point: A Historical Introduction to the Modern Theory of Critical Phenomena*, Taylor and Francis, London, Bristol, 1996.
- [4] R. Evans, T. J. Sluckin, *J. Phys. C*, **14**:19 (1981), 2569–2579.
- [5] R. J. Leote de Carvalho, R. J. F. Evans, D. C. Hoyle, J. R. Henderson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6** (1994), 9275–9294.
- [6] T. Morita, K. Hiroike, *Progr. Theoret. Phys.*, **23**:6 (1960), 1003–1027; **24**:2 (1960), 317–330; **25**:4 (1961), 537–578.
- [7] Г. А. Мартынов, *ТМФ*, **22**:1 (1975), 85–96.
- [8] G. A. Martynov, *Fundamental Theory of Liquids*, Adam Hilger, Bristol, New York, 1992.
- [9] Г. А. Мартынов, *УФН*, **169**:6 (1999), 595–624.
- [10] Г. Н. Саркисов, *УФН*, **169**:6 (1999), 625–642.

Поступила в редакцию 2.10.2007,
после доработки 5.02.2008