Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. Р. Юхновский, Фазовое пространство коллективных переменных и функция перехода Зубарева, *ТМФ*, 2018, том 194, номер 2, 224–258

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9399>

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: 52.205.19.152

26 апреля 2023 г., 15:56:42

© 2018 г.

И. Р. Юхновский*

ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО КОЛЛЕКТИВНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ И ФУНКЦИЯ ПЕРЕХОДА ЗУБАРЕВА

Исследуется полнота функции перехода $J(\rho - \hat{\rho})$ к бесконечному множеству коллективных переменных $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$. Такая функция перехода впервые была введена в статистическую физику Зубаревым. Предложены полные формы для якобианов перехода на соответствующие множества коллективных переменных в задачах теории растворов электролитов, модели Изинга, фазового перехода первого рода. Проанализированы методы и результаты вычислений в фазовых пространствах коллективных переменных статистических сумм таких систем.

Ключевые слова: коллективные переменные, якобиан, теория электролитов, четверная плотность меры, модель Изинга, фазовые переходы первого рода.

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9399>

1. ВВЕДЕНИЕ. МНОЖЕСТВО КОЛЛЕКТИВНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Среди коллективных эффектов, возникающих в системах взаимодействующих частиц, экранирование является одним из главных. Как ни парадоксально, в системах заряженных частиц оно уменьшает бесконечный радиус действия кулоновских сил до радиуса Дебая $r_0 = \sqrt{k_B T v \varepsilon / 4\pi}$, в котором v – удельный объем, ε – диэлектрическая постоянная среды, а в среде электронейтральных частиц при температурах, близких и равных температурам фазовых переходов, экранирование приводит к возникновению бесконечного радиуса взаимодействия и к изменению структуры и свойств вещества. Успешное описание этих явлений существенно зависит от выбора фазового пространства.

Весьма эффективным оказалось использование фазового пространства коллективных переменных (КП) $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$. Каждая переменная $\rho_{\mathbf{k}}$, где $\mathbf{k}$ – волновой вектор,

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

связана с фурье-преобразованием оператора числа частиц

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}, & \hat{\rho}_{\mathbf{k}} &= \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c - i\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s, \\ \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \cos \mathbf{k}\mathbf{r}_i, & \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \sin \mathbf{k}\mathbf{r}_i,\end{aligned}\quad (1.1)$$

соотношением, содержащим произведение обобщенных функций:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\mathbf{k}}^c \prod'_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c) (d\rho_{\mathbf{k}}^c), \\ \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\mathbf{k}}^s \prod'_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s) (d\rho_{\mathbf{k}}^s),\end{aligned}\quad (1.2)$$

где штрих над знаком произведения означает, что $\mathbf{k}$ изменяется в верхнем полупространстве.

Введем множество КП

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c - i\rho_{\mathbf{k}}^s, \quad \rho_{-\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c + i\rho_{\mathbf{k}}^s, \quad \rho_{\mathbf{k}}^c = \frac{\rho_{\mathbf{k}} + \rho_{-\mathbf{k}}}{2}, \quad \rho_{\mathbf{k}}^s = \frac{\rho_{\mathbf{k}} - \rho_{-\mathbf{k}}}{-2i}, \quad (1.3)$$

через $J(\rho - \hat{\rho})$ обозначим функцию перехода к КП, предложенную Зубаревым [1]:

$$J(\rho - \hat{\rho}) = \prod'_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c) \delta(\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s), \quad (1.4)$$

а через

$$(d\rho) = \prod'_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}}^c d\rho_{\mathbf{k}}^s \quad (1.5)$$

– элемент фазового объема. Тогда для каждой функции $F(r_1, \dots, r_N)$, аналитической относительно фурье-образов оператора плотности числа частиц $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c$ и $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s$, можно записать равенство

$$F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{V^N} \tilde{F}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N) \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_N} J(\rho - \hat{\rho}) (d\rho). \quad (1.6)$$

Легко доказать, что

$$J(\rho - \hat{\rho}) J(\rho' - \hat{\rho}) = \delta(\rho - \rho') J(\rho - \hat{\rho}), \quad (1.7)$$

где сокращенно $\delta(\rho - \rho') = \prod'_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}}^c - \rho_{\mathbf{k}}'^c) \delta(\rho_{\mathbf{k}}^s - \rho_{\mathbf{k}}'^s)$.

Любую классическую статистическую сумму, в которой гамильтониан является аналитической функцией относительно $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c$ и $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s$, можно записать в форме аналити-

ческого функционала:

$$\begin{aligned} Z_N &= Z_{\text{ид}} \int \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi(\mathbf{r}_{ij}) \right] (d\mathbf{r})^N = \\ &= Z_{\text{ид}} \int \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}}' \alpha(k) (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1) + \frac{1}{2} (N-1) \alpha(0) \right] J(\rho) (d\rho), \end{aligned} \quad (1.8)$$

где $\alpha(k) = (N/V) \tilde{\phi}(k)/k_B T$, $\tilde{\phi}(k)$ – фурье-образ $\phi(\mathbf{r}_{ij})$, $Z_{\text{ид}}$ – статистическая сумма идеальной системы, например $Z_{\text{ид}} = (\sqrt{2m\pi k_B T/\hbar^3})^N$,

$$J(\rho) = \int J(\rho - \hat{\rho}) (d\mathbf{r})^N \quad (1.9)$$

– якобиан перехода из фазового пространства N декартовых координат частиц $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ в фазовое пространство бесконечного числа КП $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$. В интегральной форме

$$\begin{aligned} J(\rho) &= \frac{1}{V^N} \int \left(\exp \left\{ 2\pi i \sum_{\mathbf{k}}' \omega_{\mathbf{k}}^c (\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c) + \omega_{\mathbf{k}}^s (\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s) \right\} (d\mathbf{r})^N \right) (d\omega) = \\ &= \int (d\omega) \exp \left(2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) \tilde{J}(\omega) (d\omega), \end{aligned} \quad (1.10)$$

где $(d\omega) = \prod_{\mathbf{k}}' (d\omega_{\mathbf{k}}^c d\omega_{\mathbf{k}}^s)$, $\omega_{\mathbf{k}} = (\omega_{\mathbf{k}}^c + i\omega_{\mathbf{k}}^s)/2$, $\omega_{-\mathbf{k}} = (\omega_{\mathbf{k}}^c - i\omega_{\mathbf{k}}^s)/2$, $\tilde{J}(\omega)$ – фурье-образ $J(\rho)$,

$$J(\omega) = \frac{1}{V^N} \int \exp \left[2\pi i \sum_{\mathbf{k}}' \omega_{\mathbf{k}}^c (\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c) + \omega_{\mathbf{k}}^s (\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s) \right] (d\mathbf{r})^N. \quad (1.11)$$

В пятидесятые годы XX в. фазовое пространство КП вводилось рядом авторов [2]–[5]. Эти авторы были стеснены проблемой каноничности перехода, требующей ограничить число переменных $\rho_{\mathbf{k}}$ числом N – количеством декартовых координат, что в свою очередь приводило к ограничению сумм в разложении Фурье и возникновению искусственных колебаний на кривых фурье-образов. Это существенно осложняло возможности метода.

Идея Зубарева состояла в том, чтобы вводить КП с помощью произведения (1.2) обобщенных функций. В его замечательной работе [1] предложен новый метод расчета статистической суммы односортовой плазмы в поле компенсирующего заряда. Материалы, изложенные в настоящей статье, являются конкретным подтверждением правильности и эффективности идеи Зубарева. Как вытекает из выражения (1.8), гамильтониан системы, выраженный в КП, приобретает простую квадратичную форму, и сутью задачи становится расчет якобиана перехода $J(\rho)$ и интегрирование на множестве КП.

Материал настоящей статьи посвящен развитию идеи Зубарева и приурочен к столетию со дня его рождения.

Работа имеет следующую структуру. В разделе 2 обсуждается полнота функций перехода (1.4), (1.9), в разделе 3 – применения к теории электролитов, в разделе 4 рассматривается приближенное решение трехмерной модели Изинга, в разделе 5 в дополнение к модели Изинга рассматривается теория фазового перехода первого рода в системе газ–жидкость в окрестности критической точки для температур $T \leq T_c$, где T_c – критическая температура.

2. ПОЛНОТА ФУНКЦИЙ ПЕРЕХОДА ЗУБАРЕВА. ЯКОБИАН

Имеют место равенства (см. статьи [6]–[8])

$$\begin{aligned} \frac{1}{J(\rho)} \int J(\rho - \hat{\rho}) J(\rho' - \hat{\rho}) (dr) &= \delta(\rho - \rho'), \\ \int J(\rho - \hat{\rho}) J(\rho - \hat{\rho}') (J(\rho))^{-1} (d\rho) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где $\delta(\rho - \rho') = \prod_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}} - \rho'_{\mathbf{k}}) = \prod_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}}^c - \rho'_{\mathbf{k}}^c) \delta(\rho_{\mathbf{k}}^s - \rho'_{\mathbf{k}}^s)$, $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \prod_i \delta(r_i - r'_i)$.

Первое из них непосредственно вытекает из формулы (1.7). Доказательство второго является более сложным. Левую часть второго соотношения в (2.1) записываем в виде

$$\int \frac{J(\rho, r) J(\rho, r')}{J(\rho)} d\rho = \frac{\prod_{\mathbf{k}} \delta[\sum_i (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_i})]}{\int \prod_{\mathbf{k}} \delta[\sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}''_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}] (dr'')}, \quad (2.2)$$

где $J(\rho, r) \equiv J(\rho - \hat{\rho})$. Из множества всех $\{\mathbf{k}\}$ выбираем произвольную совокупность из $3N$ значений $\mathbf{k}$ и записываем ее как $\{\mathbf{k}\}_{3N}$. Тогда все множество $\{\mathbf{k}\}$ состоит из двух подмножеств: $\{\mathbf{k}\} = \{\mathbf{k}\}_{3N} + (\mathbf{k})$. Пусть R_m – корни системы $3N$ уравнений вида

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_i}) &= 0, \quad \text{или} \\ \sum_{i=1}^N (\cos \mathbf{k}\mathbf{r}_i - \cos \mathbf{k}\mathbf{r}'_i) &= 0, \quad \sum_i (\sin \mathbf{k}\mathbf{r}_i - \sin \mathbf{k}\mathbf{r}'_i) = 0, \end{aligned} \quad (2.3)$$

относительно $r_1, \dots, r_N$. Для этих корней справедливо равенство

$$\prod_{\{\mathbf{k}\}_{3N}} \delta \left[\sum_{i=1}^N (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_i}) \right] = \sum_m J \left(\frac{r}{\Sigma} \right)_{r=R_m} \delta(r - R_m), \quad (2.4)$$

где $J(r/\Sigma)_{r=R_m}$ – якобиан перехода от $3N$ переменных $r_1, \dots, r_N$ к $3N$ переменным $\rho_{\mathbf{k}}$ с $\mathbf{k}$ из совокупности $\{\mathbf{k}\}_{3N}$, взятых в точках R_m . Равенство (2.2) с учетом (2.4) записываем как

$$\sum_m A(R_m) J \left(\frac{r}{\Sigma} \right)_{r=R_m} \delta(r - R_m), \quad (2.5)$$

где

$$A(R_m) = \prod_{(k)} \delta \left[\sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_i} \right]_{r=R_m}.$$

Среди корней R_m системы (2.4) различаются два типа: те, которые принадлежат всей совокупности $\{\mathbf{k}\}_{3N}$ и только определенная часть которых принадлежит совокупности $(\mathbf{k})$, и такие, которые являются корнями системы (2.3) для всех k из совокупности $\{\mathbf{k}\} = \{\mathbf{k}\}_{3N} + (\mathbf{k})$. Для корней из второй совокупности произведения $A(R_m)$ имеют бесконечности наиболее высокой степени. Эти корни мы и оставляем. Возводя каждое из двух слагаемых (2.3) в квадрат и суммируя по $\mathbf{k}$, получаем равенство

$$\sum_{i,j} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \delta(\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j) - \delta(\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_j) - \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j)] = 0. \quad (2.6)$$

Среди корней $r_1, \dots, r_N$ и $r'_1, \dots, r'_N$ различаются следующие группы: группа N_t корней $r_1, \dots, r_N$, совпадающих с корнями $r'_1, \dots, r'_N$, и группа N_p корней таких, которые не совпадают ни с одним из корней $r'_1, \dots, r'_N$. Это же касается штрихованных корней из группы N'_t , совпадающих с $r_1, \dots, r_N$, и несовпадающих корней из группы $N'_{p'}$. Очевидно, что $N_t = N'_{t'}$ и $N_t + N_p = N$, $N'_{t'} + N'_{p'} = N$. Тогда в (2.6) имеем¹⁾

$$\delta(0) \left[\sum_t N_t^2 + \sum_p N_p^2 + \sum_t N'_t + \sum_{p'} N_{p'}^2 - \sum_t 2N_t N'_t \right] = 0$$

или

$$\delta(0) \left[\sum_t (N_t - N'_t)^2 + \sum_p (N_p')^2 + \sum_{p'} (N'_{p'})^2 \right] = 0. \quad (2.7)$$

Отсюда следует, что

$$N_t = N'_t = N, \quad N_p = N'_{p'} = 0. \quad (2.8)$$

С помощью сумм $\sum_t$, $\sum_p$ и $\sum_{p'}$ собраны все варианты разбиения множества индексов $\{\mathbf{k}\}$ на $\{\mathbf{k}\}_{3N} + (\mathbf{k})$.

Для любой подсовокупности $\{\mathbf{k}\}_{3N}$ из всей совокупности $\{\mathbf{k}\}$ справедливы соотношения

$$\frac{\prod_k \delta \left[\sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_i} \right]}{\int dr'' \prod_k \delta \left[\sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}''_i} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \right]} = \frac{J(r/\Sigma) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\int dr'' \prod_k \delta \left(\sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}''_i} - \rho_{\mathbf{k}} \right)}. \quad (2.9)$$

Обозначения $J(r/\Sigma)$ и $J(\rho)$ тождественны:

$$J\left(\frac{r}{\Sigma}\right) = J\left(\frac{r}{\rho}\right) = \int dr'' \prod_k \delta \left(\sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}''_i} - \rho_{\mathbf{k}} \right) = J(\rho),$$

¹⁾ Для пар несовпадающих корней все $\delta(r_i - r'_i) = 0$.

ибо они являются якобианами перехода из декартова пространства в пространство КП²), поэтому второе из соотношений (2.1) можно считать доказанным. При доказательстве было существенно использовано условие наличия всех индексов k всех переменных ρ_k . Таким образом, условия (2.1) являются условиями полноты представлений $\{r\}$ и $\{\rho\}$. Для функции $f(r)$, имеющей фурье-представление, справедливо представление на множестве КП вида

$$f(r) = \int \tilde{f}(r) J(\rho r) (d\rho), \quad (2.10)$$

справедлив и обратный переход

$$\tilde{f}(\rho) = J(\rho)^{-1} \int J(\rho r) f(r) dr. \quad (2.11)$$

Функция $J(\rho r) \equiv J(\rho - \hat{\rho})$ задана выражением (1.4).

В статье [1] Зубарев, рассматривая односортовую систему ионов в компенсирующем поле заряда, предложил описать ее равновесные свойства не в фазовом пространстве декартовых координат частиц, а в фазовом пространстве КП $\{\rho_k\}$. При этом в выражении для якобиана перехода он ограничился простейшим гауссовым приближением. В результате свободная энергия была получена уже в приближении хаотических фаз, при этом кулоновский потенциал заменялся экранированным потенциалом с радиусом Дебая в качестве радиуса экранирования. Таким образом, было показано, что расчеты в фазовом пространстве КП автоматически учитывают главные эффекты дальнотяствующих взаимодействий между частицами – экранирование.

В дальнейшем происходило бурное развитие метода КП. Рассматривались многосортные системы. Оказалось, что для получения термодинамически устойчивых выражений для характеристических функций и их производных в расчеты, кроме потенциалов электростатических взаимодействий, следует включать и потенциалы

²) В наиболее простом случае

$$V^N = \int dr_1 \dots dr_N = \int J\left(\frac{r}{\rho}\right) (d\rho) = \int dr_1 \dots dr_N J_N(\rho - \hat{\rho}) (d\rho),$$

откуда $J(r/\rho) = \int dr_1 \dots dr_N J_N(\rho - \hat{\rho}) = J(\rho)$. В качестве второго примера рассмотрим якобиан перехода от декартовой к полярной системе координат на плоскости. Как известно, $J(x, y/r, \varphi) = r$. Действительно,

$$\begin{aligned} J\left(x, \frac{y}{r}, \varphi\right) &= J(r, \varphi) = \int \delta(r - \sqrt{x^2 + y^2}) \delta\left(\varphi - \arctg \frac{y}{x}\right) dx dy = \\ &= \int \frac{\delta(y - r \sin \varphi)}{y/\sqrt{x^2 + y^2}} \delta\left(\varphi - \arctg \frac{y}{x}\right) dy dx = \\ &= \int \frac{\sqrt{x^2 + r^2 \sin^2 \varphi}}{r \sin \varphi} \delta\left(\varphi - \arctg \left(\frac{r \sin \varphi}{x}\right)\right) dx = \\ &= \int \delta(x - r \cos \varphi) \left[\frac{d}{dx} \left(\arctg \left(\frac{r \sin \varphi}{x} \right) \right) \right]^{-1} \left[\frac{\sqrt{x^2 + r^2 \sin^2 \varphi}}{r \sin \varphi} \right]_{x=r \cos \varphi} dx = \\ &= \int \delta(x - r \cos \varphi) \frac{d}{dx} \left[\arctg \left(\frac{r \sin \varphi}{x} \right) \right]^{-1} \left[\frac{\sqrt{x^2 + r^2 \sin^2 \varphi}}{r \sin \varphi} \right]_{x=r \cos \varphi} dx = r. \end{aligned}$$

короткодействующих сил. Главная задача последних – описать взаимное непроникновение частиц. Это достигалось чаще всего путем введения в рассмотрение потенциалов упругих шаров. Такие потенциалы не разлагаются в ряды Фурье, следовательно, порождаемые ими эффекты нельзя описать в пространстве КП.

В результате для описания системы, в частности системы взаимодействующих заряженных частиц, необходимо рассматривать ее в расширенном фазовом пространстве, состоящем из подпространства КП $\{\rho_k\}$ для описания эффектов электростатического взаимодействия³⁾ и подпространства декартовых координат $\{\mathbf{r}\}$ для описания потенциалов короткодействующих сил, в частности взаимодействий между упругими шарами.

В разделе 3 мы иллюстрируем основы и развитие теории электролитов, изложенные в работах [7]–[28].

3. РАЗВИТИЕ ИДЕИ ЗУБАРЕВА В ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В результате развития формализма, связанного с работой Зубарева [1], создан метод КП, с помощью которого успешно решается одна из основных задач статистической теории равновесных систем о различных средствах описания коротко- и далекодействующих взаимодействий. В методе КП описание системы взаимодействующих частиц (например, атомов, ионов, молекул и т. п.) производится в расширенном фазовом пространстве, состоящем из индивидуальных координат частиц и коллективных переменных, описывающих флуктуационные волны плотности определенной характеристики системы. В зависимости от конкретной задачи это могут быть плотности числа частиц, плотности электрического заряда, спиновая плотность и т. п. Различные формы КП представлены в монографии [23].

Для системы заряженных частиц вводятся КП, соответствующие продольным колебаниям плотности электрического заряда системы с фурье-компонентами

$$\hat{\rho}_k = \sum_a \lambda_a \sum_{j=1}^{N_a} e^{ikr_j}, \quad k \neq 0,$$

где $\lambda_a = ez_a / \sqrt{\sum_a N_a e^2 z_a^2}$ суть безразмерные заряды частиц сорта a с зарядом ez_a , нормированные таким образом, что $\sum_a N_a \lambda_a^2 = 1$, e – элементарный электрический заряд, z_a – валентность иона сорта a .

Остановимся на обобщении метода на ионно-молекулярные системы, которое привело к развитию ионно-молекулярного подхода в теории растворов электролитов, основанного на равноправном учете взаимодействий всех частиц раствора.

Электрическое взаимодействие двух частиц сортов a и b , центры масс которых находятся на расстоянии r , согласно статьям [9]–[14] можно представить в виде

$$\Phi_{ab}(R_{ij}) = Q_i(\nabla) Q_j(-\nabla) \frac{1}{R_{ij}}, \quad (3.1)$$

где (ниже двоеточие означает свертку)

$$Q_i(\nabla) = ez_a + \mathbf{p}_0 \nabla + \frac{1}{3} \Theta_a : \widehat{\nabla \nabla} + \dots \quad (3.2)$$

³⁾Так же, как и эффектов далекодействующего притяжения, порождаемых силами Ван-дер-Ваальса, пропорциональными ε/R^6 .

– обобщенный мультипольный заряд, ez_a – заряд частицы,

$$\mathbf{p}_a = e \left\langle 0 \left| \sum_{\mu=1}^{X_a} z_{\mu} \mathbf{r}_{\mu} - \sum_{\nu=1}^{Y_a} \mathbf{r}_{\nu} \right| 0 \right\rangle \quad (3.3)$$

– ее дипольный момент,

$$\Theta_a = \frac{1}{2} e \left\langle 0 \left| \sum_{\mu=1}^{X_a} z_{\mu} (3\widehat{\mathbf{r}_{\mu}} \mathbf{r}_{\mu} - r_{\mu}^2) - \sum_{\nu=1}^{Y_a} (3\widehat{\mathbf{r}_{\nu}} \mathbf{r}_{\nu} - r_{\nu}^2) \right| 0 \right\rangle \quad (3.4)$$

– квадрупольный момент и т. д., $\langle 0 | \dots | 0 \rangle$ обозначает усреднение по основному состоянию частицы. Здесь X_a – число положительных зарядов в частице сорта a , Y_a – число электронов в частице сорта a .

Все остальные взаимодействия (дисперсионные, обменные, непросуммированные индукционные) заменим некоторым короткодействующим взаимодействием

$$\sum_{a,b} \sum_{i < j} \varphi_{ij}.$$

Теперь энергия рассматриваемой системы имеет вид

$$E = E_{\text{ид}} + U, \quad U = \sum_{a,b} \sum_{i < j} (u_{ij}^{\text{эл}} + \varphi_{ij}). \quad (3.5)$$

Введем пространственно распределенные обобщенные “заряды”

$$\lambda_i(\mathbf{k}) = \langle 0 | Q_i(\mathbf{k}) | 0 \rangle \left(\sum_{a,i} \langle 0 | Q_i(\mathbf{k}) | 0 \rangle \langle 0 | Q_i(-\mathbf{k}) | 0 \rangle \right)^{-1/2}, \quad (3.6)$$

удовлетворяющие равенству $\sum_{a,i} \lambda_i(\mathbf{k}) \lambda_i(-\mathbf{k}) = 1$. Определим множество КП

$$\varrho_{\mathbf{k}} = \sum_{a,i} \lambda_i(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}, \quad \mathbf{k} \neq \mathbf{0}. \quad (3.7)$$

Электростатическую часть потенциальной энергии $u_{ij}^{\text{эл}}$ записываем как

$$u^{\text{эл}} = \frac{k_B T}{2} \sum_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}) (\varrho_{-\mathbf{k}} \varrho_{\mathbf{k}} - 1) + u^{\text{эл}}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}, \quad (3.8)$$

где

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{\nu(\mathbf{k})}{V k T} \sum_{a,i} \langle 0 | Q_i(\mathbf{k}) | 0 \rangle \langle 0 | Q_i(-\mathbf{k}) | 0 \rangle. \quad (3.9)$$

Статистическая сумма равна

$$Z = \frac{1}{\prod_a N_a!} \text{Sp} e^{-E/k_B T}. \quad (3.10)$$

Подставляя значения E и переходя к КП, переписываем статистическую сумму в виде

$$Z = Z_{\text{ид}} \int e^{-U/k_B T} J(\varrho_{\mathbf{k}}) \prod_{\mathbf{k}} d\varrho_{\mathbf{k}} \prod_{a,i} L_i d\xi_i d\Omega_i, \quad (3.11)$$

где $Z_{\text{ид}}$ – идеальная часть статистической суммы, $J(\varrho)$ – якобиан перехода к КП, $\int(\cdot) \prod_{a,i} L_i d\xi_i d\Omega_i$ – интеграл по колебательным и вращательным движениям в частице. Включая короткодействующие взаимодействия путем функционального разложения электростатической части свободной энергии в ряд по майеровским функциям от короткодействующих взаимодействий, находим свободную энергию как сумму идеальной, дебаевской энергий и вириальных членов:

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{д}} - k_{\text{B}}T(B_2 + B_3 + \dots), \quad (3.12)$$

$$F_{\text{д}} = -\frac{k_{\text{B}}T}{2} \sum_{\mathbf{k}} [\alpha_{\mathbf{k}} - \ln(\alpha(\mathbf{k}) + 1)], \quad (3.13)$$

$B_2 + B_3 + B_4 + \dots$ – вириальные коэффициенты.

В частности, второй вириальный коэффициент равен

$$B_2 = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{1}{\Gamma_a \Gamma_b} \int \left(\Psi_{ij} - g_{ij} - \frac{1}{2} g_{ij}^2 \right) d\Gamma_i d\Gamma_j, \\ d\Gamma_i = L_i d\xi_i d\Omega_i dR_i, \quad \Gamma_a = \int d\Gamma_i = 4\pi V L_a, \quad L_a = \int L_i d\xi_i, \quad (3.14) \\ \Psi_{ij} = \exp\left(g(R_{ij}) - \frac{\varphi_{ij}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1.$$

Основной составляющей в интегралах вириального ряда является экранированный потенциал. После усреднения по идеальному распределению по углам его знаменателя получаем равенство

$$g(R_{ij}) = -\frac{1}{k_{\text{B}}T} Q_i(\nabla) Q_j(-\nabla) \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi}{V} \frac{e^{i\mathbf{k}R_{ij}}}{\kappa_0^2 + \varepsilon k^2 + q_0^2 k^4 + \dots}. \quad (3.15)$$

Здесь ε – диэлектрическая постоянная среды (результат экранирования дипольных сил), κ_0 – обратный радиус Дебая, q_0 – квадрупольный момент частицы. Полученные значения величин диэлектрической постоянной и квадрупольного момента для разных веществ приведены в табл. 3.1.

После выполнения обратного фурье-перехода можно записать экранированный потенциал в виде

$$g(R_{ij}) = -\frac{1}{k_{\text{B}}T} Q_i(\nabla) Q_j(-\nabla) \frac{1}{\epsilon R_{ij}} \times \\ \times \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{1 - 4q^2 \kappa^2}} (e^{-AR_{ij}} - e^{-BR_{ij}}), & \text{если } 4q^2 \kappa^2 < 1, \\ \frac{1}{\sqrt{4q^2 \kappa^2 - 1}} e^{-pR_{ij}} \sin sR_{ij}, & \text{если } 4q^2 \kappa^2 \geq 1, \end{cases} \quad (3.16)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{\kappa_0^2}{\epsilon}, \quad q_2 = \frac{q_0^2}{\epsilon}, \quad p = \frac{1}{2q} \sqrt{2q\kappa + 1}, \quad s = \frac{1}{2q} \sqrt{2q\kappa - 1}. \\ A = \frac{1}{\sqrt{2q}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - 4\kappa^2 q^2}}, \quad B = \frac{1}{\sqrt{2q}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - 4\kappa^2 q^2}}.$$

ТАБЛИЦА 3.1. Рассчитанные значения ϵ и q для отдельных веществ.

Вещество	ϵ	$q_0 \cdot 10^8$ см
вода	12,77	1,50
аммиак	1,01	0,05

Потенциал (3.15) не расходится при $R \rightarrow 0$ благодаря учету квадрупольных моментов частиц. Заметим, что учет высших квадрупольных моментов не изменяет структуры $g(R_{ij})$. Таким образом, в поведении многосортных систем, содержащих ионы, выделяются три важных коллективных эффекта, изменяющих структуру исходных потенциалов взаимодействия:

- экранирование всех электростатических взаимодействий ионами путем введения в исходный потенциал множителя e^{-r/r_d} , где r_d – дебаевский радиус,
- понижение исходных взаимодействий в ϵ раз, где ϵ – диэлектрическая постоянная,
- образование квадрупольного пакета путем присоединения в числителе экранированного потенциала слагаемого e^{-qR} , где q – обратный радиус квадрупольного пакета. В частности, вместо исходного кулоновского потенциала $e^2/k_B TR$ или $(Q(\nabla_i)/k_B T)(Q(\nabla_j)/R_{ij})$ возникает экранированный пакет (3.16).

Как видно, в зависимости от значения величины $q\kappa \leq 1$ могут реализовываться различные ситуации. При $q\kappa < 1$ $A \cong \kappa$ концентрация ионов мала – получаем дебаевское экранирование. Наоборот, при $q\kappa > 1$, т.е. при большой концентрации ионов экранированный потенциал имеет затухающие колебания.

Как мы видим, полученные величины имеют качественный характер поведения, вытекающий из того, что ряд сложных взаимодействий не был учтен в эффектах экранирования и был отнесен к короткодействующему взаимодействию $\sum_{i,j} \varphi(r_{i,j})$.

В результате учета квадрупольного экранирования в вириальном ряде и в выражениях для бинарных функций расходимости не появляются. Первые существенные подтверждения справедливости полученных формул приведены в серии работ Высочанского и Головки [15], [16]. Затем последовали исследования, выполненные целым рядом авторов [17], [18] в различных лабораториях. Рассчитаны кривые для бинарных функций распределения $F_{ab}(r)$ и для потенциалов средней силы $\Phi_{ab}(r)/k_B T = -\ln F_{ab}(R)$ с точностью до четвертого вириального коэффициента. Наиболее аккуратные расчеты проведены в серии работ Попова (см. статью [18]) по изучению поведения кривых для бинарных функций распределения, задаваемых рядом диаграмм с точностью до четвертого вириального коэффициента.

Благодаря более точному учету угловых распределений дипольных частиц диэлектрическая постоянная ϵ для водных растворов возросла до значения $\epsilon \approx 27.5$. Как в статье [13], так и в статье [14] количество максимумов бинарной функции распределения соответствует их количеству с учетом количества вириальных коэффициентов.

Далее теория была обобщена в работах [19], [20] на случай пространственно неоднородных систем. Построены кривые унарной и бинарной функций распределения частиц для случая ограниченных пространств и относительно границ раздела фаз.

При всем этом оставались нерешенными вопросы о значениях величин экранированных потенциалов $g_{ab}(R_{ij})$ – они оставались завышенными при сколь угодно точном расчете электростатических взаимодействий. Оказалось, что при выводе формул для свободной энергии базовой считалась система с электростатическими взаимодействиями, а короткодействующие взаимодействия, описываемые майеровскими функциями

$$f_{ab}(r_{i,j}) = \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \varphi_{ab}(r_{ij}) \right] - 1,$$

вводились в теорию путем функционального дифференцирования базисных форм статистического интеграла. Поэтому короткодействующие взаимодействия не вошли как в выражения для экранированного потенциала $g_{ab}(r_{ij})$, так и в некоторые слагаемые в каждом вириальном коэффициенте. В работах [21], [22], а затем и в работах [23]–[28] “базисной” считается система с энергией короткодействующего взаимодействия, имеющей вид $\sum \varphi_{ab}(r_{ij})/2$. Она принимается в качестве системы отсчета, и прежде чем получить якобиан $J(\rho)$ перехода к КП, функцию перехода $J(\rho r)$, заданную в формулах (3.2), (3.6), (3.11), усредняют по плотности меры системы отсчета. В результате якобиан перехода обретает форму

$$J(\rho) = \frac{\int \exp(-\sum_{i < j}^{ab} \varphi_{ab}(r_{ij})) J(\rho - \hat{\rho}) d\Gamma}{\int \exp(-\sum_{ab} \varphi_{ab}(r_{ij})) d\Gamma}. \quad (3.17)$$

Статистическая сумма Z по-прежнему задается выражением

$$Z = Z_{\text{нд}} Z_{\text{с0}} \int J(\rho) \exp \left[\sum_k \alpha(k) (\rho_k \rho_{-k} - N) + \frac{N^2}{V} \alpha(0) \right] (d\rho). \quad (3.18)$$

Выделяя гауссову часть якобиана перехода, представим якобиан перехода в виде

$$J(\rho) = \exp \left(\sum_n D_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right) J_G(\rho),$$

где

$$J_G(\rho) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{1}{\mathfrak{M}_2(k)} \rho_k \rho_{-k} + \ln(\pi \mathfrak{M}_2(k)) \right] \right\}$$

– гауссова часть якобиана,

$$D_n \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \right) = \frac{N}{\sqrt{N^n}} (-1)^n \sum_{k_1, \dots, k_n} \mathfrak{M}_n(k_1, \dots, k_n) \frac{\partial^n}{\partial \rho_{k_1} \dots \partial \rho_{k_n}};$$

Здесь $\mathfrak{M}_n$ – кумулянты системы. После интегрирования по КП в гауссовом приближении получаем свободную энергию F . В целом структура вириального разложения для F сохраняется.

Теперь экранированный потенциал имеет вид

$$g(r) = -\frac{1}{V} \beta \sum_k \frac{\mathfrak{M}_2(k) \nu(k) \mathfrak{M}_2(k)}{1 + \alpha(k) \mathfrak{M}_2(k)} e^{ikr}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Экранированный потенциал в такой форме удовлетворяет уравнению Орнштейна–Цернике, если в нем положить

$$C(r) = C_0(r) - \beta \Phi_2(r), \quad h(r) = h_0(r) + g(r),$$

где $C_0(r)$ и $h_0(r)$ суть прямая и парная корреляционные функции системы отсчета соответственно.

Окончательный вид свободной энергии раствора электролита записывается как

$$F - F_0 = F_{\text{ВТП}} + F_{\text{ПХФ}} - k_B T (B_2 + B_3 + B_4 + \dots),$$

где F_0 – свободная энергия системы отсчета,

$$F_{\text{ВТП}} = \frac{1}{2} \sum_{x,y} \frac{N_x N_y}{V^2} \int \Phi_{xy}(r_{12}) F_{xy}^0(r_{12}) d\Gamma_1 d\Gamma_2$$

– высокотемпературное приближение, $F_{xy}^0(r_{12})$ – бинарные функции распределения системы отсчета, x, y обозначают сорта частиц,

$$F_{\text{ПХФ}} = \frac{1}{2} \sum_{x,y} \frac{N_x N_y}{V^2} \int d\Gamma_1 d\Gamma_2 \Phi_{xy}(r_{12}) \int_0^1 g_{xy}(\xi, r_{12}) d\xi$$

– приближение хаотических фаз, ξ – параметр включения дальнедействующих взаимодействий. Групповые коэффициенты B_2, B_3, B_4 имеют ту же структуру, что и при учете короткодействующих взаимодействий методом функционального дифференцирования, но с изменением диаграммных обозначений в соответствии с выражением (3.19):

$$\begin{aligned} B_2 &= \frac{1}{2} \left(\text{---} - \frac{1}{2} \sum_{x,y} \frac{N_x N_y}{V^2} \int g_{xy}^2(r_{12}) d\Gamma_1 d\Gamma_2 \right), \\ B_3 &= \frac{1}{2 \cdot 3} \left(\triangle + 3 \triangle \right), \\ B_4 &= \frac{1}{2 \cdot 4} \left[\square + 2 \left(\square + 2 \square \right) + 2 \square + \right. \\ &\quad \left. + 4 \left(\square + 2 \square + \square \right) + \frac{1}{3} \square \right], \end{aligned} \tag{3.19}$$

где каждой вершине соответствует следующая операция:

$$\begin{aligned} \sum_x \frac{N_x}{V} \int d\Gamma, &= F_{xy}^0(r) (e^{g_{xy}(r)} - 1), \\ \text{---} = F_{xy}^0(r) (e^{g_{xy}(r)} - 1 - g_{xy}(r)), &= g_{xy}(r) + h_{xy}^0(r). \end{aligned}$$

Бинарные функции распределения $F_{zy}(r)$ можно найти посредством функционального дифференцирования свободной энергии [23]:

$$F_{zy}(r) = \frac{V^2 \delta F}{\delta \Phi_{xy}(r)} = F_{zy}^{(0)}(r) \exp \left[g_{xy}(r) + \sum_{n \geq 3} F_{zy}^{(n)}(r) \right], \tag{3.20}$$

где $F_{zy}^{(0)}$ – бинарная функция распределения системы отсчета, $F_{zy}^{(n)}(r)$ – групповые коэффициенты. Последние, как было показано в работах [22], [23], имеют структуру, полученную ранее при учете короткодействующих взаимодействий методом функционального дифференцирования при замене в обозначениях (3.14) $\Psi_{xy}(r) = e^{-\beta\varphi_{xy}(r)+g_{xy}(r)} - 1$ и $g_{xy}(r)$ на $F_{zy}^{(0)}(r)(e^{g_{xy}(r)} - 1)$ и $h_{xy}^{(0)}(r) + g_{xy}(r) = H_{xy}(r)$ соответственно, где $h_{xy}^{(0)}(r)$ – парные корреляционные функции системы отсчета.

Найденные при этом экранированные потенциалы для ионно-дипольной модели выражаются через систему нелинейных уравнений для энергетических параметров b_0 , b_1 , b_2 ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий соответственно [22], [23], связывающую их с параметрами модели.

Диэлектрическая проницаемость становится равной

$$\varepsilon_s = 1 + \frac{3y_s\beta_{12}^4}{\beta_6^2}, \quad (3.21)$$

где $\beta_{12} = 1 + b_2/12$, $\beta_6 = 1 - b_2/6$ есть вклад диполь-дипольного взаимодействия во внутреннюю энергию системы, $y_s = (4\pi/9k_B T)\rho_s p_s$, ρ_s – плотность диполей, p_s – дипольный момент молекулы.

При этом диэлектрическая проницаемость ε_s зависит от концентрации ионов. В частности, при малых ионных концентрациях

$$\varepsilon_s = \varepsilon_0 - a_2\kappa_0^2\sigma_i^2, \quad (3.22)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость чистого растворителя [22], [23], коэффициент a_2 зависит от ε_0 и параметра соотношения размеров ионов и полярных молекул. Параметр b_2 вместе с параметрами b_0 и b_1 связан с исходными параметрами модели системы нелинейных уравнений.

Для воды диэлектрическая проницаемость ε_0 при моделировании молекул воды твердыми сферами с диаметром $\sigma_s = 2.76 \text{ \AA}$ с эффективным дипольным моментом $p_s = 2.23 D$ воспроизводит экспериментальное значение диэлектрической проницаемости воды $\varepsilon_0 = 78.4$ [22], [28].

На этом мы заканчиваем иллюстрацию эффективного применения идеи Зубарева по введению множества КП $\{\rho_k\}$ для создания теории равновесных систем заряженных частиц.

Особое внимание мы уделили структуре свободной энергии и потенциалам экранирования. В рассмотренных здесь системах важное значение имеют эффекты сольватации. Они описываются бинарными функциями распределения, которые мы также привели. Принципиальные вопросы этого раздела подробно описаны в книге [23].

4. МОДЕЛЬ ИЗИНГА [29]–[39]

В этом разделе, придерживаясь темы, мы определим КП, якобиан перехода, принципы расчета статистической суммы и проиллюстрируем результаты в таблице критических индексов (см. далее табл. 4.1), получаемых полностью согласно первым принципам.

Рассмотрим систему частиц, расположенных в узлах идеальной кристаллической простой кубической решетки с периодом s . Состояние каждой частицы определяется собственным значением z -компоненты ее спина, которое может быть равным

либо $+1$ (спин ориентирован вверх), либо -1 (спин ориентирован вниз). Гамильтониан системы имеет вид

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j,l} \Phi(|j-l|) \sigma_j \sigma_l. \quad (4.1)$$

Здесь $\Phi(|j-l|)$ – потенциал обменного взаимодействия для частиц в узлах j и l ; σ_j – оператор z -компоненты спина в j -м узле. В качестве потенциала $\Phi(|j-l|)$ можно рассматривать произвольную положительную функцию, принадлежащую классу L_2 , например экспоненциально убывающий потенциал, соответствующий обменному взаимодействию:

$$\Phi(r) = A_0 e^{-r/b}, \quad (4.2)$$

где A_0 – постоянная, r – расстояние между частицами.

Пусть $V = Nc^3$ – объем периодичности, N – число частиц в объеме V , $\pi/c = B$ – полузона первой зоны Бриллюэна. Разложение Фурье имеет вид

$$\Phi(r) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (4.3)$$

где $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$ – фурье-образ потенциала $\Phi(r)$. Волновой вектор $\mathbf{k}=(k_x, k_y, k_z)$ пробегает все значения внутри первой зоны Бриллюэна:

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{Nc}, \quad i = x, y, z.$$

Здесь n_i – целые числа, $-N'/2 \leq n_i < N'/2$, $(N')^3 = N$,

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} A_0 \frac{b^3}{c^3} \frac{8\pi}{[1 + b^2(\mathbf{k} + 2\mathbf{n}B)^2]^2}, \quad (4.4)$$

где $\mathbf{n}$ – вектор кубической решетки с периодом 1: $\mathbf{n} = n_x \mathbf{i}_0 + n_y \mathbf{j}_0 + n_z \mathbf{k}_0$.

Рассмотрим операторы колебаний спиновой плотности:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} \cos(\mathbf{k}\mathbf{l}) \sigma_{\mathbf{l}}, & \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} \sin(\mathbf{k}\mathbf{l}) \sigma_{\mathbf{l}}, & \hat{\rho}_0 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} \sigma_{\mathbf{l}}, \\ \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c &= \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}^c, & \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s &= -\hat{\rho}_{-\mathbf{k}}^s, & \hat{\rho}_{\mathbf{k}+\mathbf{n}2B}^c &= \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c, & \hat{\rho}_{\mathbf{k}+\mathbf{n}2B}^s &= \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s. \end{aligned} \quad (4.5)$$

КП $\rho_{\mathbf{k}}^c$, $\rho_{\mathbf{k}}^s$, ρ_0 определим с помощью соотношений типа аналитического функционала:

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c = \int \rho_{\mathbf{k}}^c J(\rho - \hat{\rho}) (d\rho), \quad \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s = \int \rho_{\mathbf{k}}^s J(\rho - \hat{\rho}) (d\rho), \quad \hat{\rho}_0 = \int \rho_0 J(\rho - \hat{\rho}) (d\rho), \quad (4.6)$$

где $J(\rho - \hat{\rho})$ – оператор перехода:

$$J(\rho - \hat{\rho}) = \left[\prod'_{\mathbf{k}} \delta(\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^c) \delta(\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^s) \right] \delta(\rho_0 - \hat{\rho}_0). \quad (4.7)$$

Штрих означает, что произведение по $\mathbf{k}$ берется в верхнем полукубе и $k \neq 0$,

$$(d\rho) = d\rho_0 \prod'_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}}^c d\rho_{\mathbf{k}}^s. \quad (4.8)$$

Запишем гамильтониан (4.1) в представлении КП:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{l}} \tilde{\Phi}(k) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{j}-\mathbf{l})} \sigma_{\mathbf{j}} \sigma_{\mathbf{l}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(k) \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(k) \int \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} J(\rho - \hat{\rho}) (d\rho)^N. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Для статистического оператора $e^{-\beta H}$ имеем равенство

$$e^{-\beta H} = \int \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \beta \tilde{\Phi}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}\right) J(\rho - \hat{\rho}) (d\rho), \quad (4.10)$$

где $J(\rho - \hat{\rho})$ задан в (4.11):

$$J(\rho - \hat{\rho}) = \int \exp\left[2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}})\right] (d\omega), \quad \omega_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(\omega_{\mathbf{k}}^c + i\omega_{\mathbf{k}}^s). \quad (4.11)$$

Суммируя выражение (4.11) по спиновым состояниям, получаем статистическую сумму системы

$$Z = \text{Sp } e^{-\beta H} = \int \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \beta \tilde{\Phi}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}\right) J(\rho) (d\rho). \quad (4.12)$$

Выражение

$$J(\rho) = \text{Sp } J(\rho - \hat{\rho}) \quad (4.13)$$

представляет собой якобиан перехода от множества спиновых переменных к множеству КП.

Подставим в формулу (4.13) явное значение функции перехода $J(\rho - \hat{\rho})$, заданное формулой (4.11):

$$\begin{aligned} J(\rho) &= \int \exp\left(2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\right) \text{Sp } \exp\left(-2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}}\right) (d\omega), \\ J(\rho) &= \int \exp\left(2\pi i \sum_{\mathbf{k} \leq B} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\right) \prod_{\mathbf{l}} 2 \text{ch}\left(2\pi i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \omega_{\mathbf{k}}\right) (d\omega). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Якобиан $J(\rho)$ всегда будем представлять в экспоненциальной форме. Целесообразно также представить в экспоненциальной форме подынтегральное выражение (4.14). Переменные $\omega_{\mathbf{k}}$ сопряжены с переменными $\rho_{\mathbf{k}}$, и их можно рассматривать как величины, связанные с модами колебаний напряженности внутреннего поля.

Выполним в (4.14) замену переменных, введя новые переменные $\tilde{\omega}_{\mathbf{l}}$ и $\tilde{\rho}_{\mathbf{l}}$, связанные с $\omega_{\mathbf{k}}$ и $\rho_{\mathbf{k}}$ соотношениями

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{l}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \leq B} \omega_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad \tilde{\rho}_{\mathbf{l}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \leq B} \rho_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (4.15)$$

Такая замена поможет разделить переменные интегрирования в выражении (4.14) для якобиана $J(\rho)$, и тогда

$$J(\rho) = \sqrt{2}^{(N-1)} \prod_{\mathbf{l}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \tilde{\omega}_{\mathbf{l}} \tilde{\rho}_{\mathbf{l}}} 2 \text{ch}(2\pi i \tilde{\omega}_{\mathbf{l}}) d\tilde{\omega}_{\mathbf{l}}. \quad (4.16)$$

Для $\text{ch}(\bullet)$ запишем кумулянтную форму

$$\text{ch}(2\pi i\tilde{\omega}_1 + h') = \exp\left(\sum_{n \geq 0} \tilde{D}_n(\tilde{\omega})\right), \quad (4.17)$$

где

$$\tilde{D}_n(\tilde{\omega}) = (2\pi i)^n \frac{1}{n!} \mathfrak{M}_n(h') \tilde{\omega}_1^n, \quad \tilde{D}_0 = \mathfrak{M}_0(h') = \ln \text{ch } h', \quad \mathfrak{M}_n(h') = \frac{\partial^n \mathfrak{M}_0}{(\partial h')^n}. \quad (4.18)$$

В случае $h' = 0$

$$\mathfrak{M}_0 = \mathfrak{M}_1 = \mathfrak{M}_3 = \dots = \mathfrak{M}_{2n+1} = 0, \quad \mathfrak{M}_2 = 1, \quad \mathfrak{M}_4 = -2, \quad \mathfrak{M}_6 = 16. \quad (4.19)$$

Подставляя выражения (4.17) и (4.19) в (4.16), получаем равенство

$$J(\rho) = (\sqrt{2})^{N-1} 2^N \prod_1 J_1(\tilde{\rho}_1), \quad (4.20)$$

где

$$J_1(\tilde{\rho}_1) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\omega}_1 \exp\left(2\pi i\tilde{\omega}_1\tilde{\rho}_1 + \sum_{n \geq 0} \tilde{D}_n(\tilde{\omega})\right). \quad (4.21)$$

В терминах переменных $\rho_{\mathbf{k}}$, $\omega_{\mathbf{k}}$

$$J(\rho) = 2^N \int (d\omega)^N \exp\left(i2\pi \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 0} D_n(\omega)\right), \quad (4.22)$$

где

$$D_n(\omega) = \frac{(2\pi i)^n}{n!} \frac{\mathfrak{M}_n}{(\sqrt{N})^{n-2}} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}. \quad (4.23)$$

Интегрируя формулу (4.21) по ω_1 , получаем, что

$$J_1(\tilde{\rho}) = C \exp\left(-\sum_{n \geq 1} \frac{a_{2n}}{(2n)!} (\tilde{\rho}_1)^{2n}\right). \quad (4.24)$$

В переменных $\rho_{\mathbf{k}}$ якобиан $J(\rho)$ имеет вид

$$J(\rho) = 2^N (\sqrt{2})^{N-1} C_0^N \exp\left[-\sum_{n \geq 1} \frac{a_{2n}}{(2n)!} (\sqrt{N})^{2-n} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_{2n}} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_{2n}}\right], \quad (4.25)$$

где

$$C_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\sum_{n \geq 1} \tilde{D}_n(\tilde{\omega})\right) d\tilde{\omega} = e^{a_0}, \quad (4.26)$$

$$a_{2n} = -\left(\frac{\partial^{2n} \ln J_1(\tilde{\rho}_1)}{\partial \tilde{\rho}_1^{2n}}\right)_{\tilde{\rho}_1=0}. \quad (4.27)$$

Полученные явные выражения для якобиана $J(\rho)$, заданные формулами (4.22) и (4.25), позволяют найти явное значение для статистической суммы Z :

$$Z = C \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} N^{-1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} a_4 \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} - \right. \\ \left. - \frac{1}{6!} N^{-2} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_6} a_6 \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_6} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_6} - \dots \right] (d\rho)^N, \quad (4.28)$$

где

$$d(k) = a_2 - \beta \tilde{\Phi}(k), \quad C = 2^N (\sqrt{2})^{N-1} C_0^N. \quad (4.29)$$

Иногда удобно использовать интегральную форму (4.22) для $J(\rho)$, тогда

$$Z = 2^N \int \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \beta \tilde{\Phi}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \int \exp \left[2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 1} D_n(\omega) \right] (d\rho)^N (d\omega)^N. \quad (4.30)$$

Предполагая иметь в этом выражении гауссову плотность меры в качестве базисной и ограничиваясь только слагаемым $D_2(\omega) = -(2\pi)^2 \sum \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} \mathfrak{M}_2/2$ под интегралом по $(d\omega)$, интегрируем по всем $\omega_{\mathbf{k}}$ и $\rho_{\mathbf{k}}$ и получаем равенство

$$Z_G = 2^N \prod_{\mathbf{k}}' \frac{1}{1 - \mathfrak{M}_2 \beta \tilde{\Phi}(k)}. \quad (4.31)$$

Максимальное значение $\tilde{\Phi}(k)$ согласно (4.4) достигается при $k = 0$. В результате убеждаемся, что $Z_G = \infty$ при температуре $k_B T_{cG} = \mathfrak{M}_2 \tilde{\Phi}(0)$.

Подобная ситуация имеет место в фурье-образах экранированных потенциалов

$$\tilde{g}(k) = \frac{\beta \tilde{\Phi}(k)}{1 - \mathfrak{M}_2 \beta \tilde{\Phi}(k)}. \quad (4.32)$$

Подставляя в выражение для $\tilde{g}(k)$ вместо $\beta \tilde{\Phi}(k)$ выражение (4.4) и $n = 0$, приходим к равенству

$$\tilde{g}(k) = -A_0 \frac{b^3}{c^3} \frac{8\pi\beta}{\varkappa^2 - k^2 - (b^2/2)k^4}, \quad (4.33)$$

где

$$\varkappa^2 = \left[1 - A_0 \frac{b^3}{c^3} 8\pi \mathfrak{M}_2 \beta \right] (2b^2)^{-1}.$$

Как видно, при температуре $T = (Ab^3/k_B c^3) 8\pi \mathfrak{M}_2$ величина $\varkappa^2$, обратная квадрату радиуса экранирования, обращается в нуль, а экранированный потенциал $g(r)$ как функция расстояния r ведет себя, как $1/r$.

Это приводит к расходимости диаграмм свободой энергии и вириального ряда и свидетельствует о том, что при описании модели Изинга плотность меры не может быть базовой. Данный вопрос был тщательно изучен и в работах [29]–[31] было показано, что в качестве таковой необходимо выбирать шестерную плотность меры для вычисления корреляционных функций. Что же касается выражения для свободной энергии, то в этом случае оказалось достаточным выбрать четверную

плотность меры, имеющую в экспоненте подынтегральной функции якобиана (4.25) слагаемые, содержащие сумму

$$-\frac{a_2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4}{4!} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}, \quad (4.34)$$

а статистическая сумма нулевого приближения в таком случае имеет вид

$$Z = C \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} a_4 \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right] (d\rho). \quad (4.35)$$

С точки зрения интегралов с гауссовой базисной мерой в выражение (4.35) включены все диаграммы от всех вириальных коэффициентов, из вершин которых выходят четыре линии $g(r)$.

Теперь покажем, каким образом было проинтегрировано выражение (4.35) (и решена приближенная задача для модели Изинга).

В интеграле (4.35) ни в пространстве векторов обратной решетки $\{\mathbf{k}\}$, ни в пространстве векторов прямой решетки $\{\mathbf{l}\}$ переменные интегрирования не разделяются. Суммирование по $\mathbf{k}$ происходит в первой зоне Бриллюэна. Не упрощая задачи, перейдем к сферической зоне Бриллюэна, считая $|k| \leq B$. Отрезок OB делим на интервалы $(B_1 B)$, $(B_2 B_1)$, $\dots$, $(B_{i+1} B_i)$, причем каждое $B_{i+1} = B_i/s$, где s – параметр деления. Каждому интервалу соответствует сферический слой значений $\mathbf{k}_i$ – узлов обратной решетки.

В каждом слое заменим потенциал $\tilde{\Phi}(k)$ его средним значением, например

$$\tilde{\Phi}(B_1 B) = \frac{1}{2} (\tilde{\Phi}(B_1) + \tilde{\Phi}(B)), \quad \tilde{\Phi}(B_2 B) = \frac{1}{2} (\tilde{\Phi}(B_2) + \tilde{\Phi}(B_1)) \quad \text{и т. д.} \quad (4.36)$$

Проинтегрируем (4.35) по переменным $\rho_{\mathbf{k}}$ с индексами $\mathbf{k}$, принадлежащими первому слою, $B_1 < k \leq B$. Обозначим эти переменные через $\eta_{\mathbf{k}}$. Перейдем от $\eta_{\mathbf{k}}$ к сопряженным им узловым переменным $\tilde{\eta}_{\mathbf{l}}$, но для этого нужно суммировать по всем k , $0 \leq k \leq B$, а у нас их не N штук, а $N - N_1$. Тем не менее мы сможем просуммировать по всем k , расширив число $N - N_1$ переменных $\eta_{\mathbf{k}}$ в слое, $B_1 < k \leq B$, до полного числа N , $0 \leq k \leq B$, если введем добавочное условие $\prod_{0 \leq k \leq B_1} \delta \eta_{\mathbf{k}}$ или, что даже проще, перепишем формулу (4.29) в виде

$$\begin{aligned} Z = \int & \left[\exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k \leq B_1} [d(k) - d(B_1 B)] \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{B_1 \leq k \leq B} \Delta \tilde{\Phi}(k) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \sum_{0 \leq k \leq B} d(B_1 B) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N} a_4 \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4, \\ 0 \leq k_i \leq B}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\} \right] \times \\ & \times \prod_{0 \leq k < B_1} \delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) (d\eta)^N (d\rho)^N. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Здесь $\Delta \tilde{\Phi}(k) = \tilde{\Phi}(k) - \tilde{\Phi}(B_1 B)$ – поправка, связанная с введением в расчет в слое $B_1 < k \leq B$ усредненного потенциала $\tilde{\Phi}(B_1 B)$.

Положим $\Delta\Phi = 0$. От $\eta_{\mathbf{k}}$ перейдем к узловым переменным $\tilde{\eta}_{\mathbf{l}}$, подставив $\tilde{\eta}_{\mathbf{l}} = 1/\sqrt{N} \sum_{0 \leq k < B} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}$, тогда для N_1 дельта-функций можно записать выражение

$$\int \exp\left(-2\pi i \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\right) \exp\left(2\pi i \sum_1 \tilde{\nu}_1 \tilde{\eta}_1\right) (d\nu)^{N_1}, \quad (4.38)$$

где $\tilde{\nu}_1 = 1/\sqrt{N} \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}$.

Интеграл для Z запишем в виде

$$Z = C \int \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{k < B_1} [d(k) - d(B_1 B)] \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 2\pi i \sum_{k < B_1} \rho_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}}\right\} (d\rho)^{N_1} \times \\ \times (\sqrt{2})^{-N+1} \prod_1 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2} d(B_1 B) \eta_1^2 - \frac{1}{4!} a_4 \eta_1^4 + 2\pi i \tilde{\eta}_1 \tilde{\nu}_1\right\} d\tilde{\eta}_1 \right] (d\nu)^{N_1}. \quad (4.39)$$

Проинтегрируем однократные интегралы. Статистическая сумма приобретает форму

$$Z = C \int \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{k < B_1} [d(k) - d(B_1 B)] \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 2\pi i \sum_{k < B_1} \rho_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}}\right\} (d\rho)^{N_1} \times \\ \times (\sqrt{2})^{-N+1} \prod_1 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2} d(B_1 B) \eta_1^2 - \frac{1}{4!} a_4 \eta_1^4 + 2\pi i \tilde{\eta}_1 \tilde{\nu}_1\right\} d\tilde{\eta}_1 \right] (d\nu)^{N_1}. \quad (4.40)$$

Теперь мы имеем N_1 интегралов по $\nu_{\mathbf{k}}$. Факторизуем их переходом от $\nu_{\mathbf{k}}$ к $\tilde{\nu}_{\mathbf{m}} = 1/\sqrt{N_1} \sum_{k < B_1} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}$, где $\mathbf{m}$ – вектор новой прямой блочной решетки с периодом $c_1 = sc$, зоной Бриллюэна $B_1 = B/s$ и объемом периодичности $V = N_1 c_1^3 = N_c$. Получаем новую форму статистической суммы с числом переменных интегрирования, равным N_1 :

$$Z = C \mathcal{U}_1 \int \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{k \leq B_1} d^{(1)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N_1} a_4^{(1)} \sum_{k_1, \dots, k_4} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta_{k_1 + \dots + k_4}\right\} (d\rho)^{N_1},$$

где

$$\mathcal{U}_1 = \left[Q\left(\frac{d(B_1 B)}{(2\pi)^2}, \frac{a_4}{(2\pi)^4}\right) Q(S_2, S_4) \right] \sqrt{2}^{N_1 - N},$$

есть статистическая сумма первого слоя $B_1 < k \leq B$; здесь $d^{(1)} = a_2^{(1)} - \beta\tilde{\Phi}(k)$, $a_4^{(1)}$ – новые коэффициенты гамильтониана блочной решетки с периодом $c_1 = sc$.

После интегрирования в первом слое по переменным $\rho_{\mathbf{k}}$ с $B_1 < k \leq B$ интегрируем дальше во втором, третьем, ..., n -м слое. Статистическая сумма Z становится равной

$$Z = C \mathcal{U}_1 \mathcal{U}_2 \dots \mathcal{U}_n \int e^{E_4^{(n)}(\rho)} (d\rho)^{N_n}, \quad (4.41)$$

где $\mathcal{U}_i$ – парциальная статистическая сумма i -го слоя,

$$E_4^{(n)} = -\frac{1}{2} \sum_{k < B_n} d^{(n)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{1}{N_n} a_4^{(n)} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}, \quad (4.42)$$

$$d^{(n)}(k) = a_2^{(n)} - \beta\tilde{\Phi}(k).$$

Рис. 4.1. Графики коэффициентов $d^{(n)}(k)$, получаемые в результате интегрирования выражения (4.41) от слоя к слою согласно формулам (4.36)–(4.41) в случае для $T = T_c$ (а), $T > T_c$ (б), $T < T_c$ (в). Буквами КР на каждом графике помечены области критического режима.

Можно выписать и решить рекуррентные соотношения между $a_2^{(n)}$, $a_4^{(n)}$ и $a_2^{(n-1)}$, $a_4^{(n-1)}$ и, таким образом, задача Изинга считается решенной в приближении базисной четверной плотности меры. Четверной потому, что мы имеем разработанный аналитический аппарат функций Бесселя и функций параболического цилиндра, имеющих в экспоненте под интегралом вторую и четвертую степень независимой переменной. Кроме того, интегралы можно рассчитать и численным способом, сравнить результаты и убедиться в справедливости обоих результатов.

Все расчеты базируются на возможности привести путем усреднения потенциала $\tilde{\Phi}(k)$ в конкретном n -м слое $B_n < k \leq B_{n+1}$ интегралы по $\eta_{\mathbf{k}}$ в этом слое к произведению однократных интегралов по сопряженным переменным $\tilde{\eta}_l$ и $\tilde{\nu}_{\mathbf{m}}$ соответствующих прямых блочных решеток. И здесь безразлично, сколько степеней $\rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n}$, $\nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_{n+1}}$ имеется в экспонентах подынтегральных функций.

Ранее были проведены конкретные расчеты (аналитические и численные) для четверной и далее численные для шестерных, восьмерных, десятерных плотностей мер [32], [33].

Этот факт является фундаментальным подтверждением высокой эффективности метода введения КП в виде произведения обобщенных функций. Проиллюстрируем результаты решений рекуррентных уравнений

$$a_2^{(n+1)} = f_2(a_2^{(n)}, a_4^{(n)}, \tilde{\Phi}(B_{n+1}, B_n)), \quad a_4^{(n+1)} = f_4(a_2^{(n)}, a_4^{(n)}, \tilde{\Phi}(B_{n+1}, B_n)). \quad (4.43)$$

Задание начальных условий состоит в выборе интервала температур, внутри которого имеется критическая точка. Начальные значения коэффициентов a_{2n} в (4.25) зависят от того, сколько кумулянтов берется в начальном выражении (4.22).

Из анализа следует, что шестерная базовая плотность меры является фундаментальной основой всех термодинамических расчетов трехмерных физических систем.

В настоящем разделе рассматриваются интервалы температур, для которых

$$\beta \tilde{\Phi}(B) < 0, \quad d(B) = a_2 - \beta \frac{N}{V} \tilde{\Phi}(B) > 0, \quad d(0) = a_2 - \beta \frac{N}{V} \tilde{\Phi}(0) < 0.$$

Графики коэффициентов $d^{(n)}(k)$ и $a_4^{(n)}$ для $T = T_c$, $T > T_c$ и $T < T_c$ приведены на рис. 4.1.

В книге [31] доказаны теоремы, подтверждающие такое поведение решений рекуррентных соотношений. Для каждой температуры, отличной от критической, в поведении $d^{(n)}$ и $a_4^{(n)}$ имеются две особенности. Они разделены номером n_τ слоя интегрирования в (4.43). Рассмотрим сначала случай $T > T_c$ (см. рис. 4.1б). Для каждого конкретного $\tau > 0$, где $\tau = (T - T_c)/T_c$, имеется граничное значение n_τ такое, что для $n < n_\tau$ между коэффициентами $d^{(n+1)}$, $a_4^{(n+1)}$ и $d^{(n)}$ и $a_4^{(n)}$ в (4.43) справедливы соотношения симметрии ренормализационной группы, базисная плотность меры всегда является четверной, для $n > n_\tau$ кривая $d^{(n)}(k)$ проходит полностью над осью абсцисс, коэффициент при $\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}$ становится отрицательным, распределение мод $\rho_{\mathbf{k}}$ для $k < B_{n_\tau} = B/S^{n_\tau}$ – гауссовым. Радиусы корреляции в распределении Гаусса и в четверном распределении становятся равными. Дальнейшее интегрирование по слоям излишне, свободная энергия коллективных флуктуаций для $k < B_{n_\tau}$ состоит из ПХФ и вириального ряда (см. раздел 3). Это происходит потому, что в результате интегрирования левый конец кривой $d^{(i)}(B_{i+1})$ поднимается быстрее, чем опускается правый конец $d^{(i)}(B_i)$.

При $T < T_c$ (см. рис. 4.1в) имеет место обратная тенденция: левый конец $d^{(i)}(B_{i+1})$ опускается быстрее, чем правый конец $d^{(i)}(B_i)$, и при $i = m_{\tau_2}$, $m_{\tau_2} \approx n_{\tau_1}$, $|\tau_1| \simeq |\tau_2|$ кривая $d^{(m_{\tau})}$ уходит под ось абсцисс полностью. Это означает, что в системе возникает упорядочивающее внутреннее поле и внутренний момент. В результате смещения переменной ρ_0 на величину момента $\langle \sigma \rangle$ результирующая⁴⁾ плотность меры становится гауссовой. Таким образом, как выше, так и ниже $T = T_c$ режим ренормализационной группы имеет место только до определенного нижнего предела значений волновых векторов $\mathbf{k} = B/S^{n_\tau}$.

Случай, показанный на рис. 4.1а, касается критической точки $T = T_c$. Здесь условия $d^{(n)}(B_n) > 0$, $d^{(n)}(B_{n+1}) < 0$ имеют место для всех n , в том числе для $n \rightarrow \infty$, и

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(B_{n+1}, B_n)|_{T=T_c} = 0. \quad (4.44)$$

Эта формула является определением критической температуры T_c .

Монотонно убывающие последовательности

$$d(B_1 B), d^{(1)}(B_2 B_1), \dots, d^{(n)}(B_{n+1}, B_n) \dots \quad \text{и} \quad a_4, a_4^{(1)}, a_4^{(2)}, \dots, a_4^{(n)}, \dots$$

сходятся при $T = T_c$ к неподвижной точке $d^{(*)}$, $a_4^{(*)}$, которая является частным решением рекуррентных уравнений.

Для температур T , близких к критической $T = T_c$, рекуррентные соотношения (4.43) можно разложить в ряд Тейлора относительно неподвижной точки и ограничиться линейным приближением. Впервые линеаризация рекуррентных соотношений была предложена в работах Вильсона [36], [37]. Его рекуррентные уравнения были получены с помощью так называемого ε -разложения относительно формы этих уравнений в четырехмерном пространстве. Напомним, что в четырехмерном пространстве базисной является гауссова плотность меры. В нашем случае при использовании в (4.43) четверной или шестерной плотности меры довольно просто можно получить координаты неподвижной точки r^* и u^* , линеаризовать рекуррентные уравнения в окрестности (r^*, u^*) и получить матрицы этих уравнений, их собственные векторы и собственные значения.

⁴⁾ Величина $\langle \sigma \rangle$ определяется из условия максимума гамильтониана в подынтегральном выражении.

Координаты r^* и u^* являются пределом величин τ_n и u_n :

$$r^* = \lim_{n \rightarrow \infty} r_n, \quad u^* = \lim_{n \rightarrow \infty} u_n, \quad \text{где} \quad d^{(n)}(B_{n+1}B_n) = \frac{r_n}{s^{2n}}, \quad a_4^{(n)} = \frac{u_n}{s^{4n}}.$$

Таким образом, при $T = T_c$ коэффициенты блочных гамильтонианов обладают ренормгрупповыми свойствами. Такой режим поведения коэффициентов блочных гамильтонианов назван критическим режимом. Здесь обязательным является выбор четверной (шестерной) плотности меры в качестве базисной.

Для температур, отличных от T_c , т.е. в случаях $T > T_c$ или $T < T_c$ критический режим имеет место только для некоторых $n < m_\tau$ при $\tau > 0$ или $n < n_\tau$ для $\tau < 0$. Для $n > m_\tau$ коэффициент $d^{(n)}(k)$ для всех $k < B_{m_\tau} = B/S^{m_\tau}$ становится положительным. Базисной плотностью меры является распределение Гаусса $\exp(-1/2 \cdot \sum_{k < B_{m_\tau}} d^{m_\tau}(k) \rho_k \rho_{-k})$. Для температур $\tau < 0$ при $n > n_\tau$, $k < B/S^{n_\tau}$ базисной плотностью меры также становится гауссова плотность меры после преобразования смещений. Значения $n_{|\tau|}$ и $m_{|\tau|}$ близки между собой.

Развивая предложенный здесь метод, руководствуясь первыми принципами термодинамики и отталкиваясь от исходного гамильтониана, мы рассчитали все термодинамические функции, получили значения критических индексов и критических амплитуд. Некоторые данные приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Критические индексы модели Изинга при $\mathfrak{M}_4$ и $\mathfrak{M}_6$ [34].

Величина	Метод КП		Теоретико-половой подход	Высокотемпературные разложения
	модель ρ^4	модель ρ^6		
ν	0.605	0.637	0.630	0.638
α	0.185	0.088	0.110	0.125
β	0.303	0.319	0.325	0.312
γ	1.210	1.275	1.241	1.250
Δ_1	0.463	0.525	0.498	0.50

Подводя итоги рассуждениям, касающимся модели Изинга, подчеркнем плодотворность идеи Зубарева о том, что якобиан перехода к различным семействам КП должен иметь вид произведения обобщенных функций. В модели Изинга в формулах (4.22), (4.25) для якобиана перехода в экспоненте под интегралом можно брать произвольно высокие степени произведений $\rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n}$ и получать все более точные значения термодинамических характеристик системы, все меньше зависящих от параметра s деления исходной области $k \leq B$ на слои, а исходного объема V – на блоки.

5. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА В СИСТЕМЕ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ [40]–[54]

В настоящем разделе рассматривается квазистатический процесс изотермического сжатия газа, состоящего из N взаимодействующих частиц в начальном объеме V в области температур, содержащей критическую точку $T = T_c$, $N/V = n_c$ (T_c и n_c – температура и плотность в критической точке). Описываются события при $T \leq T_c$.

В результате действия внешнего давления начиная с определенного его значения в газе возникают флуктуации плотности “жидкостного” типа [45]. При дальнейшем сжатии наступает суперпересыщение и нуклеация частиц газа. В термодинамическом пределе $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ возникает двухфазная система

“газ+капля жидкости”. Продолжается скрытая работа сжатия и конденсация газа. Наконец, газовая фаза превращается в пузырек газа в жидкой фазе. Выполняется работа по ликвидации пузырька, жидкая фаза переходит в термодинамически устойчивое состояние.

Мы предлагаем статистическую теорию, описывающую этот процесс. Бинодаль и спинодаль процесса приобретают особое поведение.

Ниже приводятся выкладки для отдельных этапов указанного процесса.

Потенциальная энергия взаимодействия в системе N частиц состоит из двух слагаемых:

$$\Psi_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) + \Phi(r_{ij}). \quad (5.1)$$

Здесь $\Phi(r)$ – потенциал притяжения между двумя частицами, имеющий вид потенциала Ван-дер-Ваальса всюду, за исключением очень малых расстояний r , где $\Phi(r)$ конечен, например $\Phi(0) = 0$. Считается, что $\Phi(r)$ имеет фурье-представление $\Phi(r) = 1/V \cdot \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и что $\min \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \tilde{\Phi}(0) < 0$. Второе слагаемое в (5.1) описывает короткодействующие взаимодействия, например $\varphi(r)$ может быть потенциалом типа взаимодействия между двумя упругими шарами.

Рассматривается фазовый переход первого рода. Общее число частиц N остается неизменным, но в продолжении процесса оно состоит из суммы $N = N_g + N_l$, где N_g – число частиц в газовой фазе, N_l – число частиц в жидкой фазе, $dN_g = -dN_l$. Поэтому рассмотрение задачи ведется в большом каноническом ансамбле и рассчитывается большая статистическая сумма

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int e^{-\beta(\varphi(r) + \Phi(r))} d\Gamma_N, \quad (5.2)$$

где $\beta = 1/k_B T$, $\varphi(r)$ – первое слагаемое в (5.1), $z = e^{\beta\mu}$, μ – химический потенциал системы.

Обозначим через $\mathcal{I}(T, V, \mu)$ характеристическую функцию,

$$\mathcal{I}(T, V, \mu) = k_B T \ln \Xi(T, V, \mu), \quad d\mathcal{I} = S dT + P dV + \langle N \rangle d\mu. \quad (5.3)$$

Среднее число частиц обозначено через $\langle N \rangle = N$. Произведение $\langle N \rangle \mu$ совпадает с термодинамическим потенциалом $\Psi(T, V, \mu)$, поэтому

$$\mathcal{I} = \Psi(T, V, \mu) - F(T, V, \mu), \quad (5.4)$$

где $F(T, V, \mu)$ – свободная энергия системы. Следовательно,

$$\mathcal{I} = P(T, \mu) V. \quad (5.5)$$

Давление $P(T, \mu)$ зависит от двух переменных, как это и должно быть для простой системы. Отсюда следует, что

$$\ln \Xi(T, V, \mu) = V f(T, \mu), \quad P(T, \mu) = f(T, \mu). \quad (5.6)$$

При постоянной температуре, а также при $\langle N \rangle = N = \text{const}$ дифференциал $dP(T, \mu)$ является полным дифференциалом. Поэтому

$$\int_A^B \frac{dP(T, \mu)}{d\mu} \Big|_{T=\text{const}} d\mu = f(TB) - f(TA) \Big|_{T=\text{const}}. \quad (5.7)$$

В рассматриваемой задаче множество КП $\{\rho_{\mathbf{k}}\}$ определяется соотношениями

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_N^c(\mathbf{k}) &= \int \rho_{\mathbf{k}}^c \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), & \hat{\rho}_N^s(\mathbf{k}) &= \int \rho_{\mathbf{k}}^s \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), \\ \tilde{\rho}_N(\mathbf{k}) &= \int \rho_{\mathbf{k}} \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), & N &= \int \rho_0 \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N)(d\rho), \\ \rho_{\mathbf{k}}^c &= \rho_{-\mathbf{k}}^c, & \rho_{\mathbf{k}}^s &= -\rho_{-\mathbf{k}}^s, & \rho_{\mathbf{k}} &= \rho_{\mathbf{k}}^c + i\rho_{\mathbf{k}}^s, & (d\rho) &= d\rho_0 \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}}^c d\rho_{\mathbf{k}}^s, \\ \mathcal{J}_N(\rho - \rho_N) &= \delta(\rho_0 - N) \prod_{\mathbf{k}} \delta[\rho_{\mathbf{k}}^c - \hat{\rho}_N^c(\mathbf{k})] \delta[\rho_{\mathbf{k}}^s - \hat{\rho}_N^s(\mathbf{k})].\end{aligned}\quad (5.8)$$

Якобиан перехода к множеству КП модулируется плотностью меры короткодействующего взаимодействия:

$$\mathcal{J}(\rho) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z_0^N}{N!} \int \frac{1}{\Xi_0} [e^{-\beta\varphi_N(r)}] \mathcal{J}_N(\rho - \hat{\rho}_N) d\Gamma_N, \quad z_0 = e^{\beta\mu_0}.$$

После интегрирования в фазовом пространстве декартовых координат получаем выражение для $\mathcal{J}(\rho)$ в виде разложения Фурье:

$$\mathcal{J}(\rho) = \int \exp\left(2\pi i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\right) \tilde{\mathcal{J}}(\omega)(d\omega), \quad (5.9)$$

$$(d\omega) = d\omega_0 \prod_{\mathbf{k}} d\omega_{\mathbf{k}}^c d\omega_{\mathbf{k}}^s, \quad \omega_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(\omega_{\mathbf{k}}^c + i\omega_{\mathbf{k}}^s) \quad \text{для } k \neq 0,$$

где $\tilde{\mathcal{J}}(\omega)$ – фурье-образ $\mathcal{J}(\rho)$,

$$\tilde{\mathcal{J}}(\omega) = \exp \sum_{n \geq 1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \frac{1}{n!} (-2\pi i)^n \mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n}. \quad (5.10)$$

В выражении (5.10)

$$\mathfrak{M}_n(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n) = \left(\frac{\partial^n \ln \tilde{\mathcal{J}}(\omega)}{\partial \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \partial \omega_{\mathbf{k}_n}} \right)_{\omega=0} \frac{1}{(-2\pi i)^n}$$

– кумулянты системы отсчета. Случай $k_1 = 0, \dots, k_n = 0$ оказался наиболее важным, кумулянты

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}_n(0, \dots, 0) &= \frac{\partial^n \ln \Xi_0}{\partial (\beta\mu_0)^n} = \frac{\partial^{n-1} \langle N \rangle}{\partial (\beta\mu_0)^{n-1}}, \\ \mathfrak{M}_1 &= \langle N \rangle, & \mathfrak{M}_2(00) &= \frac{1}{\langle N \rangle} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle, & \mathfrak{M}_3 &= \frac{1}{\langle N \rangle^{3/2}} \langle (N - \langle N \rangle)^3 \rangle, \\ \mathfrak{M}_4 &= \frac{1}{\langle N \rangle^2} \langle (N - \langle N \rangle)^4 \rangle - 3 \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle^2\end{aligned}\quad (5.11)$$

выражаются через флуктуации числа частиц. А так как $(\partial N / \partial \mu_0)_{TV} = N^2 \kappa / V$, где κ – сжимаемость, все кумулянты $\mathfrak{M}_n(0, \dots, 0)$ выражаются через сжимаемость и ее производные.

Рис. 5.1. Кривые кумулянта $\mathfrak{M}_2(k)$. На оси абсцисс отмечена точка B , в которой $\tilde{\psi}(B) = 0$ (первый ноль $\tilde{\psi}(k)$). Кривая имеет широкое плато при $k = 0$.

Ни одна из приведенных здесь функций не имеет особенностей в области критической точки. Кривые для кумулянтов $\mathfrak{M}_2(k)$, $\mathfrak{M}_3(k, -k, 0)$, $\mathfrak{M}_4(0, 0, k, -k)$ представлены на рис. 5.1, 5.2. Там же на оси абсцисс отмечена точка $k = B$, в которой фурье-образ дальнегодействующего потенциала $\tilde{\Phi}(k)$ равен нулю, $\tilde{\Phi}(B) = 0$. Эта точка расположена на продолжении плато кривых для кумулянтов $\mathfrak{M}_2$, $\mathfrak{M}_3$ и $\mathfrak{M}_4$, которое начинается в точках $k_i = 0$.

Так же, как и в предыдущей задаче для модели Изинга, базисной является четверная плотность меры с якобианом

$$\begin{aligned}
 J^0(\rho) = & \int e^{2\pi i} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \exp \left\{ \frac{\mathfrak{M} \omega_0}{\sqrt{N}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (2\pi)^2 \frac{1}{N} \mathfrak{M}_2(k) \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}} - \right. \\
 & - \frac{(2\pi i)^3}{3!} \frac{1}{(\sqrt{N})^3} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3, \\ \mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3 = 0}} \mathfrak{M}_3(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_3} + \\
 & \left. + \frac{(2\pi i)^4}{4!} \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4, \\ \mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4 = 0}} \mathfrak{M}_4(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4) \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_4} \right\} \left(\frac{d\omega}{\sqrt{N}} \right). \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

В отличие от модели Изинга, кумулянты теперь зависят от k , и задача не имеет решения.

Между тем, как следует из кривых для кумулянтов $\mathfrak{M}_2$, $\mathfrak{M}_3$ и $\mathfrak{M}_4$ на рис. 5.1, 5.2, в области $0 \leq k \leq B$ все они имеют плато, и их значения при $k_i = 0$ являются определяющими. В окрестности критической точки все они суть монотонные непрерывные функции от k_i и их главные значения соответствуют их значениям при всех $k_i = 0$.

Обсудим теперь функцию $\tilde{\Phi}(k)$. Область величин волнового вектора k разделим на две части $0 \leq k \leq B$ и $k > B$. В области $k > B$ значения k колеблются относительно оси абсцисс и являются малыми. Поэтому при дальнейшем решении

Рис. 5.2. Кривые кумулянтов $\mathfrak{M}_3(k, 00)$ (а) и $\mathfrak{M}_4(k, 000)$ (б). Кривые имеют широкое плато при $k = 0$. Отмечена точка B .

задачи предположим, что $\tilde{\Phi}(k) = 0$ для $k > B$. В области $0 \leq k \leq B$ для всех кумулянтов $\mathfrak{M}_2$, $\mathfrak{M}_3$ и $\mathfrak{M}_4$ используем их значения при всех $k_i = 0$.

В результате в качестве исходного выражения для статистической суммы примем

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_L, \quad (5.13)$$

где Ξ_0 – статистическая сумма системы отсчета, Ξ_L – статистическая сумма в области $k \leq B$. После того как в результате преобразования смещения в гамильтониане убрано слагаемое с $a_3 \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}}$, эта сумма принимает вид

$$\begin{aligned} \Xi_L = (\sqrt{2})^{N_B-1} [Q(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \tilde{\mathfrak{M}}_4)]^{N_B} \int \exp \left\{ \sqrt{N} \mu^* (\rho_0 + \tilde{\mathfrak{M}}_1) - \frac{1}{2} \sum_{k < B} d(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ \left. - \frac{a_4}{4! N_B} \sum \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right\} (d\rho)^{N_B}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

где

$$\mu^* = \beta(\mu - \mu_0) - \xi + |\alpha(0)| \frac{\tilde{\mathfrak{M}}_1}{\sqrt{N}}, \quad (5.15)$$

$$\tilde{\mathfrak{M}}_2 = \mathfrak{M}_2 + \frac{1}{2} \mathfrak{M}_3 \xi, \quad \tilde{\mathfrak{M}}_4 = \frac{N_B}{N} \mathfrak{M}_4, \quad (5.16)$$

$$\tilde{\mathfrak{M}}_1 = \sqrt{N} [1 - \Delta], \quad \xi = \frac{\mathfrak{M}_3}{|\mathfrak{M}_4|}, \quad \Delta = - \left(\mathfrak{M}_2 \xi + \frac{1}{3} \mathfrak{M}_3 \xi^2 \right),$$

$$d(k) = a_2 + \alpha(k), \quad a_2 = \sqrt{12} |\tilde{\mathfrak{M}}_4|^{-1/2} K(\zeta), \quad a_4 = 6 |\tilde{\mathfrak{M}}_4|^{-1} \mathcal{L}(\zeta),$$

$$\mathcal{K}(\zeta) = \zeta^{1/2} \left[\frac{K_{3/4}}{K_{1/4}}(\zeta) - 1 \right] > 0, \quad \mathcal{L}(\zeta) = 6 K^2(\zeta) + 4 \zeta^{1/2} \mathcal{K}(\zeta) - 1 > 0, \quad (5.17)$$

$$\mathcal{Q}(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \tilde{\mathfrak{M}}_4) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{12\zeta}{|\tilde{\mathfrak{M}}_4|} \right)^{1/4} e^{\zeta K_{1/4}(\zeta)}, \quad \zeta = \frac{3}{4} \frac{\tilde{\mathfrak{M}}_2^2}{|\tilde{\mathfrak{M}}_4|} \gg 1, \quad \alpha(k) = \tilde{\Phi}(k) \frac{N}{V} \beta$$

и $K_{1/4}$ и $K_{3/4}$ – функции Бесселя мнимого аргумента.

Полагая в (5.14) $\mu^* = 0$, получаем модель Изинга, рассмотренную в разделе 4. Анализ уравнений Эйлера для подынтегральной функции в (5.14) показал, что дальнейшее интегрирование распадается на две макроскопические задачи:

- интегрирование в изингоподобной задаче по всем $\rho_{\mathbf{k}}$ с $k \neq 0$ и
- интегрирование по макроскопической переменной ρ_0 в однократном интеграле $\int_{-\infty}^{\infty} (\cdot) d\rho_0$ [41].

Будем считать, что первую задачу мы уже решили, рассмотрев в разделе 4 модель Изинга. Здесь мы занимаемся исследованием однократного интеграла по переменной ρ_0 . Заменим в нем величину ρ_0 величиной $\sqrt{N} \rho_0$ и представим выражение (5.14) в виде произведения

$$\Xi_L = \Xi_L(\rho_{\mathbf{k}}) \Xi_{\rho_0}. \quad (5.18)$$

Понимая под $\Xi_L(\rho_{\mathbf{k}})$ решение задачи Изинга, займемся вычислением величины

$$\Xi_{\rho_0} = e^{N\mu^*(1-\Delta)} \int e^{NE(\rho_0)} d\rho_0, \quad E(\rho_0) = \mu^* \rho_0 + D\rho_0^2 - G\rho_0^4. \quad (5.19)$$

Коэффициенты D и G возникают в результате интегрирования формулы (5.14) по всем $\rho_{\mathbf{k}}$ при $\mathbf{k} \neq 0$.

Нашей главной задачей в рамках проблемы фазового перехода газ-жидкость является исследование выражения (5.19). Однократный интеграл при исследовании фазового перехода первого рода был рассмотрен Ландау в работе [41].

При рассмотрении блочных гамильтонианов в задаче Изинга мы воспользуемся значениями D и G для оптимального показателя $s = s^* \simeq 3$ разбиения на блоки. В этом случае $D = D_0|\tau|^{2\nu}$, $G = G_0|\tau|^\nu$, где $D_0 \simeq 1.19$, $G_0 = 1.67$, $\nu = 0,605$, $\tau = (T - T_c)/T_c$. Показатель подынтегральной функции пропорционален N (мы пренебрегли величинами, пропорциональными $\ln N$, в выражении для $\ln \Xi$ при замене ρ_0 на $\sqrt{N} \rho'_0$, штрих опускаем). В связи с этим расчет интеграла будем вести методом наискорейшего спуска. Это означает, что рассматриваются наиболее вероятные траектории развития процесса.

Для производной $\partial E/\partial \rho_0 = 0$ имеем кубическое уравнение, приводящее сразу к явному выражению для обобщенного химического потенциала μ^* :

$$\mu^* + 2D\rho_0 - 4G\rho_0^3 = 0; \quad (5.20)$$

при этом $\partial^2 E/\partial \rho_0^2 < 0$ или $2D - 12G\rho_0 < 0$. Дискриминант уравнения

$$Q = \frac{W^2}{4} + \frac{V^3}{27}, \quad \text{где} \quad W = -\frac{\mu^*}{4G}, \quad V = -\frac{D}{2G}, \quad (5.21)$$

может быть положительным, равным нулю или отрицательным.

При $Q > 0$ имеем один действительный корень, который мы обозначим как $\rho_0^{(1)}$:

$$|\rho_0^{(1)}| \geq b, \quad b = \left(\frac{2}{3} \frac{D}{G}\right)^{1/2}, \quad |\mu^*| \geq a, \quad a = Gb^3. \quad (5.22)$$

При $Q = 0$ имеем равенство

$$\left(\frac{W}{2}\right)^2 = -\left(\frac{V}{3}\right)^3 \quad \text{или} \quad \mu^* = \pm a, \quad \rho_0 = \pm b. \quad (5.23)$$

Рис. 5.3. Кривые (5.24) решения уравнений (5.20), представляющие собой траектории наиболее вероятного развития процесса фазового перехода первого рода при $T \leq T_c$. Отрезок кривой, проходящий между точками $(-b, -a)$ и $(-b/2, a)$, соответствует решению ρ_{02} , отрезок кривой между (b, a) и $(b/2, -a)$ – решению ρ_{01} , отрезок кривой между точками $(-b/2, a)$ и $(b/2, -a)$ – решению ρ_{03} . Главные максимумы, для которых значения $\partial^2 E / \partial \rho_0^2$ изменяются в интервале $(-6D, -4D)$, сосредоточены в интервалах $-b \leq \rho_{02} \leq -d$, $d \leq \rho_{01} \leq b$, относительные максимумы – в интервалах $-d \leq \rho_{02} \leq -b/2$, $b/2 \leq \rho_{01} \leq d$; решения для неустойчивых состояний находятся в интервале $-b/2 \leq \rho_{03} \leq b/2$.

В области $Q < 0$ уравнение (5.20) имеет три действительных корня:

$$\mu^* = a \cos \varphi, \quad \rho_{01} = b \cos \frac{\varphi}{3}, \quad \rho_{02} = b \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3}, \quad \rho_{03} = b \cos \frac{\varphi + 4\pi}{3}. \quad (5.24)$$

График решений уравнения (5.20) (кривые максимально вероятных траекторий развития процесса при $T \leq T_c$) представлен на рис. 5.3. Решения ρ_{02} и ρ_{01} плавно стыкуются с решениями $\rho_0^{(1)}$ в точках $(-b, -a)$ и (b, a) соответственно.

Перейдем к исследованию уравнений для огибающей в случае $T \leq T_c$, $Q \leq 0$:

$$\frac{PV}{\Theta} = \ln \Xi_0 = N\mu^*(1 - \Delta) + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{NE(\rho)} d\rho, \quad (5.25)$$

$$\frac{\partial \ln \Xi_{\rho_0}}{\partial \mu^*} - N = 0. \quad (5.26)$$

Рассмотрим уравнение (5.26). Принимая во внимание формулы (5.19) и (5.25), получаем равенство

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \rho e^{NE(\rho)} d\rho}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{NE(\rho)} d\rho} = \Delta. \quad (5.27)$$

Интегралы можно вычислить методом наискорейшего спуска. Учитывая, что траектории максимумов сосредоточены в областях $-b \leq \rho_{02} \leq -b/2$ и $b/2 \leq \rho_{01} \leq b$,

представляем интегралы в (5.27) в виде суммы: $\int_{-\infty}^{\infty}(\bullet) = \int_{-\infty}^0(\bullet) + \int_0^{\infty}(\bullet)$. Обозначим интеграл в числителе (5.27) буквой I , а интеграл в знаменателе – буквой $\mathcal{K}$. Согласно вышесказанному

$$\begin{aligned} I &= I_g + I_1 \quad \text{и} \quad \mathcal{K} = \mathcal{K}_g + \mathcal{K}_1, \quad \text{где} \\ I_g &= \int_{-\infty}^0 \rho e^{NE(\rho)} d\rho, \quad I_1 = \int_0^{\infty} \rho e^{NE(\rho)} d\rho, \\ \mathcal{K}_g &= \int_{-\infty}^0 e^{NE(\rho)} d\rho, \quad \mathcal{K}_1 = \int_0^{\infty} e^{NE(\rho)} d\rho. \end{aligned} \quad (5.28)$$

В пределе больших N получаем соотношения

$$\begin{aligned} I_g &= \rho_{02} e^{NE(\rho_{02})} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})|}}, \quad I_1 = \rho_{01} e^{NE(\rho_{01})} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{01})|}}, \quad \ddot{E} = \frac{\partial^2 E}{\partial \rho_0^2}, \\ \mathcal{K}_g &= e^{NE(\rho_{02})} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{02})|}}, \quad \mathcal{K}_1 = e^{NE(\rho_{01})} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{2} |\ddot{E}(\rho_{01})|}}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Соотношение (5.27) записывается как

$$\Delta = \frac{I_g + I_1}{\mathcal{K}_g + \mathcal{K}_1} \quad (5.30)$$

или, в явном виде,

$$\Delta = \rho_{02} w_g + \rho_{01} w_1, \quad w_g + w_1 = 1, \quad (5.31)$$

где

$$\begin{aligned} w_g &= \frac{c_g e^{NE(\rho_{02})}}{c_g e^{NE(\rho_{02})} + c_1 e^{NE(\rho_{01})}} = \frac{\mathcal{K}_g}{\mathcal{K}_g + \mathcal{K}_1}, \\ w_1 &= \frac{c_1 e^{NE(\rho_{01})}}{c_g e^{NE(\rho_{02})} + c_1 e^{NE(\rho_{01})}} = \frac{\mathcal{K}_1}{\mathcal{K}_g + \mathcal{K}_1}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Функции w_g и w_1 играют роль вероятностей соответственно газового или жидкого состояний. На рис. 5.4 для разных N приведены кривые вероятностей w_g и w_1 как функции угла φ , а также значений ρ_{02} и ρ_{01} . При $N \rightarrow \infty$ они вырождаются в функции Хевисайда:

$$\begin{aligned} w_g &= \begin{cases} 1 & \text{для } -b \leq \rho_{02} < -d, & \frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi, \\ 0 & \text{для } -d < \rho_{02} < -\frac{b}{2}, & 0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}, \\ \frac{1}{2} & \text{для } \rho_{02} = -d, & \varphi = \frac{\pi}{2}, \end{cases} \\ w_1 &= \begin{cases} 0 & \text{для } \frac{b}{2} \leq \rho_{01} < d, & \frac{\pi}{2} < \varphi \leq \pi, \\ 1 & \text{для } d < \rho_{01} \leq b, & \frac{\pi}{2} > \varphi \geq 0, \\ \frac{1}{2} & \text{для } \rho_0 = d, & \varphi = \frac{\pi}{2}. \end{cases} \end{aligned} \quad (5.33)$$

Рис. 5.4. Кривые вероятностей газового и жидкого состояний как функции угла φ (см. формулу (5.24)) для двух разных значений $N = 10^7$ и $N = 10^8$. Четко просматривается стремление формы кривых к кривым Хевисайда с точкой $w_g = w_l|_{\varphi=\pi/2} = 1/2$ при возрастании N . Точка пересечения кривых вероятностей $w_g = w_l = 1/2$, $\varphi = \pi/2$ имеет фундаментальное значение как точка перехода (перескока) с газовой фазы в жидкую и наоборот.

Полученные результаты имеют принципиальное значение для дальнейшего развития событий. В термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$) функции Хевисайда среди вероятностей термодинамических процессов оставляют только те, которые протекают вдоль главных максимумов (см. рис. 5.4). Вероятности процессов вдоль относительных максимумов равны нулю.

Предложенное в настоящем разделе рассмотрение вопроса о фазовом переходе принципиально отличается от стандартных изложений, встречающихся в термодинамике.

Используя метод наискорейшего спуска, на основании равенства (5.15) мы автоматически получаем выражение для химического потенциала:

$$\beta(\mu - \mu_0) = \xi - |\alpha(0)|(1 - \Delta) - 2D\rho_0^{\max} + 4G[\rho_0^{\max}]^3. \quad (5.34)$$

Стандартная в термодинамике форма (5.26), которая используется для определения химического потенциала, дает нам информацию о вероятностях развития термодинамических процессов вдоль наиболее вероятных траекторий.

Итак, с одной стороны, мы имеем уравнение (5.25), определяющее характеристическую функцию процесса. С другой стороны, имеется уравнение (5.26), приводящее к решению (5.31). Теперь мы уже знаем, что вдоль линии, соединяющей конец главного максимума газовой фазы и начало главного максимума жидкой фазы, $\mu^* = 0$ и что в термодинамическом пределе не может быть продолжения и развития термодинамических траекторий вдоль кривых, соответствующих относительным максимумам для ρ_{02} и ρ_{01} (случаи пересыщенного газа, переразреженной жидкости).

Рис. 5.5. Графики функции $\Delta = \Delta_g + \Delta_l$ и функций $w_g \rho_{02}$ и $w_l \rho_{01}$, где $\rho_{02} = b \cos \frac{\varphi+2\pi}{3}$; $\rho_{01} = b \cos \frac{\varphi}{3}$, $0 \leq \varphi \leq \pi$. Вертикальный отрезок между точками с координатами $-d/2$ и $d/2$ по вертикальной оси соединяет точки наибольшей плотности газа и наименьшей плотности жидкости в двухфазной системе, между которыми происходит скачок плотности при фазовом переходе первого рода.

Рассмотрим детали соотношения (5.31). Они представлены на рис. 5.5 для случая конечного $N = 10^7$. Штриховые линии изображают отдельно кривые $w_g \rho_{02}$ и $w_l \rho_{01}$. В сумме они дают сплошную кривую Δ . “Революционный” момент наступает в граничном термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$): *исчезают продолжения кривых $w_g \rho_{02}$ и $w_l \rho_{01}$ в области относительных максимумов*. Маленькими черными кружками на рис. 5.5 отмечены точки окончания главных максимумов кривых ρ_{01} (верхняя точка) и ρ_{02} (нижняя точка). Продолжение кривой $w_g \rho_{02}$ левее черного кружка соответствует движению вдоль ее относительного максимума. Аналогичная ситуация имеет место и для ветви $w_l \rho_{01}$, идущей на рис. 5.5 над осью абсцисс: при изотермическом растяжении жидкости процесс происходит вдоль главного максимума кривой ρ_{01} . Далее при конечных N процесс растяжения жидкости происходит вдоль отрезка кривой ρ_{01} , идущего на рис. 5.5 правее верхнего черного кружка и изображающего движение вдоль относительного максимума кривой ρ_{01} . При возрастании N вероятность движения процесса растяжения жидкости вдоль относительного максимума кривой ρ_{01} стремительно идет к нулю, процесс останавливается в состоянии, отмеченном верхним черным кружком, соответствующим концу главного максимума жидкости. В термодинамическом пределе вероятности развития изотермического сжатия газа или термического растяжения жидкости заканчиваются в точках

$$\Delta = \Delta_g = -\frac{1}{2}d \quad \text{или} \quad \Delta = \Delta_l = \frac{1}{2}d. \quad (5.35)$$

Далее работа давления газа (или растяжения жидкости) превращается в скрытую работу конденсации. Газ скачком превращается в жидкость, и наступает фазовый переход первого рода.

Изотерма кривой Δ на рис. 5.5 переходит в ломаную линию с разрывом на отрезке $[-d/2, d/2]$, имеющую вид, представленный на рис. 5.6а и 5.6б.

Рис. 5.6. Система двух графиков кривых для параметра порядка Δ и составляющих кривых $\Delta_g = w_g \rho_{02}$, $\Delta_l = w_l \rho_{01}$ в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$) согласно формуле (5.31). Начало фазового перехода газа в жидкость, сжатие газа происходит вдоль ломаной по точкам $(-b, -a) \rightarrow (-d, 0) \rightarrow (-d/2, 0)$; образование капельки жидкости происходит в точке $d/2$ (а). Конец фазового перехода первого рода. От газовой фазы остался только пузырек газа в жидкой фазе. Схлопывание пузырька происходит вдоль отрезка $[d/2, d]$ на оси $\mu^* = 0$ и имеется равенство химических потенциалов между точками $(-d/2, 0)$ и $(d/2, 0)$ (б).

Бинодаль ограничивает область $Q = 0$, проходит через критическую точку и через две вершины на концах диагонали прямоугольника $Q = 0$:

$$\mu^* = -a, \quad \Delta = -b \quad \text{и} \quad \mu^* = a, \quad \Delta = b, \quad a = \frac{2}{3}Db \sim \tau^{5\nu/2}, \quad b \sim \tau^{\nu/2},$$

т. е. бинодаль ограничивает область двух максимумов развития термодинамических процессов. Кривая спинодали проходит через критическую точку и через точки $\Delta_g = -d/2$, $\mu_g^* = 0$ и $\Delta_l = d/2$, $\mu_l^* = 0$. Кривая для спинодали размещается в области суперпересыщенного газа и суперразреженной жидкости. Точки перескока $\Delta_g = -d/2$ и $\Delta_l = d/2$ находятся внутри интервала $(-b/2; b/2)$. Фазовый переход газ-жидкость происходит в области неустойчивого состояния газа и жидкости: суперпересыщенного газа и суперразреженной жидкости.

Уравнение состояния описывает процесс фазового перехода первого рода между точками $\Delta_g = -d/2$ и $\Delta_l = d/2$ вплоть до образования пузырька газа в жидкой фазе, до исчезновения пузырька и до окончания процесса. Оказывается, что работа образования пузырька газа в жидкой фазе и работа образования капли в газовой фазе, рассчитанные на одну частицу, равны между собой. Работа, связанная с исчезновением пузырька, происходит на отрезках $[-d, -d/2]$ и $[d/2, d]$ на оси $\mu^* = 0$ в жидкой и газовой фазах. В результате система переходит в стационарное состояние как жидкости, так и всей системы – в точки Ван-дер-Ваальса $-d$ и d : в точку конца главного максимума траектории газовой фазы $\rho_{02} = -d$ и в точку начала главного максимума жидкой фазы $\rho_{01} = d$ соответственно. Таким образом, весь процесс фазового перехода заканчивается (как, впрочем, и начинается) в точках Ван-дер-Ваальса [54]. Поэтому мы фактически имеем одну бинодаль и две спинодали.

Примером трех актуальных задач мы заканчиваем иллюстрацию значимости идеи Зубарева и предложенной им формы якобиана перехода на множество КП.

Благодарности. Я с глубокой нежностью вспоминаю наши научные беседы и встречи в кругу гостеприимной, наполненной дружелюбием, простотой и коренной врожденной интеллигентностью семьи Дмитрия Николаевича Зубарева, наши теплые разговоры и впечатления от сотрудничества с нашим общим большим учителем Николаем Николаевичем Боголюбовым.

Список литературы

- [1] Д. Н. Зубарев, “Вычисление конфигурационного интеграла системы частиц с кулоновским взаимодействием”, *Докл. АН СССР*, **95**:4 (1954), 757–760.
- [2] D. Bohm, D. Pines, “A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions”, *Phys. Rev.*, **82**:5 (1951), 625–634; “A collective description of electron interactions. II. Collective vs individual particle aspects of the interactions”, *Phys. Rev.*, **85**:2 (1952), 338–353; “A collective description of electron interactions. III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas”, *Phys. Rev.*, **92**:3 (1953), 609–625.
- [3] G. J. Yevic, J. K. Perkus, “New approach to the many-body problem”, *Phys. Rev.*, **101**:3 (1956), 1186–1191; “Dynamical considerations on a new approach to the many-body problem”, *101:3 (1956), 1192–1197.*
- [4] J. Hubbard, “Calculation of partition functions”, *Phys. Rev. Lett.*, **3**:2 (1959), 77–78; “The description of collective motions in terms of many-body perturbation theory”, *Proc. Roy. Soc. A*, **240**:1223 (1957), 539–560.
- [5] Р. Л. Стратанович, “Об одном методе вычисления квантовых функций распределения”, *Докл. АН СССР*, **115**:6 (1957), 1097–1100.
- [6] И. Р. Юхновский, “Применение коллективных переменных и учет короткодействующих сил в теории систем заряженных частиц”, *ЖЭТФ*, **34**:2 (1958), 379–389.
- [7] И. Р. Юхновский, “Квантова статистична сума і колективні змінні. II. Функція переходу до колективних змінних”, *Укр. физ. журн.*, **9**:8 (1964), 827–838.
- [8] И. Р. Юхновский, М. К. Островский, “Властивості функції переходу до колективних змінних”, *Вестн. Львов. ун-та. Сер. физ.*, **5**:13 (1969), 3–11.
- [9] И. Р. Юхновский, “К статистической теории ионных систем”, *Укр. физ. журн.*, **4**:2 (1959), 167–176.
- [10] И. Р. Юхновский, “К статистической теории смешанных ионно-дипольных систем взаимодействующих частиц”, *Докл. АН СССР*, **136**:6 (1961), 1317–1320.
- [11] И. Р. Юхновский, “До статистичної теорії систем взаємодіючих іонів та дипольних частинок”, *Укр. физ. журн.*, **6**:3 (1961), 333–339.
- [12] А. А. Некрот, “Метод кутових колективних змінних для обчислення статистичної суми змішаної іонно-дипольної системи. I. Класичний випадок”, *Укр. физ. журн.*, **8** (1963), 560–567.
- [13] И. Р. Юхновский, А. А. Некрот, “Виральные разложения для плазмы в методе коллективных переменных”, *Укр. физ. журн.*, **11**:4 (1966), 363–371.
- [14] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головкин, “Статистическая теория равновесных систем частиц сложной электростатической структуры”, *Укр. физ. журн.*, **14**:7 (1969), 1116–1129.
- [15] И. Р. Юхновский, В. С. Высочанский, М. Ф. Головкин, *Исследование групповых разложений для бинарных функций распределения систем частиц с электростатическим взаимодействием. I. Третий виральный коэффициент*, Препринт ИТФ-72-IP, Киев, 1972; “Бинарные функции распределения ионно-дипольных систем”, *Укр. физ. журн.*, **18** (1973), 66–74; “К исследованию бинарных функций распределения ионно-дипольных систем”, *Укр. физ. журн.*, **18** (1973), 1842–1847.

- [16] В. С. Высочанский, “Функции распределения ‘диполь-диполь’ в смешанных ионно-дипольных системах”, *Укр. физ. журн.*, **22:2** (1977), 209–212.
- [17] И. Р. Юхновский, В. Д. Груба, М. Ф. Головки, Ю. М. Кесслер, “Исследование зависимости потенциалов средней силы межмолекулярного взаимодействия от параметров и формы потенциалов ионно-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий”, *Укр. физ. журн.*, **25:11** (1980), 1761–1765.
- [18] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки, А. В. Попов, “Точный учет дипольных ориентаций при расчете бинарных функций распределения смешанной ионно-дипольной системы”, *Укр. физ. журн.*, **25:5** (1980), 762–770.
- [19] И. И. Курыляк, И. Р. Юхновский, “Метод коллективных переменных в равновесной статистической теории ограниченных систем заряженных частиц. I. Континуальная модель раствора электролита, занимающего полупространство”, *ТМФ*, **52:1** (1982), 114–126.
- [20] М. Ф. Головки, И. И. Курыляк, О. А. Пизин, Е. Н. Совьяк, “О базисном учете взаимодействий в статистической теории ионно-молекулярных систем”, *Проблемы современной статистической физики*, ред. Н. Н. Боголюбов, Наукова думка, Киев, 1985, 82–96.
- [21] И. Р. Юхновский, *Выделение системы отсчета в методе коллективных переменных*, Препринт ИТФ-74-149Р, ИТФ АН УССР, Киев.
- [22] М. Ф. Головки, О. А. Пизин, “Базисный учет короткодействующих взаимодействий в теории ионных систем”, *Укр. физ. журн.*, **21:4** (1976), 653–662.
- [23] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки, *Статистическая теория классических систем взаимодействующих частиц*, Наукова думка, Киев, 1980.
- [24] L. Blum, D. Q. Wei, “Analytical solution of the mean spherical approximation for an arbitrary mixture of ions in a dipolar solvent”, *J. Chem. Phys.*, **87:1** (1987), 555–565; D. Q. Wei, L. Blum, “The mean spherical approximation for an arbitrary mixture of ions in a dipolar solvent: Approximate solution, pair correlation functions, and thermodynamics”, **87:5** (1987), 2999–3007.
- [25] M. F. Golovko, I. A. Protsykevich, “Pair correlation functions for the asymmetric ion-dipole model in the mean spherical approximation”, *Chem. Phys. Lett.*, **142:6** (1987), 463–468.
- [26] M. F. Golovko, I. A. Protsykevich, “Analytic solution of the mean spherical approximation for ion-dipole model in a neutralizing background”, *J. Statist. Phys.*, **54:3–4** (1989), 707–733.
- [27] M. Wertheim, “Exact solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments”, *J. Chem. Phys.*, **55:9** (1971), 4291–4298.
- [28] M. F. Holovko, V. Kapko, “Ion association phenomena and static dielectric properties in electrolyte solutions: application of the effective mean spherical approximation – mass action law approach”, *Acta Chim. Slov.*, **56** (2009), 203–208.
- [29] И. Р. Юхновский, Ю. К. Рудавский, “Обоснование формы базисного распределения вблизи точки фазового перехода в модели Изинга”, *Докл. АН СССР*, **233:4** (1977), 579–582.
- [30] И. Р. Юхновский, *Интегрирование статистической суммы трехмерной модели Изинга в методе коллективных переменных*, Препринт ИТФ-76-24Р, ИТФ АН УССР, Киев, 1976; *Укр. физ. журн.*, **22:2** (1977), 323–335, 382–392; “Статистическая сумма трехмерной модели Изинга”, *Докл. АН СССР*, **232:2** (1977), 312–315; *ТМФ*, **36:3** (1978), 373–399.
- [31] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных*, Наукова думка, Киев, 1985.
- [32] I. R. Yukhnovskii, M. P. Kozlovskii, I. V. Pylyuk, “Thermodynamics of three-dimensional Ising-like systems in the higher non-Gaussian approximation: calculational method and dependence on microscopic parameters”, *Phys. Rev. B*, **66:13** (2002), 134410, 18 pp.

- [33] M. P. Kozlovskii, I. V. Pylyuk, O. O. Prytula, “Microscopic description of the critical behavior of three-dimensional Ising-like systems in an external field”, *Phys. Rev. B.*, **73**:17 (2006), 174406, 13 pp.
- [34] И. Р. Юхновский, М. П. Козловский, И. В. Пылюк, *Микроскопическая теория фазовых переходов в трехмерных системах*, Евросвит, Львов, 2001.
- [35] L. P. Kadanoff, “Scaling laws for Ising models near T_c ”, *Physics*, **2**:6 (1966), 263–272.
- [36] K. G. Wilson, “Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and the Kadanoff scaling picture”, *Phys. Rev. B.*, **4**:9 (1971), 3174–3183; “Renormalization group and critical phenomena. II. Phase-space cell analysis of critical behavior”, *Phys. Rev. B.*, **4**:9 (1971), 3184–3205.
- [37] К. Вильсон, Дж. Когут, *Ренормализационная группа и ϵ -разложение*, Мир, М., 1975.
- [38] А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, М., 1975.
- [39] Р. Браут, *Фазовые переходы*, Мир, М., 1967.
- [40] И. М. Идзык, В. А. Коломиец, И. Р. Юхновский, “Критическая точка системы жидкость–газ в методе коллективных переменных”, *ТМФ*, **73**:2 (1987), 264–280.
- [41] Л. Д. Ландау, *Собрание трудов. В 2-х т.*, Наука, М., 1969.
- [42] И. Р. Юхновский, “Метод коллективных переменных с системой отсчета для большого канонического ансамбля”, *ТМФ*, **79**:2 (1989), 282–296.
- [43] И. Р. Юхновский, “Функционал большой статистической суммы в методе коллективных переменных и его применение к исследованию фазового перехода жидкость–газ”, *Статистическая механика и теория динамических систем*, К 80-летию со дня рождения академика Николая Николаевича Боголюбова, Тр. МИАН СССР, **191**, Наука, М., 1989, 201–219.
- [44] I. R. Yukhnovskii, I. M. Idzyk, V. O. Kolomiets, “Investigation of a homogeneous many-particle system in the vicinity of the critical point”, *J. Stat. Phys.*, **80**:1–2 (1995), 405–443.
- [45] I. R. Yukhnovskii, “The phase transition of the first order in the critical region of the gas-liquid system”, *Condens. Matter Phys.*, **17**:4 (2014), 43001, 28 pp., arXiv: 1501.02325.
- [46] V. I. Kalikmanov, J. Wolk, T. Kraska, “Argon nucleation: Bringing together theory, simulations, and experiment”, *J. Chem. Phys.*, **128**:12 (2008), 124506.
- [47] A. Fladerer, R. Strey, “Homogeneous nucleation and droplet growth in supersaturated argon vapor: the cryogenic nucleation pulse chamber”, *J. Chem. Phys.*, **124**:16 (2006), 164710.
- [48] J. D van der Waals, *On the continuity of the gaseous and liquid states*, PhD thesis University of Leiden, Studies in Statistical Mechanics, **XIV**, North Holland, Amsterdam, 1988.
- [49] Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1, 2, Мир, М., 1978.
- [50] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики*, т. 5: *Статистическая физика*, Наука, М., 1976.
- [51] Г. А. Мартынов, “Проблемы фазовых переходов в статистической механике”, *УФН*, **169**:6 (1999), 595–624.
- [52] Ю. Л. Климонтович, “Фазовый переход газ–жидкость. Модель Ван-дер-Ваальса”, *ТМФ*, **115**:3 (1998), 437–458.
- [53] A. S. Bakai, “Heterophase liquid states: thermodynamics, structure, dynamics”, *Condens. Matter Phys.*, **17**:4 (2014), 43701, 24 pp.
- [54] И. Р. Юхновский, “Фазові переходи в околі критичної точки газ–рідина”, *Укр. физ. журн. Обзори*, **10**:1 (2015), 33–97.