Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Мартынов, Новый взгляд на старый подход к теории критических явлений,
ТМФ, 1999, том 119, номер 3, 498–516

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf754>

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: 3.93.64.190

26 апреля 2023 г., 15:57:53

© 1999 г.

Г. А. Мартынов*

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА СТАРЫЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

На основе уравнения Орнштейна–Цернике построена теория критических явлений в жидкостях. Установлено множество ранее неизвестных деталей критических явлений.

Первая теория критических явлений была создана в 1914 г. Орнштейном и Цернике (ОЦ) на основе предложенного ими уравнения (см. [1]). В дальнейшем, однако, выяснилось, что уравнение ОЦ определяет так называемые классические критические индексы, довольно сильно отличающиеся от тех, что дает эксперимент (см. [2]). Это никого особенно не удивляло, т.к. долгое время уравнение ОЦ считалось не столько уравнением, сколько определением прямой корреляционной функции. И, казалось, нет ничего предосудительного в том, что в некоторых случаях это определение может быть бесполезным. Однако в 1960 г. Морита и Хироике показали, что уравнение ОЦ является точным эквивалентом распределения Гиббса, т.к. оно может быть получено из последнего путем строгих математических преобразований, причем без введения каких бы то ни было дополнительных ограничений, кроме предположения о парном характере взаимодействия частиц (см. [3]). Затем в [4] это же уравнение было получено из иерархии Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ), причем также путем строгих математических преобразований. А если это так, то из уравнения ОЦ должны следовать в точности те же результаты, что из распределения Гиббса или из иерархии ББГКИ. Это и была одна из причин, которая заставила меня вернуться к данной проблеме.

Вторая – и, пожалуй, главная – причина заключалась в том, что современная теория критических явлений в основном строится на анализе дискретных решеточных моделей типа модели Изинга, причем полученные таким образом результаты без должного обоснования переносятся на жидкости, которые, как известно, относятся к классу непрерывных систем. Насколько это правомочно? Ответить на этот вопрос можно, только построив теорию критических явлений для жидкостей, а затем сравнив полученные таким образом результаты с теми, которые дает теория решеточных систем.

*Институт физической химии РАН, Москва, Россия. E-mail: martynov@Imm.phyche.msk.su

В настоящем сообщении будет показано, что на основе уравнения ОЦ действительно можно построить теорию критических явлений, причем *почти* без каких-либо дополнительных постулатов или гипотез (во всяком случае, число этих гипотез много меньше, чем в классической теории Уидома–Каданова–Вильсона). При этом весь ход рассуждений оказывается весьма простым и *логически прозрачным*. Однако, что значительно важнее, новый подход позволяет выявить множество ранее неизвестных деталей критических явлений (например, установить закон, по которому происходит переход от критической области фазовой диаграммы к регулярной области, найти более точный вид функции распределения и т.д.). И, наконец, последнее. В настоящее время в теории критических явлений осталась нерешенной одна единственная принципиальная задача – построение теории критических явлений в кулоновских системах (электролитах). В своем обзоре, посвященном этой проблеме, Фишер отметил, что ни один из существующих подходов в данном случае не дает положительных результатов (см. [5]). В то же время уравнение ОЦ легко обобщается на случай кулоновских систем (см. [6], а также [7]). И если будет доказано, что оно одновременно является надежной основой для построения теории критических явлений в обычных жидкостях, то появится надежда, что с его помощью удастся решить также и проблему критических явлений в кулоновских системах.

1. АСИМПТОТИКА ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РЕГУЛЯРНОЙ ОБЛАСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Как известно, уравнение ОЦ имеет вид [6]

$$h(r) = C(r) + \rho \int_V C(t) h(r-t) d^3t, \quad (1)$$

где общая корреляционная функция

$$h(r) = G(r) - 1 = \exp \left[-\frac{\Phi(r)}{\theta} + \omega(r) \right] - 1, \quad (2)$$

$\Phi(r)$ – потенциал взаимодействия частиц, $\theta = kT$ – температура, $\rho = N/V$ – плотность, $\omega(r)$ – термический потенциал, r – расстояние между частицами,

$$C(r) = h(r) - \omega(r) + B(r) \quad (3)$$

– прямая корреляционная функция и $B(r)$ – бридж-функционал.

Строго говоря, уравнение ОЦ является замкнутым, т.к. значения бридж-функционала формально известны постольку, поскольку для B известен диаграммный ряд (см. [8]). Однако практически воспользоваться этим рядом невозможно, т.к. диаграммы слишком сложны и их слишком много. Поэтому реально уравнение ОЦ оказывается незамкнутым. В теории жидкостей этот недостаток устраняется путем введения приближенного уравнения замыкания, связывающего между собой B и ω . Однако, к сожалению, в

выборе этого уравнения существует определенный произвол. И хотя путем соответствующего подбора функций $B = B(\omega)$ удастся достичь очень хороших результатов (см., например, [9]), тем не менее этот произвол является слабым местом теории. Но, что замечательно, при рассмотрении критических явлений произвол в выборе уравнения замыкания *почти* исчезает благодаря тому, что в них главную роль играют асимптотические свойства функций распределения.

Для простоты будем считать, что потенциал взаимодействия

$$\Phi(r) = 0 \quad \text{при} \quad r > R_\Phi \quad (4)$$

и что область асимптотического поведения расположена при $r > R_\Phi$. Это условие не накладывает никаких дополнительных ограничений на все последующие рассуждения, т.к. конкретное значение R_Φ можно выбрать сколь угодно большим.

Из условия ослабления корреляций следует, что при $r \rightarrow \infty$ все корреляционные функции стремятся к нулю. Благодаря этому в асимптотической области расстояний уравнение ОЦ можно линеаризовать. Поскольку из диаграммного разложения следует, что [6]

$$\frac{B(r)}{\omega(r)} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty, \quad (5)$$

в (1) бридж-функционал, стоящий перед интегралом, можно опустить. В результате после несложных преобразований получаем асимптотическое уравнение ОЦ (см. [6])

$$\frac{d\psi}{dr} = 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) [\psi(r+t) - \psi(r-t)] t dt \quad (6)$$

(здесь мы для краткости положили $r\omega = \psi$).

Прямой подстановкой убеждаемся, что решение асимптотического уравнения ОЦ в регулярной области фазовой диаграммы имеет вид

$$\omega \rightarrow \omega^{(\text{rg})} = \frac{1}{r} \sum_k A_k \exp(-\lambda_k r), \quad (7)$$

где λ_k — k -й корень трансцендентного уравнения

$$1 = 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\text{sh}(\lambda_k t)}{\lambda_k t} t^2 dt, \quad (8)$$

а соответствующая ему амплитуда (см. [10]) дается формулой

$$A_k = \frac{\lambda_k}{2(2\pi\rho)^2 \int_0^\infty C\left(\frac{t}{\lambda_k}\right) \left[\text{ch } t - \frac{\text{sh } t}{t}\right] t^2 dt}. \quad (9)$$

В (8) и (9) под знаками интегралов стоят произведения $C(r) \exp(\lambda_k r)$, которые при $r \rightarrow \infty$ должны стремиться к нулю, для того чтобы эти интегралы сходились. Последнее, однако, возможно только в том случае, если $C(r)$ убывает на бесконечности быстрее, чем возрастает $\exp(\lambda_k r)$. Это накладывает определенные ограничения на значения λ_k . Действительно, благодаря условию (4) в асимптотической области расстояний прямую корреляционную функцию можно записать в виде

$$C = \sum_{l=2}^{\infty} \frac{1}{l!} \omega^l + B.$$

Предположим сначала, что $B = 0$. В этом случае, оставляя в сумме только главный член, пропорциональный ω^2 , получим

$$C = \frac{1}{2!} \omega^2 = \frac{1}{2!} \left[\sum_l A_l \exp(-\lambda_l r) \right]^2 = \frac{1}{2!} \sum_{k'} \sum_{k''} \exp(-(\lambda_{k'} + \lambda_{k''})r).$$

Очевидно, что при этом произведение $C(r) \exp(-\lambda_k r)$ будет стремиться к нулю только при условии, что при всех значениях k, k' и k'' все $\lambda_{k'} + \lambda_{k''} > \lambda_k$. Если B компенсирует в C все члены порядка ω^k вплоть до $k = \tilde{K}$, то условие сходимости интегралов можно записать в виде

$$\sum_{k'=1}^{\tilde{K}} \lambda_{k'} > \lambda_k.$$

Перенумеруем λ_k в порядке их убывания:

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_{\infty} > 0. \quad (10)$$

Полагая затем $\lambda_{k'} = \dots = \lambda_{\tilde{K}}$ равным их минимальному значению λ_{∞} , а λ_k – равным его максимальному значению λ_1 , запишем условие одновременного существования *всех* интегралов, входящих в (8) и (9), в виде $\tilde{K} \lambda_{\infty} \geq \lambda_1$ или

$$\lambda_1 \geq \lambda_k \geq \frac{\lambda_1}{\tilde{K}}, \quad k = 1, 2, \dots, \infty. \quad (11)$$

При нарушении этого неравенства трансцендентное уравнение (8) теряет смысл, т.к. его правая часть обращается в бесконечность. Одновременно в бесконечность обращается и знаменатель в формуле (9), а все определяемые этой формулой амплитуды A_k – в нуль. Это означает, что при нарушении неравенства (11) решение асимптотического уравнения ОЦ исчезает, а вместе с ним исчезает и решение полного уравнения ОЦ. По всей вероятности, это указывает на то, что в точке исчезновения решения происходит фазовый переход первого рода (напомню, что согласно теореме Ли и Янга точки фазового перехода представляют собой особые точки статистической суммы, а точки исчезновения решения как раз и являются таковыми; см. [11]).

2. РЕГУЛЯРНОЕ АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В термодинамике координаты критической точки $\rho = \rho_c$, $\theta = \theta_c$ определяются двумя соотношениями (см. [12])

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\theta} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{\theta} = 0, \quad (12)$$

где $P(\rho, \theta)$ – давление. В этом и третьем разделах будут рассмотрены следствия первого из этих условий, четвертый раздел посвящен анализу второго условия.

Как известно, в статистической механике изотермическая сжимаемость κ_{θ} определяется формулой (см. [13])

$$\kappa_{\theta} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\theta} = \frac{1}{\rho\theta} \left(1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} h(t)t^2 dt\right).$$

Положим в уравнении ОЦ, записанном для фурье-образов,

$$1 + h(k) = \frac{1}{1 - C(k)}$$

волновой вектор $k = 0$. Подставляя найденное таким образом выражение в κ_{θ} , получим другое, эквивалентное предыдущему, определение сжимаемости

$$\frac{1}{\kappa_{\theta}} = \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\theta} = \rho\theta \left[1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} C(t)t^2 dt\right]. \quad (13)$$

Поэтому в критической точке, где $\kappa_{\theta} = \infty$, должно выполняться условие

$$1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} C(t)t^2 dt = 0. \quad (14)$$

Оно совместимо с трансцендентным уравнением (8) только в том случае, если

$$\lambda = 0, \quad R_c = \frac{1}{\lambda} = \infty, \quad (15)$$

где R_c – радиус корреляции в критической точке (напомним, что согласно (11) при $\lambda_1 \rightarrow 0$ ширина коридора также стремится к нулю и все $\lambda_k \rightarrow \lambda \rightarrow 0$). Вследствие этого в самой критической точке регулярная асимптотика $\omega^{(rg)}$ исчезает из-за того, что при $\lambda = 0$ все амплитуды A_k обращаются в нуль (см. формулу (9)). Однако в критической области, где λ уже достаточно мало, но все еще не равно нулю, они отличны от нуля. Возникает вопрос, по какому закону происходит вырождение регулярного асимптотического поведения?

Чтобы ответить на него, заметим сначала, что из условия (5) следует, что с приближением к критической точке в нуль должна обратиться не только сама корреляционная

функция ω , но и регулярная часть бридж-функционала $B^{(\text{rg})}$, т.к. $\omega > B^{(\text{rg})}$. Одновременно в нуль должна обратиться и регулярная часть прямой корреляционной функции $C^{(\text{rg})}$, которая порождает регулярную асимптотику. Обоим этим условиям можно удовлетворить, только положив

$$B^{(\text{rg})} = -h + \omega = \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \omega^k. \quad (16)$$

Несмотря на обращение в нуль регулярной составляющей асимптотики, функция распределения в самой критической точке отнюдь не исчезает, на что указывает тот факт, что в критической точке по-прежнему существует целый ряд термодинамических параметров (давление, химический потенциал и т.д.). Поэтому в ближайшей окрестности этой точки должны появиться *критические* составляющие корреляционных функций, отличные от нуля только внутри критической области. Учитывая это, положим

$$\omega^{(\infty)} = \omega^{(\text{rg})} + \omega^{(c)}, \quad B^{(\infty)} = B^{(\text{rg})} + B^{(c)}, \quad C^{(\infty)} = C^{(\text{rg})} + C^{(c)}, \quad (17)$$

где в самой критической точке $\omega^{(\text{rg})} = B^{(\text{rg})} = C^{(\text{rg})} = 0$. Будем также считать, что

$$B^{(c)} = K\omega^\delta, \quad C^{(c)} = K\omega^\delta, \quad (18)$$

где K и δ – некоторые константы. На данном этапе эти соотношения можно рассматривать как гипотезу. Однако в следующих разделах мы получим многократные подтверждения правильности этих выражений, а также найдем формулы для определения входящих в них констант. И если исходить из предположения, что задача имеет единственное решение, то все эти факты можно рассматривать как доказательство гипотезы (18).

Из формулы (9) следует, что при $\lambda \rightarrow 0$ основной вклад в амплитуды регулярной асимптотики дают большие расстояния, где $C = C^{(\infty)}$. В критической области, где все $\lambda_k \approx \lambda$ (см. (11)), имеем значения

$$\omega^{(\text{rg})} \approx A \frac{e^{-\lambda r}}{r}.$$

Подставляя это выражение в (18), получим

$$C^{(\infty)} \left(\frac{t}{\lambda} \right) = C^{(c)} \left(\frac{t}{\lambda} \right) = \lambda^\delta K A \frac{e^{-\delta t}}{t^\delta}, \quad (19)$$

где $t = \lambda r$. В свою очередь, подстановка (19) в (9) дает

$$A^{1+\delta} = \frac{\lambda^{5-\delta}}{2(2\pi\rho)^2 K \int_0^\infty e^{-\delta t} \left(\text{ch } t - \frac{\text{sh } t}{t} \right) t^{2-\delta} dt}. \quad (20)$$

Легко показать, что если в этом выражении $\delta > 5$, то интеграл в знаменателе расходится при $t = 0$; если же $\delta < 3$, то интеграл расходится на верхнем пределе. Это означает, что критическая асимптотика, определяемая формулой (18), может существовать только при значениях δ , удовлетворяющих неравенствам

$$3 < \delta < 5. \quad (21)$$

Чтобы записать (20) в более простом виде, формально положим

$$5 - \delta = \eta(1 + \delta), \quad (22)$$

где η — некоторая константа (как мы увидим ниже, это равенство представляет собой известное соотношение подобия, устанавливающее связь между двумя критическими индексами η и δ , его обоснование будет дано в пятом разделе статьи). Подставляя (22) в (20) и извлекая корень, получим

$$A = \lambda^\eta A_0, \quad (23)$$

где константа

$$A_0(\rho, \delta) = \frac{1}{\{2(2\pi\rho)^2 K \int_0^\infty e^{-\delta t} (\operatorname{ch} t - \frac{\operatorname{sh} t}{t}) t^{2-\delta} dt\}^{\frac{1}{1+\delta}}} \quad (24)$$

от λ не зависит. Эти формулы и описывают поведение регулярной асимптотики в критической области.

3. КРИТИЧЕСКАЯ АСИМПТОТИКА

Чтобы найти $\omega^{(c)}$, необходимо вновь обратиться к асимптотическому уравнению ОП (8). Будем искать его решение в виде

$$\psi(r) = D \frac{\exp(-\lambda r)}{r^\eta}, \quad (25)$$

где η и D — две новые неизвестные константы (как мы увидим ниже, первая из них совпадает с константой η , введенной с помощью формулы (22)). Подставляя это выражение в асимптотическое уравнение ОП, получим

$$-\lambda \frac{e^{-\lambda r}}{r^\eta} - \eta \frac{e^{-\lambda r}}{r^{1+\eta}} = 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) \left\{ \frac{e^{-\lambda(r+t)}}{(r+t)^\eta} - \frac{e^{-\lambda(r-t)}}{(r-t)^\eta} \right\} t dt, \quad (26)$$

что после сокращения на $\exp(-\lambda r)$ дает

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{r^\eta} + \frac{\eta}{r^{1+\eta}} &= 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{(r+t)^\eta e^{\lambda t} - (r-t)^\eta e^{-\lambda t}}{(r^2 - t^2)^\eta} t dt = \\ &= 2\pi\rho \int_0^\infty \frac{C(t)}{(r^2 - t^2)^\eta} \times \\ &\quad \times \{r^\eta (e^{\lambda t} - e^{-\lambda t}) + \eta r^{\eta-1} (e^{\lambda t} + e^{-\lambda t}) t + \dots\} t dt. \end{aligned} \quad (27)$$

Поскольку $C(t)$ – короткодействующая функция, обращающаяся в нуль практически уже при $r > 2\sigma$ (σ – диаметр частиц), интеграл в (27) берется по области малых расстояний $0 \leq t \leq 2\sigma$. Нас же в данном случае интересует область больших расстояний $r \gg 2\sigma$, где без существенной ошибки можно положить $(r^2 - t^2)^\eta \approx r^{2\eta}$. В результате с точностью до членов порядка $1/r^{2+\eta}$ равенство (27) принимает вид

$$\frac{\lambda}{r^\eta} + \frac{\eta}{r^{1+\eta}} = \frac{\lambda}{r^\eta} 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\text{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt + \frac{\eta}{r^{1+\eta}} 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \text{ch}(\lambda t) t^2 dt. \quad (28)$$

Приравнявая в (28) члены при одинаковых степенях r , получим два условия:

$$1 = 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\text{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt, \quad 1 = 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \text{ch}(\lambda t) t^2 dt. \quad (29)$$

Для того чтобы (25) было решением асимптотического уравнения ОЦ, эти условия должны выполняться одновременно. В критической области, где $\lambda \approx 0$, они действительно совпадают друг с другом. Однако в регулярной области фазовой диаграммы, где λ отлично от нуля, решение типа (25) с $\eta \neq 0$ невозможно, т.к. здесь равенства (29) несовместимы. Поэтому в регулярной области фазовой диаграммы решение (25) должно исчезать, что предполагает обращение в нуль амплитуды D .

Так как асимптотическое уравнение ОЦ линейно по отношению к неизвестной функции ψ , его общее решение можно записать в виде

$$\omega^{(\infty)}(r) = A \frac{e^{-\lambda r}}{r} + D \frac{e^{-\lambda r}}{r^{1+\eta}}, \quad (30)$$

где согласно вышесказанному

$$\begin{aligned} A = \lambda^\eta A_0 \rightarrow 0, \quad D \neq 0 & \text{ в критической области,} \\ A \neq 0, \quad D = 0 & \text{ в регулярной области.} \end{aligned} \quad (31)$$

Это соотношение определяет общий вид асимптотики корреляционной функции ω на всей фазовой диаграмме (в регулярной области, помимо главного члена $A \exp(-\lambda r)/r$, появляются еще дополнительные слагаемые; см. (7)).

4. СЛЕДСТВИЯ УСЛОВИЯ $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_\theta = 0$

Следующая задача – показать, что полученные выражения одновременно удовлетворяют второму термодинамическому условию (12), а также определить вид констант K и λ .

Рассмотрение критических явлений мы начали с доказательства, что первое условие (12) совместимо с асимптотическим уравнением ОЦ только тогда, когда $\lambda = 0$. Покажем теперь, что обращение λ в нуль гарантирует одновременно также и согласованность второго условия (12) с уравнением ОЦ. С этой целью продифференцируем обе части (13) по ρ . В результате получим

$$\rho \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} = -\theta \left[4\pi\rho \int_0^\infty C(t) t^2 dt + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) t^2 dt \right], \quad (32)$$

где

$$C_\rho = \rho \frac{\partial C}{\partial \rho}$$

— новая неизвестная функция. Благодаря второму условию (12) и соотношению (14) в критической точке условие (32) сводится к равенству

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t)t^2 dt = 0. \quad (33)$$

Покажем теперь, что это же равенство следует и непосредственно из асимптотического уравнения ОЦ при $\lambda \rightarrow 0$. Для этого продифференцируем (6) по ρ , что дает

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_\rho(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty C(t)[\psi_\rho(r+t) - \psi_\rho(r-t)]t dt = \\ = \frac{d\psi(r)}{dr} + 2\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t)[\psi(r+t) - \psi(r-t)]t dt, \end{aligned} \quad (34)$$

где

$$\psi_\rho = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho},$$

а в правой части стоит известная функция

$$\psi(r) = r\omega^{(\infty)}(r) = Ae^{-\lambda r} + D \frac{e^{-\lambda r}}{r^\eta}. \quad (35)$$

Подставляя первое слагаемое $\exp(-\lambda r)$ в правую часть (34), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_\rho(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty C(t)[\psi_\rho(r+t) - \psi_\rho(r-t)]t dt = \\ = -e^{-\lambda r} \left\{ \lambda + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \operatorname{sh}(\lambda t)t dt \right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

Очевидно, что в этом случае ψ_ρ также надо искать в виде $\exp(-\lambda r)$, что после подстановки в (36) и сокращения на $\lambda \exp(-\lambda r)$ дает

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\operatorname{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt = - \left\{ 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho \frac{\operatorname{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt \right\}. \quad (37)$$

Согласно (8) левая часть этого равенства равна нулю. Соответственно и правая его часть также должна быть равна нулю:

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \frac{\operatorname{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt = 0. \quad (38)$$

Подставляя затем вторую составляющую функции ψ (т.е. $\exp(-\lambda r)/r^\eta$) в правую часть (34), приходим к заключению, что в этом случае ψ_ρ имеет тот же вид, но при условии

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \operatorname{ch}(\lambda t) t^2 dt = 0. \quad (39)$$

В критической области, где $\lambda \approx 0$, оба эти условия совпадают как между собой, так и с (33). Поэтому при $\lambda \rightarrow 0$ выполняются оба термодинамических условия (12) одновременно, что и требовалось доказать.

Перейдем теперь к рассмотрению констант K и λ . Заметим сначала, что поскольку $\psi(r)$ имеет вид суммы двух слагаемых, то и общее решение (34) должно иметь вид суммы

$$\psi_\rho(r) = A_\rho e^{-\lambda r} + D_\rho \frac{e^{-\lambda r}}{r^\eta}, \quad (40)$$

где A_ρ и D_ρ – новые константы. Очевидно, что поскольку

$$\psi_\rho = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho},$$

то то же выражение может быть получено и непосредственно из (30), но при условии, что

$$\lambda_\rho = \lambda \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} = 0, \quad \lambda = \lambda(\theta).$$

Полагая $\lambda(\theta) = \lambda(\theta_c + \Delta\theta) = \lambda(\theta_c) + \lambda'(\theta_c)\Delta\theta^\nu$ и учитывая, что $\lambda(\theta_c) = 0$, получим известное соотношение теории критических явлений

$$\lambda(\theta) = \operatorname{const} \cdot \Delta\theta^\nu, \quad (41)$$

где ν – новый критический индекс.

Полагая $\lambda t = t'$, запишем равенство (38) в виде

$$1 + \frac{4\pi\rho}{\lambda^3} \int_0^\infty C_\rho\left(\frac{t}{\lambda}\right) \frac{\operatorname{sh}(t)}{t} t^2 dt = 0.$$

Отсюда следует, что при $\lambda \rightarrow 0$ основной вклад в интеграл дают асимптотические значения $C_\rho(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Заменяя на этом основании C_ρ на $C_\rho^{(\infty)}$ в (38), получим

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho^{(\infty)}(t) \frac{\operatorname{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt = 0. \quad (42)$$

Рассуждая аналогичным образом, можно также преобразовать (8) к виду

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C^{(\infty)}(t) \frac{\operatorname{sh}(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt = 0. \quad (43)$$

Поскольку оба эти соотношения определяют значение одного и того же параметра λ , они должны совпадать между собой. Это может быть только при условии, что

$$C^{(\infty)}(t) = -C_\rho^{(\infty)}(t) \quad \text{или} \quad C^{(\infty)} = -\rho \frac{\partial C^{(\infty)}}{\partial \rho}.$$

Решая это дифференциальное уравнение, получим

$$C^{(\infty)}(r; \rho, \theta_c) = \frac{\rho_c}{\rho} C^{(\infty)}(r; \rho_c, \theta_c) = \frac{\rho_c}{\rho} C_c^{(\infty)}. \quad (44)$$

С другой стороны, поскольку $C^{(\infty)} = K\omega^\delta$, то то же дифференциальное уравнение можно записать в виде

$$\rho \frac{\partial K}{\partial \rho} \omega^\delta + K \delta \omega^{\delta-1} \rho \frac{\partial \omega}{\partial \rho} = -K \omega^\delta. \quad (45)$$

Так как по определению K не зависит от r , а $\omega = \omega(r)$, то это равенство может выполняться только при

$$\omega_\rho = \rho \frac{\partial \omega}{\partial \rho} = \mu \omega,$$

где μ — некоторая новая константа. Подставляя $\mu\omega(r)$ в (45) и сокращая на ω^δ , получим

$$\rho \frac{\partial K}{\partial \rho} = -(1 + \mu\delta)K. \quad (46)$$

Решение этого уравнения имеет вид $K = (\rho_c/\rho)^{1+\mu\delta}$. Подставляя это выражение в формулу (24) для A_0 , найдем, что $A_0 \sim \rho^{-(1-\mu\delta)/(1+\delta)}$. Поэтому

$$A_\rho = \rho \frac{\partial A}{\partial \rho} = \lambda^\eta \rho \frac{\partial A_0}{\partial \rho} \sim -\frac{1-\mu\delta}{1+\delta} A_0 = \mu A_0. \quad (47)$$

Это равенство может выполняться только при $\mu = -1$. В результате окончательно получаем (см. (46))

$$K = \left(\frac{\rho_c}{\rho}\right)^{1-\delta}, \quad \omega_\rho = -\omega(r; \rho, \theta_c) = \frac{\rho_c}{\rho} \omega(r; \rho_c, \theta_c) \equiv \frac{\rho_c}{\rho} \omega_c, \quad (48)$$

$$A_0 = \frac{\rho_c}{\rho} A_0^c, \quad D = \frac{\rho_c}{\rho} D^c,$$

откуда сразу следует, что $C^{(\infty)} = K\omega^\delta = (\rho_c/\rho)C^{(\infty)} \equiv (\rho_c/\rho)C_c^{(\infty)}$ (см. (44)).

Подведем итоги. Анализ первого условия (12) показал, что оно выполняется только тогда, когда радиус корреляции $R_c = 1/\lambda = \infty$, когда в критической области амплитуда регулярной асимптотики $A = \lambda^\eta A_0 \rightarrow 0$ при $\lambda \rightarrow 0$ и когда возникшая вместо регулярной асимптотики критическая асимптотика имеет вид $\omega^{(c)} = D e^{-\lambda r}/r^{1+\eta}$. В

свою очередь, анализ второго условия (12) позволил установить, что термодинамическое равенство $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_\theta = 0$ автоматически выполняется при $R_c = \infty$, что в критической области радиус корреляции является функцией только температуры, $R_c = R_c(\theta)$, что прямая корреляционная функция $C^{(\infty)} \approx (\rho_c / \rho)$, что термический потенциал также меняется по закону $\omega \approx (\rho_c / \rho)$ и, следовательно, коэффициенты $A_0 \approx (\rho_c / \rho) A_0^c$, $D \approx (\rho_c / \rho) D^c$ и, наконец, что константа K , определяющая асимптотический вид прямой корреляционной функции $C^{(\infty)} = K \omega^\delta$, равна $K = (\rho_c / \rho)^{1-\delta}$. Теперь осталось только найти конкретные значения параметров δ и η . Однако прежде чем сделать это, рассмотрим так называемые соотношения подобия, устанавливающие связь между различными критическими индексами (см. [14, 15]).

5. СООТНОШЕНИЯ ПОДОБИЯ

Обычно соотношения подобия устанавливаются с помощью гипотезы подобия (см. [13]). Покажем, что некоторые из них, а, возможно, и все, могут быть получены непосредственно из уравнения ОЦ без привлечения этой гипотезы. С этой целью запишем уравнение ОЦ (1) в фурье-образах (см. [6, 13])

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt = \frac{1}{1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt}. \quad (49)$$

Поскольку большим расстояниям $r \rightarrow \infty$ в пространстве волновых векторов λ соответствуют значения $\lambda \rightarrow 0$, то разлагая $\sin(\lambda t)$ в ряд по λ и ограничиваясь первым неисчезающим членом, запишем левую часть (49) в виде

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt \rightarrow 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) t^2 dt \approx 4\pi\rho \int_0^\infty h^{(\infty)}(t) t^2 dt, \quad (50)$$

т.к. интеграл

$$\int_0^\infty h^{(\infty)}(t) t^2 dt \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad \lambda \rightarrow 0.$$

Поскольку соотношение $h^{(\infty)} \approx \omega^{(\infty)}$ задано формулой (30), то, подставляя определяемое этой формулой выражение под знак интеграла, получим

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt \rightarrow 4\pi\rho_c [A_0^c + D^c \Gamma(2 - \eta)] \frac{\lambda^\eta}{\lambda^2}, \quad (51)$$

где

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{z-1} d\xi$$

— гамма-функция Эйлера. Соответственно, переходя в правой части (49) к пределу $\lambda \rightarrow 0$, получим

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt \rightarrow \left\{ 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) t^2 dt \right\} + \frac{1}{3!} \lambda^2 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) t^4 dt + \dots \quad (52)$$

Согласно (14) выражение, стоящее здесь в фигурных скобках, равно нулю. Поэтому (52) сводится к следующему выражению:

$$\begin{aligned} 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt &\rightarrow \frac{\lambda^2}{3!} 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) t^4 dt \approx \\ &\approx \frac{\lambda^2}{3!} 4\pi\rho \int_0^\infty C^{(\infty)} t^4 dt + \dots, \end{aligned} \quad (53)$$

где с учетом (30) и (48) имеем

$$C^{(\infty)} = K\omega^\delta = \frac{\rho_c}{\rho} \lambda^{\delta(1+\eta)} \frac{e^{-\delta t}}{t^{\delta(1+\eta)}} (t^\eta A_0^c + D^c)^\delta. \quad (54)$$

В результате после несложных преобразований получаем

$$\frac{1}{1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\sin(\lambda t)}{\lambda t} t^2 dt} \rightarrow \frac{1}{4\pi\rho_c S_c} \frac{\lambda^{5-\delta(1+\eta)}}{\lambda^2}, \quad (55)$$

где

$$S_c = \int_0^\infty e^{-\delta t} (t^\eta A_0^c + D^c)^\delta t^{5-\delta(1+\eta)} \frac{dt}{t} \quad (56)$$

и $5 - \delta(1 + \eta) > 0$. Приравнявая (51) и (55) и сокращая на λ^{-2} , получим

$$4\pi\rho_c [A_0^c + D^c \Gamma(2 - \eta)] \lambda^\eta = \frac{1}{4\pi\rho_c S_c} \lambda^{5-\delta(1+\eta)}. \quad (57)$$

Это равенство возможно только при условии, что показатели экспонент в левой и правой частях (57) совпадают, т.е. когда

$$\eta = 5 - \delta(1 + \eta) \quad \text{или, что более привычно,} \quad 2 - \eta = 3 \frac{\delta - 1}{\delta + 1}. \quad (58)$$

Последнее соотношение тривиальным образом преобразуется в соотношение (22). Это и доказывает, что сделанное ранее утверждение, согласно которому введенная с помощью (22) константа η имеет смысл критического индекса, правильно. Кроме того, из (57) следует равенство

$$A_0^c + D^c \Gamma(2 - \eta) = \frac{1}{(4\pi\rho_c)^2 S_c}, \quad (59)$$

где согласно (24) и (48) имеем

$$A_0^c = \frac{1}{\{2(2\pi\rho_c)^2 \int_0^\infty e^{-\delta t} (\operatorname{ch} t - \frac{\operatorname{sh} t}{t}) t^{2-\delta} dt\}^{\frac{1}{1+\delta}}}. \quad (60)$$

Поскольку $A_0^c = A_0^c(\delta)$, а в $S_c = S_c(\delta, \eta)$ индекс η может быть выражен через δ с помощью соотношения (58), то (59) имеет смысл трансцендентного уравнения, определяющего амплитуду критической асимптотики D^c как функцию δ ; от θ амплитуда $D^c = D^c(\delta)$ не зависит.

С помощью уравнения ОЦ, помимо (58), можно получить еще несколько соотношений подобия. Так, например, поскольку изотермическая сжимаемость κ_θ определяется формулой (13), постольку при $\lambda \rightarrow 0$ из (55) следует

$$\kappa_\theta \rightarrow \frac{1}{4\pi\rho_c S_c \theta} \lambda^{-(2-\lambda)}. \quad (61)$$

Однако по определению $\kappa_\theta \sim \varepsilon_\theta^{-\gamma}$, где γ – новый критический индекс и $\varepsilon = \Delta\theta/\theta_c$. Так как, с другой стороны, $\lambda \sim \varepsilon_\theta^\nu$ (см. (41)), то $\kappa_\theta \sim \lambda^{-(2-\eta)} \sim \varepsilon_\theta^{-\gamma}$, и, следовательно,

$$\gamma = \nu(2 - \eta). \quad (62)$$

Это также хорошо известное соотношение подобия. Аналогичным образом можно получить и некоторые другие соотношения (возможно, все).

Хотелось бы также обратить внимание на то, что в (61) амплитуда изотермической сжимаемости (т.е. множитель, стоящий перед $\lambda^{-(2-\delta)}$) зависит не только от амплитуды критической асимптотики D , но и от амплитуды регулярной асимптотики A_0^c (см. (56)). Таким образом, оба члена в $\omega^{(\infty)}$ дают приблизительно одинаковый вклад в наблюдаемую величину – амплитуду изотермической сжимаемости κ_θ .

6. КРИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ОЦ

Если теперь повнимательней присмотреться к полученным выше соотношениям, можно заметить, что с помощью асимптотического уравнения ОЦ (6) и двух условий (12), определяющих положение критической точки на фазовой диаграмме, мы нашли значения почти всех неизвестных параметров теории *за исключением* критического индекса δ (а значит, и остальных критических индексов, которые с помощью соотношений подобия выражаются через δ). Этот источник информации (т.е. асимптотическое уравнение ОЦ) исчерпан, по всей вероятности, с его помощью получить что-нибудь существенно новое уже невозможно. Поэтому для расчета критических индексов остается только обратиться к *полному* уравнению ОЦ (1), которое, в отличие от асимптотического уравнения, описывает поведение функций распределения не только на больших, но и на малых расстояниях. Другими словами, надо предположить, что конкретные значения всех критических индексов определяются поведением функции распределения на малых расстояниях. Подобное утверждение уже само по себе является крамольным, т.к. общепризнано, что критические индексы определяются большими расстояниями (см. [14]). Но если подойти к этой проблеме с позиций статистической механики, то окажется, что ничего удивительного в нем нет. Действительно, из формул (8) и (9), определяющих вид асимптотики в регулярной области фазовой диаграммы, следует, что значения λ и A

выражаются через интегралы от прямой корреляционной функции $C(r)$, заданной, как известно, только на малых расстояниях. Таким образом, в регулярной области фазовой диаграммы малые расстояния $r < R_\Phi$, где потенциал Φ отличен от нуля, формируют асимптотику в области больших расстояний $r > R_\Phi$, т.е. там, где $\Phi = 0$. Этот результат можно рассматривать как следствие основного постулата статистической механики Гиббса, согласно которому потенциал взаимодействия Φ определяет *все* свойства вещества. Однако очевидно, что то же самое должно быть и в критической области. А это означает, что величина *всех* критических индексов должна определяться видом потенциала Φ , т.е. малыми расстояниями $r < R_\Phi$. Именно поэтому значения критических индексов могут быть найдены только с помощью полного уравнения ОЦ.

Эти доводы не являются единственными. Решающая роль малых расстояний просматривается и в других формулах статистической механики. Например, как известно, внутренняя энергия $e = E/N$, приходящаяся на одну частицу, равна (см., например, [6, 13])

$$e = \frac{3}{2}\theta + \frac{1}{2}\rho \int_0^\infty \Phi(r) \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{\theta} + \omega(r)\right] 4\pi r^2 dr, \quad (63)$$

и, следовательно, теплоемкость при постоянном объеме

$$c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial \theta}\right)_\rho = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rho \int_0^\infty \frac{\Phi(r)}{\theta} \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{\theta} + \omega(r)\right] \left\{ \frac{\Phi(r)}{\theta} + \theta \frac{\partial \omega(r)}{\partial \theta} \right\} 4\pi r^2 dr. \quad (64)$$

Стоящий здесь под знаком интеграла потенциал взаимодействия $\Phi(r) = 0$ при $r > R_\Phi$. Поэтому в (63) и (64) интегралы берутся только по области малых расстояний $r < R_\Phi$, область больших расстояний вклада в c_V не дает. С другой стороны, известно, что теплоемкость c_V в критической точке имеет особенность

$$c_V \sim \varepsilon_\theta^{-\alpha}, \quad (65)$$

где $\alpha \approx 0.11$ – критический индекс (см. [14]). Так как формула (63) является строгим следствием постулатов статистической механики, то очевидно, что значение критического индекса α формируется на малых расстояниях (точнее, формируется значение индекса δ , а значения α выражаются через δ с помощью соотношений подобия).

Можно привести и другой пример. Давление P , как известно, определяется формулой

$$P = \rho\theta - \frac{1}{6}\rho \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{\theta} + \omega(r)\right] 4\pi r^2 dr. \quad (66)$$

В то же время в критической области для P справедливо выражение

$$P(\rho, \theta) = P(\rho_c, \theta_c) + \text{const} \cdot \varepsilon_\rho \frac{\delta}{\rho}, \quad (67)$$

где $\varepsilon_\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ (см. [13]). В (66) и (67) интегралы также берутся по малым расстояниям, и, следовательно, именно малые расстояния определяют значения индекса δ . В рамках современной теории критических явлений эти факты не имеют объяснений.

Итак, чтобы рассчитать конкретные значения критических индексов, необходимо обратиться к полному уравнению ОЦ (1), которое, однако, не замкнуто. Поэтому, для того чтобы им можно было пользоваться, к нему необходимо добавить уравнение замыкания (подобная ситуация является типичной для теории жидкостей). Но в данном случае выбор уравнения замыкания ограничен требованием, согласно которому прямая корреляционная функция на больших расстояниях обязательно должна иметь вид (см. (16)–(18))

$$C^{(\infty)}(r) = -h(r) + \omega(r) + K\omega^\delta = -[\exp(\omega) - 1 - \omega(r)] + K\omega^\delta. \quad (68)$$

Простейшее предположение, которое можно сделать при выборе аппроксимации бридж-функционала, заключается в том, что формула (68) справедлива не только при $r > R_\Phi$, но и при $0 < r < R_\Phi$. В этом случае формулы для бридж-функционала и прямой корреляционной функции принимают вид

$$B = -(e^\omega - 1 - \omega) + K\omega^\delta, \quad C = fe^\omega + K\omega^\delta, \quad (69)$$

где

$$f = \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{\theta}\right) - 1$$

— функция Майера. Вместе с (1) эта формула образует замкнутое критическое уравнение ОЦ, содержащее всего один неизвестный параметр — критический индекс δ . Для определения последнего надо привлечь условие

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C(r)r^2 dr = 0, \quad (70)$$

выполнение которого в критической точке является обязательным. Если окажется, что условие (70) ни при каком значении δ точно не выполняется, то уравнение замыкания (69) должно быть “подправлено” в области малых расстояний; на больших расстояниях его вид должен оставаться неизменным. И снова следует подчеркнуть, что подобная процедура термодинамического согласования является типичной для теории жидкостей. К этому надо также добавить, что до сих пор метод интегральных уравнений, основанный на уравнении ОЦ, был бесполезен для теории критических явлений именно потому, что никто никогда не включал в уравнения замыкания члена $K\omega^\delta$.

7. КОММЕНТАРИИ

В предыдущих разделах статьи основное внимание уделялось математической стороне проблемы; теперь хотелось бы рассмотреть ее физические следствия. Прежде, однако, следует перечислить те результаты, которые были получены выше на основе уравнения ОЦ, но ранее были хорошо известны. Пожалуй, именно они в данном случае являются главными, поскольку получение этих хорошо подтвержденных экспериментом результатов можно рассматривать как самое убедительное доказательство правильности данного подхода.

Формула (7) для регулярной асимптотики была получена еще Орнштейном и Чернике, которые, однако, пытались использовать ее для описания критических явлений, а отнюдь не для описания асимптотики функций распределения в регулярной области. Однако в критической точке амплитуда регулярной асимптотики обращается в нуль и, следовательно, формула (7) перестает работать. Закон обращения амплитуды A в нуль, как и сам этот факт, установлен здесь впервые (см. (23)).

Формула (25) для критической асимптотики также была получена очень давно. Однако уравнение (59), определяющее амплитуду критической асимптотики D , получено здесь впервые. Кроме того, впервые установлено, почему эта амплитуда обращается в нуль в регулярной области фазовой диаграммы (см. формулу (29) и комментарий к ней).

Наконец, соотношения подобия (58), (62) и т. д. также хорошо известны уже по крайней мере в течение двадцати лет. Однако до сих пор они выводились или с помощью гипотезы подобия, или путем бездоказательного превращения термодинамических неравенств в термодинамические тождества (см. [15]); в данном же случае они были получены из уравнения ОЦ совершенно строго, без привлечения каких бы то ни было гипотез.

Перечисленным выше, в сущности, и ограничиваются все физические следствия современной теории критических явлений в жидкостях (к ним, конечно, надо добавить утверждение, что в критической точке радиус корреляции R_c обращается в бесконечность и что величина его зависит только от температуры; см. формулы (15), (41)). Однако, как мы видели, эти результаты также могут быть получены и из уравнения ОЦ. Все это указывает на то, что теория критических явлений, основанная на уравнении ОЦ, является не менее надежной, чем классическая теория Уидома–Каданова–Вильсона (см. [14]). Ненайденными остались только конкретные значения критических индексов, определение которых связано с численным решением критического уравнения ОЦ, но это особая проблема, которая будет рассмотрена нами в другом месте.

Посмотрим теперь, что нового добавляет данный подход к физической картине явления. Первое, что бросается в глаза, это то, что уравнение ОЦ определяет асимптотику функций распределения, которая равным образом оказывается универсальной как в регулярной области фазовой диаграммы, так и в критической области, в первой из них она всегда имеет вид (7), во второй – (25). И в той, и в другой областях асимптотика явным образом не зависит от вида потенциала; зависимость от $\Phi(r)$ всегда является косвенной – через прямую корреляционную функцию, интегралы от которой определяют конкретные значения амплитуд и радиуса корреляции. В результате интегрирования индивидуальные особенности потенциала сглаживаются, что и делает асимптотику универсальной.

Область применимости термодинамической теории критических явлений Ландау (см. [12]), как известно, ограничивается критерием Гинзбурга, фактически определяющим границу критической области (см. там же). Вместо него можно предложить другой, более простой критерий, непосредственно следующий из развитой выше теории. С этой целью обратимся к формуле (30), описывающей асимптотику корреляционной

функции как в критической, так и в регулярной областях фазовой диаграммы. Будем считать, что граница между этими областями пролегает при том значении $\lambda = \tilde{\lambda}$, при котором оба члена в (30) дают одинаковый вклад при $r = \sigma$ (σ – диаметр частиц). Отсюда сразу находим, что

$$\tilde{\lambda} = \left(\frac{D}{\sigma^\eta A_0} \right)^{\frac{1}{\eta}} \approx \left(\frac{D}{\sigma^{1/20} A_0} \right)^{20} \quad (71)$$

(здесь мы для оценки воспользовались эмпирическим значением $\eta \approx 1/20$ (см. [6])). Так как практический интерес представляет не столько $\tilde{\lambda}$, сколько параметр $\varepsilon_\theta(\theta - \theta_c)/\theta_c$, то с учетом (41) последнее равенство можно переписать в виде

$$\tilde{\varepsilon}_\theta \approx \left(\frac{D}{\sigma^\eta A_0} \right)^{\frac{1}{\nu\eta}} \approx \left(\frac{D}{\sigma^{1/20} A_0} \right)^{32} \quad (72)$$

(как известно, $\nu \approx 0.63$; см. [6]). Так как $\sigma^{1/20} \approx 1$, то из (72) следует, что граница между регулярной и критической областями в основном определяется отношением D/A_0 , причем эта зависимость очень сильная.

Еще раз о роли малых расстояний. Этот вопрос был детально обсужден в 6-м разделе. Поэтому здесь только сопоставляются высказанные там соображения с теми предположениями, которые лежат в основе современной теории критических явлений. Последняя строится в полном пренебрежении областью малых расстояний, т.е. тех расстояний, где потенциал $\Phi(r)$ отличен от нуля. Благодаря этому все ее предсказания становятся универсальными, т.е. не зависящими от вида потенциала. Однако это приближение является достаточно грубым, поскольку универсальны только критические индексы; целый ряд других критических параметров: положение критической точки на фазовой диаграмме, значение в ней давления, свободной энергии, химического потенциала и т.д., а также значения различных предэкспоненциальных множителей в выражениях для расходящихся величин, существенно зависят от конкретных свойств вещества (т.е. от вида потенциала $\Phi(r)$). Пренебрежение малыми расстояниями автоматически исключает все эти параметры из круга интересов современной теории критических явлений.

И, наконец, последнее. Внимательный читатель, наверное, уже заметил, что при выводе всех формул мы обошлись без использования методов теории подобия, без введения параметра порядка (в исходном гамильтониане такого параметра нет), без очень элегантного, но все же необоснованного обобщения теории на d -мерные пространства с $d > 3$, без еще более экстравагантного разложения по параметру размерности пространства $\varepsilon_d = 4 - d$, а также без массы других более частных гипотез. Все они оказались ненужными, теория критических явлений может быть построена и без них.

Благодарности. Автор благодарен др. В. И. Ролдугину за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] *L. S. Ornstein, F. Zernike.* Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1914. V. 17. P. 793.
- [2] *М. А. Анисимов.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
- [3] *T. Morita, K. Hiroike.* Progr. Theor. Phys. 1960. V. 23. P. 1003; V. 24. P. 317; 1961. V. 25. P. 537.
- [4] *Г. А. Мартынов.* ТМФ. 1975. Т. 22. С. 85.
- [5] *M. E. Fisher.* J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 9103.
- [6] *G. A. Martynov.* Fundamental Theory of Liquids; Method of Distribution Functions. Bristol-Philadelphia-N. Y.: Adam Hilger, 1992.
- [7] *Г. А. Мартынов.* ТМФ. 1975. Т. 22. С. 260.
- [8] *Э. А. Ариштейн, Б. Г. Абросимов, Г. И. Назин.* Изв. высш. учебн. завед. Физика. 1969. № 9. С. 134; № 7. С. 187.
- [9] *L. L. Lee.* J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 9388.
- [10] *R. Evans, R. J. Leote de Carvalcho, J. Henderson, D. C. Hoyle.* J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 591.
- [11] *К. Хуанг.* Статистическая механика. М.: Наука, 1966.
- [12] *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [13] *Р. Балеску.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Часть 1. М.: Мир, 1978.
- [14] *C. Domb.* The Critical Point. London: Tailor and Francis, 1996.
- [15] *Г. Стенли.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.

Поступила в редакцию 3.IX.1998 г.,
после доработки 7.XII.1998 г.