Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. С. Мельник, О. В. Пацаган, Свойства критической точки газ-жидкость симметрической бинарной флюидной смеси, *ТМФ*, 2000, том 124, номер 2, 339–352

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf643>

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: 52.87.193.239

26 апреля 2023 г., 06:17:52

СВОЙСТВА КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ СИММЕТРИЧЕСКОЙ БИНАРНОЙ ФЛЮИДНОЙ СМЕСИ

Предложен микроскопический подход к исследованию поведения симметрической бинарной флюидной смеси в окрестности критической точки газ-жидкость. Показано, что проблема может быть сведена к расчету статистической суммы трехмерной модели Изинга во внешнем поле. Для симметрической бинарной смеси, частицы которой взаимодействуют с потенциалом прямоугольной ямы, рассчитаны параметры критической точки как функции микроскопического параметра r , являющегося мерой относительной силы взаимодействия между частицами одинаковых и различных сортов. Расчеты выполнены для двух областей действия потенциала притяжения: промежуточной ($\lambda = 1.5$) и умеренно дальнедействующей ($\lambda = 2$). Результаты расчетов хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования.

1. ВВЕДЕНИЕ

В отличие от чистых компонент бинарные смеси проявляют три различных типа двухфазного равновесия: газ-жидкость, жидкость-жидкость и газ-газ [1, 2]. Возможность реализации этих явлений и их очередность зависят как от внешних условий, так и от микроскопических параметров смеси. Изучение влияния межчастичных взаимодействий на критические свойства бинарной смеси является интересной и актуальной задачей. На протяжении последнего десятилетия эта задача интенсивно изучалась с помощью методов интегральных уравнений [3–9]. Однако, хотя этот подход и объясняет различные типы фазовых диаграмм в зависимости от микроскопических параметров, он дает только качественную картину рассматриваемого явления. Критические свойства простых флюидов и бинарных смесей изучались с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло [10–14]. В частности, в работе [14] была рассчитана критическая температура газ-жидкость симметрической смеси твердых шаров, взаимодействующих посредством потенциала “прямоугольной ямы”. Поэтому интересно было бы построить теорию с помощью такой простой модели бинарного флюида.

---

* Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, Украина. E-mail: romanr@icmp.lviv.ua; oksana@icmp.lviv.ua

В представленной работе мы предлагаем микроскопический подход к изучению критической точки газ-жидкость бинарной симметрической смеси. Подход основывается на методе коллективных переменных (КП). Этот метод был развит в работе [15] и оказался успешным при изучении фазовых переходов второго рода в трехмерной модели Изинга [16] и критической точки газ-жидкость однокомпонентного флюида [17]. С помощью данного подхода были рассчитаны универсальные и неуниверсальные критические характеристики.

В работе [18] метод КП с выделенной системой отчета был обобщен на случай многокомпонентных непрерывных систем в большом каноническом ансамбле. С помощью этого подхода в рамках гауссова приближения была изучена фазовая диаграмма симметрической смеси [19–21].

В данной работе мы определяем явную форму эффективного гамильтониана Гинзбурга–Ландау–Вильсона для модели симметрической бинарной смеси в окрестности критической точки газ-жидкость. Далее мы интегрируем выражение для большой статистической суммы, используя метод интегрирования по слоям, предложенный в [16] для трехмерной модели Изинга. В результате этого интегрирования возникают рекуррентные соотношения для коэффициентов гамильтониана Гинзбурга–Ландау–Вильсона, из которых следует уравнение для критической температуры T_c . Здесь мы избегаем детального рассмотрения результатов, относящихся к модели Изинга, отсылая читателя к книге [16], где детально изучена эта проблема. Предлагаемый нами метод дает те же критические индексы, что и в статье [22] (см. таблицу, где приведены показатели критических экспонент и соотношения критических амплитуд трехмерной модели Изинга, полученные в рамках метода КП).

ν	α	β	γ	A^+/A^-	Γ^+/Γ^-
0.637	0.088	0.319	1.275	0.435	6.967

В разделе 2 и дополнении А дается функциональное представление большой статистической суммы. В разделе 3 построена базисная плотность меры (гамильтониан Гинзбурга–Ландау–Вильсона) относительно КП, содержащих параметр порядка. В этом разделе также представлены основные идеи метода интегрирования функционала статистической суммы в окрестности критической точки. В разделе 4 рассчитаны критические характеристики (температура и плотность) бинарной симметрической смеси частиц, взаимодействующих посредством потенциала “прямоугольной ямы”. Проведен анализ полученных результатов, а также их сравнение с результатами компьютерного моделирования методом Монте-Карло, полученными в работах [13, 14].

2. ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ БОЛЬШОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Рассматривается бинарная флюидная смесь, состоящая из N_a частиц сорта “a” и N_b частиц сорта “b”. Система находится в объеме V при температуре T . Считается,

что взаимодействие в системе имеет попарно аддитивный характер. Потенциал взаимодействия между частицей сорта γ , находящейся в точке $\mathbf{r}_i$, и частицей сорта δ , находящейся в точке $\mathbf{r}_j$, представляется в виде суммы двух слагаемых

$$U_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Psi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \Phi_{\gamma\delta}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.1)$$

где $\Psi_{\gamma\delta}(r)$ – потенциал короткодействующего отталкивания, $\Phi_{\gamma\delta}(r)$ – потенциал притяжения, доминирующий на больших расстояниях.

Функционал большой статистической суммы (БСС) бинарной однородной системы в методе КП с выделенной системой отсчета можно представить в виде произведения двух множителей (см. дополнение А)

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_1, \quad (2.2)$$

где Ξ_0 – БСС системы отсчета, которую мы считаем известной. Часть БСС, представленная в фазовом пространстве КП, есть

$$\begin{aligned} \Xi_1 = \int (d\rho)(dc) \exp \left\{ \beta \mu_1^+ \rho_0 + \beta \mu_1^- c_0 - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\tilde{V}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2\tilde{U}(k) \rho_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} + \widetilde{W}(k) c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \right] \right\} J(\rho, c). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Химические потенциалы

$$\mu_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_1^a + \mu_1^b) \quad \text{и} \quad \mu_1^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_1^a - \mu_1^b)$$

определяются из условий

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Xi_1}{\partial(\beta \mu_1^+)} &= \langle N_a \rangle + \langle N_b \rangle = \langle N \rangle, \\ \frac{\partial \ln \Xi_1}{\partial(\beta \mu_1^-)} &= \langle N_a \rangle - \langle N_b \rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Функции $\tilde{V}(k)$, $\widetilde{W}(k)$ и $\tilde{U}(k)$ – это комбинации преобразований Фурье исходных потенциалов взаимодействия $\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)$:

$$\begin{aligned} \tilde{V}(k) &= \frac{\beta^{-1}}{2} [\alpha_{aa}(k) + \alpha_{bb}(k) + 2\alpha_{ab}(k)], \\ \tilde{U}(k) &= \frac{\beta^{-1}}{2} [\alpha_{aa}(k) - \alpha_{bb}(k)], \\ \widetilde{W}(k) &= \frac{\beta^{-1}}{2} [\alpha_{aa}(k) + \alpha_{bb}(k) - 2\alpha_{ab}(k)]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Выражение

$$J(\rho, c) = \int (d\nu)(d\omega) \exp \left\{ i2\pi \sum_{\mathbf{k}} (\omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \nu_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}) + \sum_{n \geq 1} \sum_{i_n \geq 0} D_n^{(i_n)}(\omega, \nu) \right\} \quad (2.6)$$

— якобиан перехода к КП $\rho_{\mathbf{k}}$, $c_{\mathbf{k}}$, усредненный по системе отсчета, $\omega_{\mathbf{k}}$, $\nu_{\mathbf{k}}$ — переменные, сопряженные соответственно к переменным $\rho_{\mathbf{k}}$, $c_{\mathbf{k}}$. Кумулянтное разложение $D_n^{(i_n)}(\omega, \nu)$ имеет вид

$$D_n^{(i_n)}(\omega, \nu) = \left[\frac{(-i2\pi)^n}{n!} \right] \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{n}{2}} \sum_{k_1 \dots k_n} \mathcal{M}_n^{(i_n)}(0, \dots, 0) \times \\ \times \nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_{i_n}} \omega_{\mathbf{k}_{i_n+1}} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}. \quad (2.7)$$

Индекс i_n обозначает количество переменных $\nu_{\mathbf{k}}$ в кумулянтном разложении (2.7). Кумулянты $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0, \dots, 0)$ являются линейными комбинациями исходных кумулянтов $\mathcal{M}_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(0, \dots, 0)$ ($\gamma_i = a, b$) (см. дополнение Б).

Рассматривается симметрическая бинарная флюидная смесь (СБФС), т.е. такая смесь, в которой чистые компоненты “a” и “b” идентичны и отличается только взаимодействие между частицами различных сортов. Несмотря на свою простоту СБФС проявляет все три типа фазового равновесия, которые наблюдаются в реальных бинарных флюидах: газ-жидкость, жидкость-жидкость и газ-газ. В случае СБФС $\tilde{U}(k) = 0$ в (2.3) и в кумулянтном разложении (2.7) остаются кумулянты только с парными индексами i_n [20].

3. МЕТОД

Как было показано в работе [20], фазовая диаграмма СБФС состоит из трех областей (рис. 1, где 1 — фазовые переходы газ-газ и газ-жидкость ($T_c^{\Gamma-\Gamma} > T_c^{\Gamma-\text{ж}}$); 2 — фазовые переходы газ-жидкость и жидкость-жидкость ($T_c^{\Gamma-\text{ж}} > T_c^{\text{ж}-\text{ж}}$); 3 — только фазовый переход газ-жидкость; S_+ — структурный фактор системы отсчета).

Рис. 1

Очередность фазовых переходов газ-жидкость и смешивание-несмешивание зависит как от внешних условий, так и от микроскопических свойств системы. В такой системе существуют две ветви критических температур: ветвь ($T_c^{\Gamma-\text{ж}}$), связанная с переменной ρ_0 , и ветвь ($T_c^{\text{рассл}}$), связанная с переменной c_0 [20]. Все термодинамические функции СБФС симметричны относительно концентрации $x = 0.5$ и имеют максимум в этой точке [1, 19]. Концентрация $x = 0.5$ является критической для данной модельной смеси.

В этой работе мы рассматриваем симметрическую флюидную смесь в области 2 или 3 ее фазовой диаграммы.

В случае СБФС переменные ρ_0 и c_0 связаны соответственно с параметрами порядка для фазовых переходов газ-жидкость и смешивание-несмешивание [20]. Этот факт разрешает нам разделить КП $\rho_{\mathbf{k}}$ и $c_{\mathbf{k}}$ на основные и вспомогательные в зависимости от того, какой из фазовых переходов рассматривается. Поскольку мы интересуемся критической точкой газ-жидкость, то КП $c_{\mathbf{k}}$ и $\nu_{\mathbf{k}}$ считаем вспомогательными (КП $c_{\mathbf{k}}$ не содержит переменной, связанной с параметром порядка, коэффициенты при второй степени $c_{\mathbf{k}}$ и $\nu_{\mathbf{k}}$ будут отрицательными). Поэтому по $c_{\mathbf{k}}$ и $\nu_{\mathbf{k}}$ можно выполнить интегрирование с гауссовой плотностью меры. Относительно $\rho_{\mathbf{k}}$ как основных КП нужно построить базисное распределение, учитывая высшие степени $\rho_{\mathbf{k}}$ (мы будем рассматривать приближение модели ρ^4).

Интегрируя в (2.3)–(2.7) по переменным $c_{\mathbf{k}}$ и $\nu_{\mathbf{k}}$, приходим к следующему выражению для БСС:

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^c \int (d\rho) \exp \left\{ \beta \mu_1^+ \rho_0 - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{V}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} J(\rho), \quad (3.1)$$

где

$$\Xi_G^c = \prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \beta \tilde{W}(k) \mathcal{M}_2^{(2)}(0)}}, \quad (3.2)$$

$$J(\rho) = \int (d\omega) \exp \left\{ i 2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 1} \frac{(-i 2\pi)^n}{n!} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{n}{2}} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n} \mathcal{M}_n(0) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n} \right\}, \quad (3.3)$$

$$\mathcal{M}_n(0) = \mathcal{M}_n^{(0)}(0) + \Delta \mathcal{M}_n, \quad (3.4)$$

здесь $\Delta \mathcal{M}_n$ являются поправками, полученными в результате интегрирования по переменным $c_{\mathbf{k}}$,

$$\Delta \mathcal{M}_1 = \frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{12} \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|), \\ \Delta \mathcal{M}_2 = \frac{\mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{12} \frac{1}{\langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) + \\ + \frac{(\mathcal{M}_3^{(2)}(0))^2}{72} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|), \\ \Delta \mathcal{M}_3 = \frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0) \mathcal{M}_4^{(2)}(0)}{48} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|) + \\ + \frac{(\mathcal{M}_3^{(2)}(0))^3}{6} \frac{1}{\langle N \rangle^3} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}|), \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{M}_4 = & \frac{(\mathcal{M}_4^{(2)}(0))^2}{96} \frac{1}{\langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|) + \\ & + \left(\frac{\mathcal{M}_3^{(2)}(0)}{3!} \right)^4 \frac{1}{\langle N \rangle^4} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{g}(|\mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}|) \times \\ & \times \tilde{g}(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}|) \tilde{g}(|\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}|),\end{aligned}$$

где

$$\tilde{g}(k) = -\frac{\beta \langle N \rangle \widetilde{W}(k)}{\frac{1}{2} \beta \widetilde{W}(k) \mathcal{M}_2^{(2)}(0) + 1}. \quad (3.6)$$

На рис. 2 изображено типичное поведение потенциала фурье-образа $\widetilde{V}(k)/|\widetilde{V}(0)|$ потенциала $V(r)$. Далее в своих расчетах мы полагаем $\widetilde{V}(k) = 0$ для $|\mathbf{k}| > B$. Тогда интегрирование в (3.1) по $\rho_{\mathbf{k}}$ с $|\mathbf{k}| > B$ приводит к δ -функциям и выражение для Ξ содержит только суммы по $\mathbf{k}$ с $|\mathbf{k}| \leq B$.

Рис. 2

Мы рассматриваем такой набор векторов $\mathbf{k}$ ($|\mathbf{k}| \leq B$), который отвечает узлам обратной решетки, сопряженной к некоторой прямой блочной решетке $\{r_l\}$ с $\langle N_B \rangle$ блочными узлами в объеме периодичности V :

$$\langle N_B \rangle = \frac{V}{C^3} = \frac{V}{(\frac{\pi}{B})^3} = \frac{(B\sigma)^3 \langle N \rangle}{6\pi^2 \eta}, \quad (3.7)$$

$\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ – приведенная плотность. Следовательно, B может считаться величиной первой полузоны Бриллюэна такой решетки.

В результате смещения

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega'_{\mathbf{k}} + \Delta\delta_{\mathbf{k}}, \quad \rho_{\mathbf{k}} = \rho'_{\mathbf{k}} + \widetilde{\mathcal{M}}_1\delta_{\mathbf{k}},$$

где

$$\Delta = -\frac{i}{2\pi} \frac{\overline{\mathcal{M}}_3(0)}{\overline{\mathcal{M}}_4(0)} \delta_{\mathbf{k}},$$

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

($\overline{\mathcal{M}}_n(0) = \mathcal{M}_n(0)/(\sqrt{2})^n$, $n = 1, \dots, 4$), величина Ξ преобразуется к виду, содержащему только слагаемые с $\widetilde{\mathcal{M}}_1(0)$, $\widetilde{\mathcal{M}}_2(0)$ и $\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)$ (штрихи у $\rho_{\mathbf{k}}$ и $\omega_{\mathbf{k}}$ опущены):

$$\begin{aligned} \Xi = \Xi_0 \Xi_G^{(1)} \int \exp \left\{ \mu^* \rho_0 - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} < B} \widetilde{V}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \right. \\ \left. + i 2\pi \sum_{\mathbf{k} < B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} - \frac{(2\pi)^2}{2} \widetilde{\mathcal{M}}_2(0) \sum_{\mathbf{k} < B} \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} - \frac{(2\pi)^4}{4! \langle N_B \rangle} |\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)| \times \right. \\ \left. \times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 < B} \omega_{\mathbf{k}_1} \omega_{\mathbf{k}_2} \omega_{\mathbf{k}_3} \omega_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\} (d\omega)^{N_B} (d\rho)^{N_B}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi_G^{(1)} = \Xi_G^c \exp \left\{ \mu^* \widetilde{\mathcal{M}}_1 + \frac{\beta \widetilde{V}^*(0)}{2} \widetilde{\mathcal{M}}_1^2 - \right. \\ \left. - \frac{\overline{\mathcal{M}}_1(0)\overline{\mathcal{M}}_3(0)}{\overline{\mathcal{M}}_4(0)} - \frac{\overline{\mathcal{M}}_2(0)\overline{\mathcal{M}}_3^2(0)}{2\overline{\mathcal{M}}_4^2(0)} - \frac{\overline{\mathcal{M}}_3^4(0)}{8\overline{\mathcal{M}}_4^3(0)} \right\}, \\ \mu^* = h - a_1, \quad a_1 = \frac{\overline{\mathcal{M}}_3(0)}{|\overline{\mathcal{M}}_4(0)|} + \beta \widetilde{V}^*(0) \widetilde{\mathcal{M}}_1, \quad h = \beta \mu_1^+, \\ \widetilde{\mathcal{M}}_2(0) = \overline{\mathcal{M}}_2(0) - \frac{\overline{\mathcal{M}}_3^2(0)}{2\overline{\mathcal{M}}_4(0)}, \\ \widetilde{\mathcal{M}}_4(0) = \langle N_B \rangle \overline{\mathcal{M}}_4(0). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Выражение (3.8) для Ξ имеет такую же форму, как и выражение для статистической суммы трехмерной модели Изинга в постоянном внешнем поле ($a_1 - \beta \mu_1^+$) с той лишь разницей, что кумулянты $\widetilde{\mathcal{M}}_2(0)$, $\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)$ в (3.8) являются функциями приведенной плотности η , температуры T и параметров потенциала притяжения $\widetilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k)$.

После интегрирования по $\omega_{\mathbf{k}}$ получаем следующую форму для БСС:

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G^{(1)} [Z(\widetilde{\mathcal{M}}_2, \widetilde{\mathcal{M}}_4)]^{\langle N_B \rangle} (\sqrt{2})^{\langle N_B \rangle - 1} \int \exp[E_4(\rho)] (d\rho)^{N_B}, \quad (3.10)$$

здесь

$$\begin{aligned} E_4(\rho) = \mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < B} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4}{4! \langle N_B \rangle} \times \\ \times \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4 < B} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} + \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

и

$$\begin{aligned}
Z(\widetilde{\mathcal{M}}_2, \widetilde{\mathcal{M}}_4) &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3}{|\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)|}\right)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{x^2}{4}} U(0, x), \\
d_2(k) &= a_2 + \beta \widetilde{V}(k), \quad a_2 = \sqrt{\frac{3}{|\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)|}} K(x), \quad a_4 = \frac{3}{|\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)|} L(x),
\end{aligned} \tag{3.12}$$

где

$$\begin{aligned}
K(x) &= \frac{U(1, x)}{U(0, x)}, \\
L(x) &= 3K^2(x) + 2xK(x) - 2, \\
x &= \sqrt{\frac{3}{|\widetilde{\mathcal{M}}_4(0)|}} \widetilde{\mathcal{M}}_2(0).
\end{aligned} \tag{3.13}$$

$U(a, x)$ – функция параболического цилиндра Вебера [23]. Выражения (3.10)–(3.13) аналогичны по форме выражениям, полученным в работе [17] для однокомпонентной системы. Такое совпадение – результат симметричности модели. $E_4(\rho)$ – гамильтониан Гинзбурга–Ландау–Вильсона для СБФС в окрестности критической точки газ-жидкость.

Для того чтобы проинтегрировать БСС (3.10)–(3.13) по $\rho_{\mathbf{k}}$ и определить уравнение для критической температуры, используем метод, предложенный в работах [16, 24] для модели Изинга. Суть этого метода заключается в поэтапном интегрировании по слоям фазового пространства КП начиная с переменных $\rho_{\mathbf{k}}$, которые отвечают коротковолновым флуктуациям. Изменение коэффициентов в $E_4(\rho)$, которое происходит в результате интегрирования по $\rho_{\mathbf{k}}$ в n последовательных слоях фазового пространства КП, описывается рекуррентной формулой, полученной в работе [16]. В случае $T > T_c$ в интервале $[0, B]$ существуют три характерные области [16]. Первая область $B_{m_\tau} < k \leq B$ отвечает сильно коррелирующим флуктуациям $\rho_{\mathbf{k}}$. Соответствующая им плотность меры негауссова. Здесь применяется процедура, основанная на симметрии ренормализационной группы. Это – область критического режима. Вторая область $0 < k \leq B_{m_\tau}$ отвечает флуктуациям, учитываемым с гауссовой плотностью меры. Это – граничный гауссов режим. Третья область содержит лишь одну точку $k = 0$. Переменная ρ_0 – макроскопическая величина, связанная с флуктуациями плотности числа частиц во “внешнем поле” μ^* .

Интегрирование в (3.10) проводится по следующей схеме [16]. Область $(0, B)$ разбивается на интервалы $(B_1, B), \dots, (B_{i+1}, B_i), \dots$, где $B_n = B/S^n$ (S – параметр деления). Каждому интервалу соответствует слой индексов $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна. Каждому слою индексов $\mathbf{k}$ соответствует слой в фазовом пространстве $\rho_{\mathbf{k}}$. Поэтапно интегрируя по слоям, мы получаем набор блочных решеток с соответственно возрастающими периодами блоков и с соответствующими каждой блочной решетке гамильтонианами. Каждый гамильтониан характеризуется коэффициентами $d_2, a_4; d_2^{(1)}, a_4^{(1)}; d_2^{(2)}, a_4^{(2)}$ и т. д. Для последовательности блочных гамильтонианов $\{d_2^{(n)}, a_4^{(n)}\}$ имеют место симметрия ренормализационной группы и неподвижная точка седлового типа. Поскольку

выражения для исходных коэффициентов $d(k)$ и a_4 известны (см. (3.11)–(3.13)), то ре-нормгрупповые решения будут также функциями микроскопических параметров, плотности и температуры.

Критический режим имеет место для всех переменных $\rho_{\mathbf{k}}$ в критической точке. Поэтому критическую температуру можно определить из решения рекуррентных соотношений. Используя результаты, полученные в [24], приходим к выражению

$$A(\beta_c \tilde{V}(0))^2 + B\beta_c \tilde{V}(0) + D = 0, \quad (3.14)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 1 - f_0 - R^{(0)}\sqrt{\varphi_0}, \\ B &= -a_2, \\ D &= \frac{a_4 R^{(0)}}{\sqrt{\varphi_0}}, \end{aligned}$$

f_0, φ_0 – координаты приведенной неподвижной точки, $R^{(0)}$ – универсальная функция параметра S . В случае приближения модели ρ^4 оптимальное значение параметра деления фазового пространства на слои $S^* = 3.4252$. Это значение определяется из условия обращения в нуль коэффициента $d_2^{(n)}(0)$ в неподвижной точке [16]. Значения величин $f_0, \varphi_0, R^{(0)}$, соответствующие $S = S^*$, взяты из работы [24]. Из условия $\mu^* = 0$ [17] мы получаем уравнение

$$\mathcal{M}_3(0) = 0, \quad (3.15)$$

которое дает возможность определить критическую плотность системы.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В этом разделе представлены результаты расчетов критической точки газ-жидкость симметрической смеси, полученные с помощью предложенного нами метода. Здесь также проведено сравнение наших результатов с недавними результатами компьютерного моделирования методом Монте-Карло [13, 14].

Рассматриваемая система – это симметрическая бинарная смесь твердых шаров, взаимодействующих посредством потенциала

$$U_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\epsilon_{\gamma\delta}, & \sigma \leq r < \lambda\sigma, \\ 0, & r \geq \lambda\sigma, \end{cases}$$

где σ – диаметр твердых шаров, λ – область действия потенциала, $\epsilon_{\gamma\delta}$ – глубина потенциальной ямы. Для симметрической смеси $\epsilon_{aa} = \epsilon_{bb} = \epsilon \neq \epsilon_{ab}$. В данной работе мы выбираем $\lambda = 1.5$ и $\lambda = 2.0$, поскольку именно для этих значений λ имеются результаты компьютерного моделирования методом Монте-Карло.

Используя разбиение Вика–Чандлера–Андерсена [25], мы разделяем потенциал $U_{\gamma\delta}(r)$ на коротко- и дальнoдействующие части:

$$\Psi_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (4.1)$$

$$\Phi_{\gamma\delta}(r) = \begin{cases} -\epsilon_{\gamma\delta}, & 0 \leq r \leq \lambda\sigma, \\ 0, & r > \lambda\sigma. \end{cases} \quad (4.2)$$

В нашем случае системой отсчета является система твердых шаров диаметра σ (см. (4.1)). Фурье-преобразование функции (4.2) имеет вид

$$\tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(k) = \tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(0) \frac{3}{(\lambda x)^3} [-\lambda x \cos(\lambda x) + \sin(\lambda x)],$$

где

$$x = k\sigma, \quad \tilde{\Phi}_{\gamma\delta}(0) = -\epsilon_{\gamma\delta}\sigma^3 \frac{4\pi}{3} \lambda^3.$$

Формулы, по которым рассчитаны кумулянты $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0, \dots, 0)$, приведены в дополнении Б. Для величины $S_2(0)$ использовано приближение Перкуса–Йефика

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

Уравнения (3.14), (3.15) решаются численно с помощью самосогласованной процедуры, учитывающей зависимость коэффициентов a_2 и a_4 (так же как и кумулянтов $\mathcal{M}_n(0)$) от β_c .

Рис. 3

На рис. 3 показана зависимость критической температуры газ-жидкость T_c ($T_c = k_B T / \epsilon$) от микроскопического параметра $r = \epsilon_{ab} / \epsilon$, характеризующего относительную силу взаимодействия между частицами одинаковых и различных сортов при $\lambda = 1.5$ (рис. 3а) и $\lambda = 2.0$ (рис. 3б), сплошная линия – приближение модели ρ^4 , штриховая линия – гауссово приближение.

Рис. 4

На рис. 4 изображена зависимость критической плотности η_c от r при $\lambda = 1.5$ (штриховая линия) и $\lambda = 2.0$ (сплошная линия). Сравним наши результаты с результатами компьютерного моделирования методом Монте-Карло. При $\lambda = 1.5$ и $r = 0.72$ мы получаем $T_c = 1.055$, тогда как метод Монте-Карло дает $T_c = 1.06(1)$ [14]. При $\lambda = 2.0$ и $r = 1.0$ (случай однокомпонентной системы) мы получаем $T_c = 2.753$ и $\eta_c = 0.129$, тогда как компьютерное моделирование дает $T_c = 2.684(51)$ и $\eta_c = 0.123(43)$ [13].

5. ВЫВОДЫ

В этой работе предложен метод для изучения зависимости параметров критической точки газ-жидкость симметрической бинарной флюидной смеси от ее микроскопических свойств. Используя этот метод, мы рассчитали зависимость критической температуры и критической плотности бинарной смеси твердых шаров, взаимодействующих через потенциал “прямоугольной ямы”, от микроскопического параметра r , который является мерой относительного взаимодействия между частицами одинаковых и различных сортов. Наши результаты хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Свои результаты мы можем улучшить, как принимая во внимание область $\mathbf{k}$ с $|\mathbf{k}| > B$ (см. рис. 2), так и используя приближение более высокого порядка чем ρ^4 .

ДОПОЛНЕНИЕ А

Выражение для БСС двухкомпонентной флюидной смеси в представлении КП с выделенной системой отсчета может быть записано [18] в виде

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_1,$$

где

$$\Xi_0 = \sum_{N_a=0}^{\infty} \sum_{N_b=0}^{\infty} \prod_{\gamma=a}^b \frac{\exp(\beta \mu_0^\gamma N_\gamma)}{N_\gamma!} \int (d\Gamma) \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{\gamma, \delta=a,b} \sum_{i,j} \psi_{\gamma\delta}(r_{ij}) \right]$$

– БСС системы отсчета; $\beta = 1/k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура; $(d\Gamma) = \prod_{a,b} d\Gamma_{N_\gamma}$, $d\Gamma_{N_\gamma} = d\mathbf{r}_1^\gamma d\mathbf{r}_2^\gamma \dots d\mathbf{r}_{N_\gamma}^\gamma$ – элемент объема фазового пространства частиц сорта γ ; μ_0^γ – химический потенциал частиц сорта γ в системе отсчета.

Часть БСС, определенная в фазовом пространстве КП, имеет форму функционального интеграла:

$$\Xi_1 = \int (d\rho) \exp \left[\beta \sum_{\gamma} \mu_1^\gamma \rho_{0,\gamma} - \frac{1}{2\beta} \sum_{\gamma, \delta=a,b} \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\gamma\delta}(k) \rho_{\mathbf{k},\gamma} \rho_{-\mathbf{k},\delta} \right] J(\rho_a, \rho_b), \quad (\text{A.1})$$

где μ_1^γ – часть химического потенциала частиц сорта γ :

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

которая определяется из уравнения

$$\frac{\partial \ln \Xi_1}{\partial \beta \mu_1^\gamma} = \langle N_\gamma \rangle,$$

μ_γ – полный химический потенциал частиц сорта γ ,

$$\alpha_{\gamma\delta}(k) = \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}_{\gamma\delta}(k),$$

$\langle N_\gamma \rangle$ – среднее число частиц сорта γ . Переменные $\rho_{\mathbf{k},\gamma} = \rho_{\mathbf{k},\gamma}^c - i\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s$ ($\gamma = a, b$) в формуле (A.1) – коллективные переменные сорта γ , индексы c и s обозначают действительную и мнимую части $\rho_{\mathbf{k},\gamma}$; $\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c$ и $\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s$ описывают величину $\mathbf{k}$ -й моды флуктуаций числа частиц сорта γ . Каждая из величин $\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c$ и $\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s$ принимает все действительные значения от $-\infty$ до $+\infty$, $(d\rho)$ – элемент объема фазового пространства КП:

$$(d\rho) = \prod_{\gamma} d\rho_{0,\gamma} \prod_{\mathbf{k} \neq 0}' d\rho_{\mathbf{k},\gamma}^c d\rho_{\mathbf{k},\gamma}^s.$$

Штрих возле знака произведения обозначает, что $\mathbf{k}$ изменяется в верхнем полупространстве. Величина $J(\rho_a, \rho_b)$ есть якобиан перехода к КП, усредненный по системе отсчета,

$$J(\rho_a, \rho_b) = \int (d\nu) \prod_{\gamma=a}^b \exp \left[i2\pi \sum_{\vec{k}} \nu_{\mathbf{k},\gamma} \rho_{\mathbf{k},\gamma} \right] \times \\ \times \exp \left[\sum_{n \geq 1} \frac{(-i2\pi)^n}{n!} \sum_{\gamma_1 \dots \gamma_n} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n} M_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \nu_{\mathbf{k}_1, \gamma_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_n, \gamma_n} \right],$$

где переменные $\nu_{\mathbf{k},\gamma}$ – сопряженные к КП $\rho_{\mathbf{k},\gamma}$; $M_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n)$ – n -й кумулянт, связанный с n -частичным структурным фактором системы отсчета $S_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(k_1, \dots, k_n)$ соотношением

$$M_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) = \sqrt[n]{N_{\gamma_1} \dots N_{\gamma_n}} S_{\gamma_1 \dots \gamma_n}(k_1, \dots, k_n) \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n},$$

где $\delta_{\mathbf{k}_1+\dots+\mathbf{k}_n}$ – символ Кронекера.

Кумулянт $M_{\gamma_1\dots\gamma_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n)$ имеет сложную зависимость от волновых векторов $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n$. Здесь и далее величину $M_{\gamma_1\dots\gamma_n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n)$ заменяем ее значением в длинноволновом пределе $M_{\gamma_1\dots\gamma_n}(0, \dots, 0)$. Функция $\tilde{\phi}_{\gamma\delta}(k)$ есть преобразование Фурье потенциала притяжения $\phi_{\gamma\delta}(r)$. Она отрицательна при малых $\mathbf{k}$ и $\lim_{\mathbf{k}\rightarrow\infty} \tilde{\phi}_{\gamma\delta}(k) = 0$.

В формуле (А.1) мы переходим к КП $\rho_{\mathbf{k}}$ и $c_{\mathbf{k}}$ (соответственно к $\omega_{\mathbf{k}}$ и $\gamma_{\mathbf{k}}$) с помощью ортогонального линейного преобразования

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\rho_{\mathbf{k},a} + \rho_{\mathbf{k},b}), & c_{\mathbf{k}} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\rho_{\mathbf{k},a} - \rho_{\mathbf{k},b}), \\ \omega_{\mathbf{k}} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\nu_{\mathbf{k},a} + \nu_{\mathbf{k},b}), & \nu_{\mathbf{k}} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\nu_{\mathbf{k},a} - \nu_{\mathbf{k},b}).\end{aligned}\tag{A.2}$$

Теперь $\rho_{\mathbf{k}}$ и $c_{\mathbf{k}}$ связаны соответственно с модами флуктуаций общей плотности частиц и относительной плотности (или концентрации) частиц.

Окончательно для Ξ_1 получаем представление в виде соотношений (2.3)–(2.7).

ДОПОЛНЕНИЕ Б

Кумулянты $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0)$ с $n \leq 4$ выражаются через исходные кумулянты $\mathcal{M}_{\gamma_1\dots\gamma_n}(0, \dots, 0)$ ($\gamma_1, \dots, \gamma_n = a, b$) следующим образом [20]:

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_1^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_a(0) + \mathcal{M}_b(0) = \langle N \rangle, \\ \mathcal{M}_1^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_a(0) - \mathcal{M}_b(0) = \langle N_a \rangle - \langle N_b \rangle, \\ \mathcal{M}_2^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_{aa}(0) + \mathcal{M}_{bb}(0) + 2\mathcal{M}_{ab}(0), \\ \mathcal{M}_2^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_{aa}(0) - \mathcal{M}_{bb}(0), \\ \mathcal{M}_2^{(2)}(0) &= \mathcal{M}_{aa}(0) + \mathcal{M}_{bb}(0) - 2\mathcal{M}_{ab}(0), \\ \mathcal{M}_3^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) + \mathcal{M}_{bbb}(0) + 3[\mathcal{M}_{aab}(0) + \mathcal{M}_{abb}(0)], \\ \mathcal{M}_3^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) - \mathcal{M}_{bbb}(0) + \mathcal{M}_{aab}(0) - \mathcal{M}_{abb}(0), \\ \mathcal{M}_3^{(2)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) + \mathcal{M}_{bbb}(0) - \mathcal{M}_{aab}(0) - \mathcal{M}_{abb}(0), \\ \mathcal{M}_3^{(3)}(0) &= \mathcal{M}_{aaa}(0) - \mathcal{M}_{bbb}(0) - 3[\mathcal{M}_{aab}(0) - \mathcal{M}_{abb}(0)], \\ \mathcal{M}_4^{(0)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) + \mathcal{M}_{bbbb}(0) + \\ &\quad + 4[\mathcal{M}_{aaab}(0) + \mathcal{M}_{abbb}(0)] + 6\mathcal{M}_{aabb}(0), \\ \mathcal{M}_4^{(1)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) - \mathcal{M}_{bbbb}(0) + 2[\mathcal{M}_{aaab}(0) - \mathcal{M}_{abbb}(0)], \\ \mathcal{M}_4^{(2)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) + \mathcal{M}_{bbbb}(0) - 2\mathcal{M}_{aabb}(0), \\ \mathcal{M}_4^{(3)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) - \mathcal{M}_{bbbb}(0) - 2[\mathcal{M}_{aaab}(0) - \mathcal{M}_{abbb}(0)], \\ \mathcal{M}_4^{(4)}(0) &= \mathcal{M}_{aaaa}(0) + \mathcal{M}_{bbbb}(0) - \\ &\quad - 4[\mathcal{M}_{aaab}(0) + \mathcal{M}_{abbb}(0)] + 6\mathcal{M}_{aabb}(0).\end{aligned}\tag{Б.1}$$

Такие же соотношения справедливы при $\mathbf{k}_i \neq 0$.

N -й кумулянт $\mathcal{M}_n^{(i_n)}(0)$ с $i_n = 0$ связан с n -м структурным фактором однокомпонентной системы $S_n(0)$ [20],

$$\mathcal{M}_n^{(0)}(0) = \langle N \rangle S_n(0).$$

Структурные факторы $S_n(0)$ ($n \geq 2$) выражаются через $S_2(0)$ с помощью цепочки уравнений для корреляционных функций [26, 27]. Кумулянты с $i_n \neq 0$ выражаются через $\mathcal{M}_n^{(0)}(0)$ (см. формулу (4.8) в [20]).

Список литературы

- [1] *P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott.* Philos. T. Roy. Soc. A. 1980. V. 298. P. 1442.
- [2] *J. S. Rowlinson, F. L. Swinton.* Liquids and Liquid Mixtures. London: Butterworth, 1982.
- [3] *M. C. Abramo, C. Caccamo, G. Giunta.* Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 3279.
- [4] *D. B. McGuigan, P. A. Monson.* Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 3.
- [5] *C. Caccamo, G. Malescio.* Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 6384.
- [6] *G. Malescio.* Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 6241.
- [7] *X. S. Chen, F. Forstmann.* J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 3696.
- [8] *G. Malescio.* J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 648.
- [9] *C. Caccamo, G. Giunta.* Mol. Phys. 1993. V. 78. P. 83.
- [10] *J. R. Recht, A. Z. Panagiotopoulos.* Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 843.
- [11] *D. G. Green, G. Jackson, E. de Miguel, L. R. Rull.* J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 3190.
- [12] *N. B. Wilding.* Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 6627.
- [13] *E. de Miguel.* Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 1347.
- [14] *N. B. Wilding.* Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 2201.
- [15] *И. Р. Юхновский, М. Ф. Головкин.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980.
- [16] *И. Р. Юхновский.* Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. Киев: Наукова думка, 1985.
- [17] *I. R. Yukhnovskii, V. O. Kolomiets, I. M. Idzyk.* J. Stat. Phys. 1995. V. 80. P. 405.
- [18] *О. В. Пацаган, И. Р. Юхновский.* ТМФ. 1990. Т. 83. № 1. С. 72.
- [19] *О. В. Patsahan.* Cond. Matt. Phys. 1995. № 5. P. 124.
- [20] *I. R. Yukhnovskii, O. V. Patsahan.* J. Stat. Phys. 1995. V. 81. P. 647.
- [21] *О. В. Пацаган.* УФЖ. 1996. Т. 41. С. 877.
- [22] *М. Р. Kozlovskii, I. V. Pylyuk, V. V. Duhovii.* Cond. Mat. Phys. 1997. № 11. P. 17.
- [23] *М. Абрамовиц, И. Стиган.* Справочник по специальным функциям. М.: Мир, 1979.
- [24] *М. П. Козловський, І. Р. Юхновський.* Метод самоузгодженого опису критичної поведінки тривимірних ізінгоподібних систем на мікроскопічному рівні. Препринт ІФКС-97-25У. Львів: Інститут фізики конденсованих систем, 1997.
- [25] *J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen.* J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 12.
- [26] *И. Р. Юхновский, И. М. Идзик.* Термодинамический предел вблизи критической точки жидкость-пар. Препринт ИТФ-85-97Р. Киев: Институт теоретической физики, 1985.
- [27] *G. Stell.* Cluster expansions for classical systems in equilibrium. In: The Equilibrium Theory of Classical Fluids. Eds. H. L. Frish, J. L. Lebowitz. New York: Benjamin, 1964. P. 171.

Поступила в редакцию 8.XII.1999 г.,
после доработки 24.III.2000 г.