

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ЛОКТІОНОВ Ігор Костянтинович

УДК 539.2

МЕТОД ФАКТОРИЗАЦІЇ В СТАТИСТИЦІ КЛАСИЧНИХ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ  
СИСТЕМ З ДВОЧАСТКОВИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ

Спеціальність 01.04.02 - теоретична фізика

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ДОНЕЦЬК -1996

AB 36.843

Робота виконана в Донецькому  
університеті.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00761122 (J)

Науковий керівник - доктор фізико-математичних наук,  
Захаров А.Ю.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
Фельдман Є.П.,  
кандидат фізико-математичних наук  
Катальніков В.В.

Провідна організація - Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.Н. Францевича НАН України, г.Київ.

Захист відбудеться "26" лютого 1997 р. в 14 годині на  
засіданні Спеціалізованої Ради К 06.06.03 Донецького державного  
університету (340055, Донецьк-55, вул. Університетська, 24).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Донецького  
державного університету.

Автореферат розісланий "20" січня 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої Ради  
кандидат фізико-математичних наук

О.Є. Зюбанов

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Необхідність інтенсифікації всіх галузей виробництва потребує скорочення часу проектування тепло-використовуючої апаратури і теплових процесів. Наукові методи проектування теплової апаратури виявляються одним з резервів економії теплової енергії. В зв'язку з цим виникає потреба в вивченні теплофізичних властивостей речовин. Крім того, великий інтерес з точки зору фундаментальної науки становить проблема фазових переходів і критичних явищ. Розрахунок термодинамічних властивостей чистих речовин може бути здійснений за допомогою термодинаміки та (або) статистичної фізики.

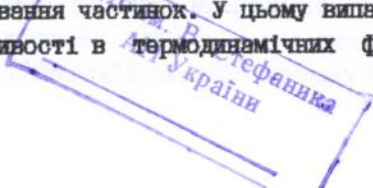
Для вирішення багатьох практичних задач досить методів феноменологічної термодинаміки, котра обмежує глибину вивчення цих властивостей і не дозволяє розкрити природу досліджуваних явищ. Найбільш послідовним методом розрахунку термодинамічних властивостей становить статистичний метод, заснований на підході Гібса, що простежує атомно-молекулярний механізм явищ. Головна трудність використання цього підходу полягає в обчисленні конфігураційної частини статистичної суми. Тому виникає потреба розробки і впровадження термодинамічних характеристик, котрі володіють загальними властивостями і потребують мінімального числа параметрів.

Мета роботи полягає в обчисленні конфігураційної частини статистичного інтеграла однокомпонентних класичних систем з двочастковими потенціалами і в застосуванні цього результату для досліджень термодинамічних властивостей, а також опису фазових переходів в розглянутих системах.

Наукова новизна роботи полягає в наступному:

Запропонований метод обчислення конфігураційного інтегралу (КІ) класичних однокомпонентних систем з двочастковими взаємодіями, що допускають розклад в ряд Фур'є. Отримано вираз для КІ, який узагальнює результат, отриманий Д.Н. Зубаревим в роботі / 1 / і дозволяє досліджувати як завжди вузький окіл критичної точки (КТ).

Встановлена наявність особливої точки на температурній осі за умовою, що множина  $\Omega$  хвильових векторів, на якій фур'є-трансформанта  $\psi(k)$  міжатомного потенціалу  $\psi(k)$  неадекватна, непорожня, тобто у випадку коли в  $k$ -просторі є притягування частинок. У цьому випадку виникають відомі інфрачервоні особливості в термодинамічних функціях, які



згладжуються при виході за границі застосування гаусового наближення та обліку скінченності числа частинок  $N$  та об'єму  $V$ .

З "перших принципів" в ергодичному наближенні (тобто у випадку застосування теореми Г.Вейля) для систем з парними міжатомними потенціалами одержана умова спонтанного порушення симетрії.

Показано, що у випадку  $U(k) > 0$  (відштовхування в  $k$ -просторі), у системі може відбутися фазовий перехід (ФП) першого роду. Вказані міжатомні потенціали, для яких рівняння, визначаючі КТ, розв'язані точно. Для деяких із розглянутих у роботі потенціалів взаємодії рівняння спінодалі має точні розв'язки.

#### Наукова та практична цінність роботи.

Запропонований метод обчислення термодинамічних властивостей і дослідження ФП першого і другого родів із "перших принципів". На основі отриманих результатів можна розрахувати теплофізичні параметри чистих речовин, а також використати їх для подальшого розвитку теорії ФП першого і другого родів.

#### До захисту пропонуються наступні результати.

1. Метод обчислення КІ однокомпонентних класичних систем з парними міжатомними потенціалами, що допускають розкладення Фур'є.

2. Вираз для КІ, застосований в як завгодно вузькому околі КТ і узагальнюючий відомий результат / 1 /.

3. Наявність особливої точки на температурній осі за умови, що множина  $\Omega^-$  хвильових векторів, на якому Фур'є-трансформанта  $U(k)$  міжатомного потенціалу негативна, непорожня, тобто у випадку коли у  $k$ -просторі є притягування частинок. Показано, що інфрачервоні особливості в термодинамічних функціях згладжуються при виході за границі застосування гаусового наближення та обліку скінченності числа частинок  $N$  та об'єму  $V$ .

4. Умова спонтанного порушення симетрії, отримана з "перших принципів" в ергодичному наближенні для систем з парними потенціалами взаємодії.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на наступних конференціях та наукових семінарах:

II, I2, I3-й семінари по електронній будові і властивостям тугоплавких сполук та металів (Донецьк, 1992, Херсон, 1993, Донецьк, 1994).

7 всесоюзна школа-семінар "Застосування математичних методів для опису та вивчення фізико-хімічних рівноваг" (Новосибірськ, 1992).

II міжнародний конгрес по математичній фізиці (Париж, 1994).

Конференція "Конструктивні результати у квантовій теорії поля і статистичній фізиці" (Париж, 1994).

20-й семінар середньоевропейського співробітництва по статистичній фізиці (МССО-20, Вельс, Австрія, 1995).

Наукові семінари Донецького фізико-технічного інституту НАН України, Донецького державного технічного університету.

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи надруковані у десяти роботах, перелік яких приведений в кінці автореферату.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, трьох частин, заключення, 2 додатків та списку літератури. Загальний об'єм роботи складає 127 сторінок і включає 7 малюнків. Список літератури містить поряд 93 назв.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

### Вступ

Обґрунтована актуальність проблеми, коротко викладений зміст дисертаційної роботи, сформульована основна мета та завдання роботи, вказується її наукова новизна та практична значимість, а також апробація основних положень.

### Розділ 1. Огляд літератури

Поданий огляд і порівняльний аналіз існуючих теорій ФП і методів обчислення КІ, наведені деякі експериментальні результати визначальних критичних параметрів рідяних систем.

### Розділ 2. Статистична сума класичних неперервних однокомпонентних систем з парними потенціалами

Розглянута континуальна модель системи, відповідно до якої частинки довільним образом розташовані в просторі та взаємодіють за допомогою парного потенціалу, який залежить тільки від віддалі між частинками. Завдання опису термодинамічних властивостей таких систем зводиться до обчислення КІ, який в перноводитивному наближенні має вигляд

$$Z = \int \dots \int_{(V)} \left[ \prod_{s=1}^N \frac{d^D R_s}{V} \right] \exp \left[ -(\beta/2) \sum_{l \neq l'}^N v(R_l - R_{l'}) \right], \quad (I)$$

де  $V$  - об'єм системи,  $N$  - число частинок,  $\beta = 1/T$ ,  $T$  - температура в

енергетичних одиницях,  $R_s$  - атомні координати,  $v(r)$  - міжатомний потенціал,  $D$  - розмірність простору.

Припускається, що потенціал  $v(r)$  може бути розкладено у ряд Фур'є:

$$v(r) = (1/V) \sum_{k \in \Omega} \tilde{v}(k) \exp(ikr), \quad \tilde{v}(k) = \int_V d^D r v(r) \exp(-ikr) \quad (2)$$

$\Omega$  - множина хвильових векторів  $k$ . Тоді повна потенційна енергія системи зводиться до виду:

$$\frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} v(R_l - R_{l'}) = \frac{N}{2} [n \tilde{v}_0 - v_0] + \frac{1}{2V} \sum_{k \in \Omega} \tilde{v}(k) [A^2(k) + B^2(k)] \quad (3)$$

де

$$A(k) = \sum_l^N \cos(kR_l); \quad B(k) = \sum_l^N \sin(kR_l). \quad (4)$$

Константа  $v_0$  введена для компенсації складових частин з  $l=l'$ , яку після усіх обчислень можливо спрямувати до нескінченності. У сумі по  $k$  у правій частині (3) виділено доданок з  $k=0$ ,  $\tilde{v}(0) = \tilde{v}_0$ . Тут та й усюди далі суми (добутки) по  $k$  не містять доданку (співмножника) з  $k=0$ .

Діагональний по хвильовим векторам, квадратичний відносно  $A(k)$  і  $B(k)$  функціонал у правій частині (3) у загальному випадку є звязкозміним, тому виділимо у ньому позитивну та негативну частини. Для цього розіб'ємо множину усіх хвильових векторів  $\Omega$  на три неперетинних підмножин  $\Omega^+$ ,  $\Omega^-$ ,  $\Omega^0$ :

$$\Omega^+ = \{k | \tilde{v}(k) > 0\}; \quad \Omega^- = \{k | \tilde{v}(k) < 0\}; \quad \Omega^0 = \{k | \tilde{v}(k) = 0\},$$

та введемо дві додатні функції  $v^+(k)$  и  $v^-(k)$ :

$$v^+(k) = \tilde{v}(k), \quad k \in \Omega^+ \quad \text{та} \quad v^-(k) = -\tilde{v}(k), \quad k \in \Omega^-.$$

Тоді вираз для  $KI$  зводиться до вигляду:

$$Z = C \int \dots \int \left[ \prod_{s=1}^N \frac{d^D R_s}{V} \right] \exp \left[ -(\beta/2V) \sum_{k \in \Omega^+} v^+(k) [A^2(k) + B^2(k)] \right] \times \\ \times \exp \left[ (\beta/2V) \sum_{k \in \Omega^-} v^-(k') [A^2(k') + B^2(k')] \right], \quad (5)$$

де

$$C = \exp\left[(N\beta/2)(v_0 - \tilde{p}v_0)\right], \quad n = N/V$$

Кожна з експонент в (5) має тільки зв'язані квадратичні по  $A(k)$  і  $B(k)$  функціонали, але із-за піднесення до квадрату доданки з різними атомними номерами "переплутуються". "Переплутування" переборюється за допомогою перетворення Хабарда-Стратоновича / 2 /, після застосування якого одержимо наступне подання для КІ

$$Z = C \int \dots \int \left[ \prod_{s=1}^N \frac{d^D R_s}{V} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \prod_{k \in \Omega^+} \frac{dx^+(k) dy^+(k) v}{2\pi\beta v^+(k)} \right] \times \\ \times \left[ \prod_{k' \in \Omega^-} \frac{dx^-(k') dy^-(k') v}{2\pi\beta v^-(k')} \right] \exp \left[ - \sum_{k \in \Omega^+} \frac{v \left[ (x^+(k))^2 + (y^+(k))^2 \right]}{2\beta v^+(k)} \right] \times \\ \times \exp \left[ - \sum_{k' \in \Omega^-} \frac{v \left[ (x^-(k'))^2 + (y^-(k'))^2 \right]}{2\beta v^-(k')} \right] \times \\ \times \exp \left\{ -t \sum_{k \in \Omega^+} \left[ A(k)x^+(k) + B(k)y^+(k) \right] \right\} \exp \left\{ - \sum_{k' \in \Omega^-} \left[ A(k')x^-(k') + B(k')y^-(k') \right] \right\}.$$

У цьому виразі від атомних координат залежать тільки останні дві експоненти. Змінив порядок інтегрування, отримаємо інтеграл  $F_N$ , який факторізується, тобто допускає подання у вигляді

$$F_N = [F_1]^N, \quad (6)$$

де

$$F_1 = \int \frac{d^D R}{V} \exp \left\{ -t \sum_{k \in \Omega^+} \left[ x^+(k) \cos(kR_s) + y^+(k) \sin(kR_s) \right] - \right. \\ \left. - \sum_{k' \in \Omega^-} \left[ x^-(k') \cos(k'R_s) + y^-(k') \sin(k'R_s) \right] \right\}. \quad (7)$$

Слід зазначити, що інтеграл  $F_1$  має універсальну структуру: "індивідуальність" потенціалу взаємодії відбивається тільки у структурі множини  $\Omega^+$  і  $\Omega^-$ , у границях яких здійснюється підсумовування по  $k$  та  $k'$  в експоненті (7).

За допомогою (6) і (7) КІ приводиться до інтегралу типу Лапласа:

$$Z = C \int_{-\infty}^{\infty} \dots \left[ \prod_{k \in \Omega^+/2} \frac{dx^+(k) dy^+(k) N}{4\pi\beta v^+(k)} \right] \left[ \prod_{k' \in \Omega^-/2} \frac{dx^-(k') dy^-(k') N}{4\pi\beta v^-(k')} \right] \times \\ \times \exp\left\{ -NG\left[\dots, x^+(k), y^+(k), \dots, x^-(k'), y^-(k'), \dots\right] \right\}, \quad (8)$$

де

$$G\left[\dots, x^{\pm}(k), y^{\pm}(k), \dots\right] = \sum_{k \in \Omega^+/2} \frac{\left[ \left(x^+(k)\right)^2 + \left(y^+(k)\right)^2 \right]}{4\pi\beta v^+(k)} + \\ + \sum_{k' \in \Omega^-/2} \frac{\left[ \left(x^-(k')\right)^2 + \left(y^-(k')\right)^2 \right]}{4\pi\beta v^-(k')} + \ln[F_1] \quad (9)$$

Інтеграл (8) обчислюється методом перевалу. Одним із розв'язків системи для визначення екстремумів функції  $G$  є тривіальний розв'язок

$$x^{\pm}(k) = 0, \quad y^{\pm}(k) = 0 \quad (10)$$

Цей розв'язок є домінуючим, оскільки при всіх  $x^{\pm}(k) \neq 0$ ,  $y^{\pm}(k) \neq 0$  величина  $|F_1| < 1$  та при піднесенні до степеня  $N \rightarrow \infty$  внесок інших точок зникає. Таким чином, значення функції  $G$  слід обчислювати при малих  $x^{\pm}(k)$  та  $y^{\pm}(k)$ . Розкладення функції  $G$  у ряд з точністю до членів четвертого порядку по  $x^{\pm}(k)$  та  $y^{\pm}(k)$ :

$$G \approx \frac{1}{4} \sum_{k \in \Omega^+/2} \left\{ \left[ \frac{1}{\pi\beta v^{\pm}(k)} \pm 1 \right] \left[ \left(x^{\pm}(k)\right)^2 + \left(y^{\pm}(k)\right)^2 \right] + \frac{1}{16} \left[ \left(x^{\pm}(k)\right)^2 + \left(y^{\pm}(k)\right)^2 \right]^2 \right\}$$

З цього слідує, що при умові  $T > T_c = \pi \max_{k' \in \Omega^-/2} (v^-(k'))$  розв'язок (10) визначає точку мінімуму функції  $G$ . Таким чином, коли множина  $\Omega^-$  непорожня, то на температурній вісі існує особлива точка  $T_c$ . Підставляючи розклад  $G$  в (8) і інтегруючи по змінним  $x^{\pm}(k)$  та  $y^{\pm}(k)$ , знайдемо

$$\ln Z = \frac{N\beta}{2} [v_0 - \tilde{v}_0] + (V/2) \int_{(\Omega^+)} Dk \ln \left[ g_+(k) \sqrt{\pi N} \exp\left[X_+^2\right] \operatorname{erfc}\left[X_+\right] \right] + \\ + (V/2) \int_{(\Omega^-)} Dk' \ln \left[ g_-(k') \sqrt{\pi N} \exp\left[X_-^2\right] \operatorname{erfc}\left[X_-\right] \right], \quad (11)$$

де  $X_{\pm} = \sqrt{N} [\underline{g}_{\pm}(k) \pm 1]$ ,  $\underline{g}_{\pm}(k) = 1/n\beta v^{\pm}(k)$ ,  $Dk = d^D k / (2\pi)^D$ . Слід зауважити, що облік тільки квадратичних по  $x^{\pm}(k)$ ,  $y^{\pm}(k)$  членів в розкладі функції  $G$  приводить до результату /1/, який може бути отриманий та безпосередньо із виразу (II), коли скористуватися асимптотичним інтегралом ймовірності при  $|X_{\pm}| \gg 1$ , ( $T > T_c$ ).

У даній роботі обчислені співмножники

$$P_{+} = \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{N}{4n\beta v^{+}(k)} \rho^2\right] J_0^N(\rho) \rho d\rho, \quad P_{-} = \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{N}{4n\beta v^{-}(k')} \rho^2\right] I_0^N(\rho) \rho d\rho,$$

визначаючи KI, вираз для якого було отримано у /3/. Тут  $J_0(\rho)$ ,  $I_0(\rho)$  - звичайна та модифікована функції Бесселя. Для обчислення обох інтегралів застосовується метод Лапласа. Розкладаючи  $J_0(\rho)$  в ряд в околі точки  $\rho = 0$  з точністю до членів  $\sim \rho^2$  отримаємо

$$P_{+} = 2 / N [\underline{g}_{+}(k) + 1]. \quad (I2)$$

Облік доданку  $\sim \rho^4$  приводить до результату

$$P_{+} = 2 \sqrt{\pi/N} \exp[X_{+}^2] \operatorname{erfc}[X_{+}]. \quad (I3)$$

Цей вираз зводиться до (I2) при  $X_{+} \gg 1$ . При обчисленні  $P_{-}$  слід прийняти до уваги, що монотонно зростаюча функція  $I_0(\rho)$  може змістити точку перевалу ( $\rho=0$ ) в нуль. Подемо інтеграл  $P_{-}$  у вигляді

$$P_{-} = \int_0^{\infty} \exp[-Nf(\rho)] \rho d\rho, \quad f(\rho) = \underline{g}_{-}(k') \rho^2 / 4 - \ln I_0(\rho).$$

Легко показати, що асимптотику  $P_{-}$  при великих  $N$  необхідно розглядати у трьох областях:

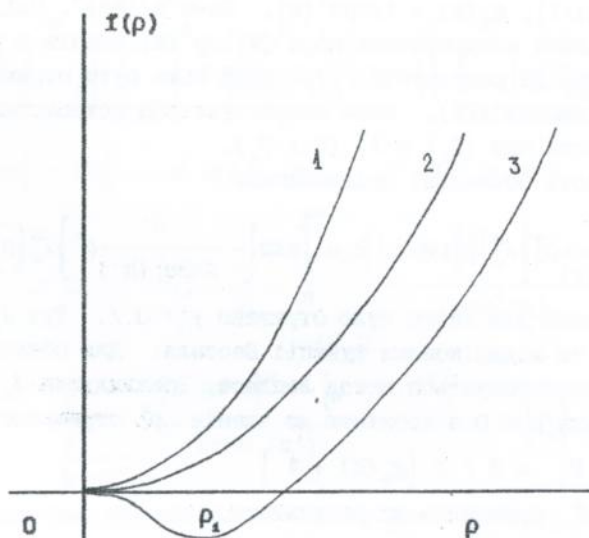
1.  $\underline{g}_{-}(k') > 1 + \varepsilon$  - надкритична область, Н,  $T > T_c$ .
2.  $1 - \varepsilon < \underline{g}_{-}(k') < 1 + \varepsilon$  - критична смуга, К,  $|T/T_c - 1| < \varepsilon$ .
3.  $0 < \underline{g}_{-}(k') < 1 - \varepsilon$  - докритична область, Д,  $T < T_c$ .

оскільки при  $\underline{g}_{-} > 1$  функція  $f(\rho)$  у нулі має мінімум, а при  $\underline{g}_{-} < 1$  максимум (малюнок I.).

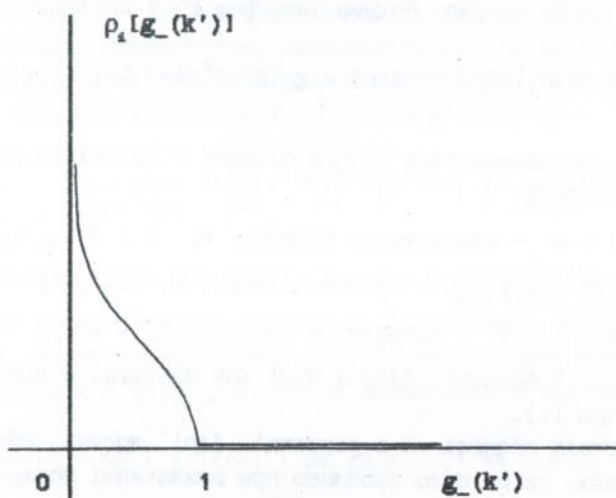
У надкритичній області Н в розкладі  $f(\rho)$  досить зберегти тільки  $\sim \rho^2$  члени, як це було зроблено при визначенні формули (I2), щоб одержати

$$P_{-}(H) = 2 / N [\underline{g}_{-}(k') - 1] \quad (I4)$$

У критичній смузі К параметр  $X_{-}$  вже не такий великий і у розкладі



Мал. 1. Схематичний графік функції  $f(\rho)$  при  $g_-(k') > 1$ ,  $g_-(k')=1$  та  $g_-(k') < 1$  (криві 1, 2 і 3 відповідно)



Мал. 2. Залежність положення точки мінімуму  $\rho_1$  функції  $f(\rho)$  від параметру  $g_-(k')$ .

слід зберегти члени не тільки другого, але й четвертого порядку по  $\rho$ . У результаті отримуємо

$$P_-(K) = 2 \sqrt{\pi/N} \exp[X^2] \operatorname{erfc}[X_-] \quad (15)$$

Звідси виникає, що ширина критичної смуги, тобто параметр  $\varepsilon$ , має порядок малюнки  $1/\sqrt{N}$  ( умова  $X_- \approx 1$  ).

У докритичній області  $D$  необхідно скористуватися розкладом  $f(\rho)$  в околі точки нового мінімуму  $\rho_1$ , у якому

$$f'(\rho_1) = g_-(k')\rho_1/2 - I'_0(\rho_1)/I_0(\rho_1) = 0. \quad (16)$$

Інтеграл  $P_-$  у цьому наближенні має вигляд

$$P_-(D) = \frac{\exp(-Nf)}{2Nf''} \left\{ \exp\left[-\frac{Nf''}{2} \rho_1^2\right] + \rho_1 \sqrt{2\pi Nf''} \operatorname{erfc}\left[\rho_1 \left[\frac{Nf''}{2}\right]^{1/2}\right] \right\}$$

де  $f$  і  $f''$  - значення функції  $f(\rho)$  та її другої похідної в точці  $\rho = \rho_1$  відповідно.

Показано, що залежність кореня рівняння (16) від величини параметру  $g_-(k')$  дається формулою

$$\rho_1 [g_-(k')] = 2 \sqrt{1 - [g_-(k')]^2 / g_-(k')}$$

Точка  $g_-(k') = 1$  в точках перебігів розв'язань рівняння (16). Графік функції  $\rho_1 [g_-(k')]$  подано на малюнку 2.

Поява нової, відмінної від нуля, точки перевалу в інтегралі  $P_-$  подає собою математичну причину фазового перебудування в системі. За своєю природою це явище зрідні спонтанному порушенню симетрії у квантовій теорії поля, також зв'язаному з зміною положення мінімуму ефективного потенціалу.

### Розділ 3. Фазові переходи в однокомпонентних системах

У наближенні (12), (14) знайдені внутрішня енергія  $U$ , ізохорна теплоємність  $C_V$  та рівняння стану  $P$ :

$$U = U_{id} + \frac{N}{2} [v_0 - \tilde{v}_0] + (VT/2) \int Dk \, n\tilde{v}(k) / [1 + n\tilde{v}(k)]$$

$$P = P_{id} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - (T/2) \int Dk \left[ \ln [1 + n\tilde{v}(k)] - n\tilde{v}(k) / [1 + n\tilde{v}(k)] \right] \quad (17)$$

$$Q_v = Q_v^{i,d} + (V/2) \int Dk \left[ n\tilde{v}(k) / \left( 1 + n\tilde{v}(k) \right) \right]^2 \quad (18)$$

Цікаві висновки, що витікають із цих формул:

- облік міжатомної взаємодії, незалежно від її знаку, приводить до зменшення тиску у порівнянні з тиском ідеального газу, оскільки функція  $\varphi(x) = \ln(1+x) - x/(1+x)$  під інтегралом (17) неzáперечна в усій області  $H$ .

- з аналогічних причин внесок міжатомних взаємодій в внутрішню енергію та ізохорну теплоємність позитивний.

Необхідна умова наявності ФІ першого роду для систем з  $\tilde{v}(k) \geq 0$  має вид

$$\lim_{|k| \rightarrow \infty} \left[ (v^+(k))^2 |k|^{D-1} \right] = 0$$

Виконання цієї умови забезпечує збіжність інтегралів, які входять до рівняння для одержання КТ:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_T = 0. \quad (19)$$

Для таких систем із умов термодинамічної рівноваги знайдено вираз для густин співіснуючих фаз в околі КТ у вигляді розкладів по степенях зведеної температури

$$n_{l,s} = n_c \pm A_0(-\theta)^{1/2} + B_0(-\theta) \pm A_2(-\theta)^{3/2}.$$

Аналогічно визначаються гілки спінодалі. Коефіцієнти розкладів залежать від параметрів міжатомного потенціалу. В околі КТ крива насичення, бінодаль і спінодаль володіють асиметрією, яка зникає у границях  $\theta \rightarrow -0$ , а в параболі 2-ї степені. Критичний індекс  $\beta = 1/2$  і не залежить ні від виду потенціалу взаємодії, ні від розмірності простору.

Виконаний розрахунок критичних параметрів, побудовані криві співіснування і спінодалі для систем розмірностей  $D=1,2,3$  з двопараметричними міжатомними потенціалами, фур'є-образи яких наведені функціями

$$\tilde{v}(k) = A/(a^2+k^2), \quad (20)$$

$$\tilde{v}(k) = A/(a^4+k^4), \quad (21)$$

де  $A > 0$  та  $a > 0$  параметри потенціалів. Парні потенціали, маючи неzáперечні фур'є-образи не обов'язково є відштовхувачими у координатному просторі (потенціал Морзе або лінійна комбінація екранованих кулонівських потенціалів-при відповідному виборі параметрів в

відштовхувачими на малих відстаннях та притягувачими на великих).

У кожному випадку знайдено точний розв'язок системи рівнянь (19), який, наприклад, для (20),  $D=3$  має вигляд

$$n_c = \frac{a^3}{12\pi\sqrt{3}}, \quad \beta_c = \frac{24\pi\sqrt{3}}{a^3 v_0}, \quad n_c \beta_c \tilde{v}_0 = 2$$

Критичні параметри використані для приведення рівняння стану (17) до безрозмірної форми:

$$\pi(\tau, \varphi) = \frac{1}{z_c} \left[ \frac{\tau}{\varphi} + \frac{1}{\varphi^2} - \sqrt{3\tau} \left[ 1 - \sqrt{1 + 2/(\tau\varphi)} \left( 1 - \frac{1}{\tau\varphi} \right) \right] \right], \quad (22)$$

де  $\tau = T/T_c$ ,  $\varphi = V/V_c$ ,  $\pi = P/P_c$  - зведені температура, об'єм та тиск, відповідно,  $z_c = 2 - \sqrt{3} = 0,268$  - критична стисливість.  $z_c < 0,375$  для реальних рідин (рівняння Ван дер Ваальсу дає значення рівне 0,375). За допомогою (22) побудовані ізотерми, які мають вертикальну асимптоту в нулевій та при  $\tau < 1$  "вандерваальсові" петлі.

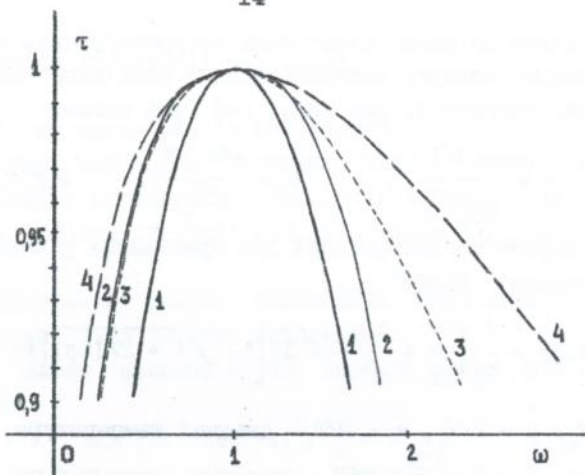
Густина співіснуючих фаз обчислюється за формулами

$$\omega_{1,2} = \frac{n_{1,2}}{n_c} = 1 \pm 4,243\sqrt{-\theta} - 5,8(-\theta) \pm 2,956(-\theta)^{3/2}$$

На мал. 3 зображено криві існування, побудовані по рівнянню Ван дер Ваальса, за експериментальними даними для аргону, і розраховані для (21) та (20), криві 1-4 відповідно. Звертає на себе увагу незначна відміна газових гілок кривих 1 зростає розходження рідинних гілок зі зниженням температури. Остання обставина обумовлена відсутністю твердої серцевини у модельного потенціалу та його відштовхувачим характером. Спінодаль для систем з  $\tilde{v}(k)$  виду (20) може бути знайдена двома засобами: 1) рівняння  $(\partial P/\partial n)_T = 0$  може вирішено точно для будь-яких температур; 2) в околі КТ спінодаль визначається за наближеними формулами, які застосовані, якщо  $v(k)$  має і більш загальний вигляд. Точні значення густин речовини в метастабільному стані в розв'язках алгебраїчного рівняння третього порядку, яке зводиться до безрозмірної форми за допомогою критичних параметрів  $n_c$  и  $\beta_c$

$$\left( 2\omega/\tau + 1 \right)^3 - \left( 81\pi/\tau^4 \right) \omega^2 = 0.$$

Рівняння стану (22) дозволяє знайти КТ будь-яких порядків та побудувати співіснуючі квазіспінодалі. Експериментальні дані



Мал. 3. Криві співіснування

для азоту /4/, води та пропілену підтверджують наявність КТ 2-го порядку. Надкритична точка, знайдена з рівняння (22), має приведені координати  $\tau = 1.026$ ,  $\pi = 1.112$ ,  $\phi = 1.451$ , які близькі до значень  $\tau = 1.066$ ,  $\pi = 1.160$ ,  $\phi = 1.333$ , отриманих з рівняння Ван дер Ваальсу та значеннями  $\tau = 1.049$ ,  $\pi = 1.144$ ,  $\phi = 1.506$  для азоту з роботи /4/.

Деякі термодинамічні властивості системи, частинки якої взаємодіють за допомогою потенціалу з фур'є-образом вигляду (20), у закритичній області виявляють плавні скінчені максимуми. Це має місце для ізотермічної стисливості, коефіцієнту теплового розширення, а також ізобарної теплоємності. Величина кожного максимуму залежить від температури, як від параметру та спадає з підвищенням температури. Для кожної з цих функцій існує температура, вище якої максимуми зникають.

Уяву про характер ФІ можливо отримати, якщо припустити, що в формуванні статистичного інтегралу головну роль відіграє одна ізольована мода  $v^-(k)$ . Тоді  $Z$  апроксимується виразом

$$Z = \text{const} \left[ \exp(-g\rho_1^2/4) I_0(\rho_1) \right]^N = \text{const} \left[ \exp \left[ (g_- - 1)\rho_1^2/4 + \rho_1^4/64 \right] \right]^{-N}.$$

Звідси одержуємо вираз для вільної енергії Гельмгольца

$$F = -T \ln Z = F_0 + NT \left[ (g_- - 1)\rho_1^2/4 + \rho_1^4/64 \right],$$

аналогічний розкладу Ландау /5/ за степенями параметру порядку околі КТ. Роль цього параметру відіграє корінь  $\rho_1$ .

Внутрішня енергія дорівнює

$$U = U_0 - NTp_1^2 = U_0 - 4NT(1 - \xi_-^2)/\xi_-^2 = U_0 - NT_c(1 - T^2/T_c^2).$$

При  $\xi_- = 1$   $T = T_c$ , у цьому випадку стрибка внутрішньої енергії в КТ немає, що відповідає ФП другого роду, а стрибок теплоємності дорівнює

$$\Delta C = 2N.$$

В Н-області усі  $\xi_-(k) > 1$  і тому можливо користуватися формулою (12) для  $P_+$  та формулою (14) для  $P_-$ , щоб отримати

$$\ln Z = \ln Z_{id} + \frac{N\beta}{2} [v_0 - \tilde{v}_0] - (V/2) \int_{\Omega^+ \cup \Omega^-} Dk \ln \left[ 1 + n\tilde{v}(k) \right]. \quad (23)$$

Із (23) знайдені термодинамічні функції (17), (18) системи. Якщо  $\lim_{k \rightarrow 0} v^-(k)$ , обумовлюючи ФП, достатньо гострий та має вигляд

$$v^-(k) \sim v^-(0) - \Delta k^2 + \dots, \quad \Delta > 0 \quad (24)$$

тоді інтеграл (18) перетворюється у форму

$$C_v \sim \int Dk \left[ v^-(0) / \left[ T - nv^-(0) + n\Delta k^2 \right] \right]^2 \sim (T - T_c)^{-\alpha}$$

та дає наступне значення критичного показника теплоємності

$$\alpha = 2 - D/2 \quad (25)$$

Це відповідає гаусовому наближенню /6/. Якщо відхилення  $v^-(k) - v^-(0)$  не квадратичне по  $k$

$$v^-(k) - v^-(0) = -\Delta |k|^m$$

Тоді

$$\alpha = 2 - D/m.$$

Особливість теплоємності поряд  $T_c$  обумовлена інфрачервоним розходженням імпульсного інтегралу при  $k=0$ .

У критичній смузі  $K$  функція  $f(\rho)$  досягає найменшого значення по  $\rho$  або в точці  $\rho_0 = 0$ , або в її околі. В цьому випадку для знаходження  $\ln Z$  необхідно замість формули (14) для  $P_-$  скористуватися більш точною формулою (15), так що

$$\ln Z = \ln Z_{id} + \frac{N\beta}{2} [v_0 - \tilde{v}_0] - (V/2) \int_{\Omega^+} Dk \ln \left[ 1 + \frac{1}{\xi_+(k)} \right] +$$

$$+ (V/2) \int_{\Omega^-} Dk \ln \left[ g_-(k) \sqrt{\pi N} \exp[X_-^2] \operatorname{erfc}[X_-] \right] \quad (26)$$

Цей вираз застосований у як завгодно малому околі КТ. У цій формулі відсутня логарифмічна особливість  $\ln(g_-(k)-1)$ , яку має  $\ln Z$  в наближенні (23): при  $g_-(k)=1$  ( $X_- = 0$ ) вираз під знаком другого інтегралу дорівнює  $\ln \sqrt{\pi N}$ . Він великий, але обмежений. Особливість такого типу з'являється у результаті екстраполяції із області Н вираз несприятливий в області К. Цей висновок залежить від порядку, в якому виконяться два граничних переходи:  $T \rightarrow T_c$  і  $N \rightarrow \infty$ . Раніше ми покладали  $g_-(k)=1$ , тобто  $T = T_c$ , і тільки потім  $N$  прямували до нескінченності. Якщо ж, зафіксувавши  $g_-(k) \neq 1$ , спочатку спрямувати  $N$  до  $\infty$ , то у зв'язку з тим, що  $X_- \rightarrow \infty$ , ми повернемося до формули (23) та всіх її висновків, включаючи положення особливості та критичні показники.

Враховуючи, що в критичній смузі  $|X_-| < 1$ , можливо застосувати наближення

$$\exp[X_-^2] \operatorname{erfc}[X_-] = 2/\sqrt{\pi} \left[ X_- + \sqrt{X_-^2 + B} \right],$$

у якому  $B$ -поволі мінливий параметр. Приймаючи до уваги екстремальну ( $\sim 1/\sqrt{N}$ ) близькість  $g_-(k)$  до 1, третій доданок у статистичному інтегралі (26) можна показати у вигляді

$$(V/2) \int_{\Omega^-} Dk \ln \left[ 2\sqrt{N} / \left( X_- + \sqrt{X_-^2 + B} \right) \right]$$

Звідси ясно, що навколо  $T_c$  внесок від колишньої "сингулярної" області в  $\ln Z$  та інші термодинамічні функції має той же порядок величини, що й від інших областей  $k$ -простору.

У температурній залежності ізохорної теплоємності (в також інших величин) можна вилучити декілька ділянок:

- область високих температур (малих густин), коли газ можна вважати ідеальним;

- надкритична область, в якій працює гаусова модель. У цій області  $|T/T_c - 1| > 1/\sqrt{N}$  і теплоємність наближається до сингулярності з критичним показником (25);

- критична смуга  $|T/T_c - 1| < 1/\sqrt{N}$ , в якій критичний показник  $\alpha$  наближається до нуля.

Характерною ознакою ФП є виникнення кореляції густини з радіусом кореляції  $R_c$ , залежним від температури

$$R_c = R_0 \left( T/T_c - 1 \right)^{-\nu}, \quad \nu > 0$$

так, що в неупорядкованій Н-області при  $T/T_c \gg 1$  радіус кореляції наближається до нуля. Ці обставини містяться в розглянутій теорії разом з визначеними величинами критичного індексу  $\nu$  та  $R_0$ . Для цього скористаємося формулою, яку легко перевірити

$$G(R) = (2T/\nu) \int Dk \left[ \delta \ln Z / \delta \tilde{v}(k) \right] \exp(ikR).$$

В Н-області скористаємося формулою (23) для  $\ln Z$  і знайдемо

$$G(R) = T \int Dk \exp(ikR) n^2 \beta^2 \tilde{v}(k) / [1 + n \beta \tilde{v}(k)].$$

Якщо для  $\tilde{v}^{-}(k)$  застосовано "гаусове наближення" (24), то інтеграл по  $k$  можливо знайти методом лишків

$$G(R) = \left[ n \tilde{v}(k_0) / \Lambda \right] \exp(-k_0 R) / 4\pi R,$$

$$\text{де } k_0 = \sqrt{(T - T_c) / n \Lambda}.$$

Таким чином, кореляційний радіус у цьому наближенні дорівнює

$$R_c = 1/k_0 = R_0 \left( T/T_c - 1 \right)^{-\nu}, \quad R_0 = \sqrt{\Lambda / \tilde{v}^{-}(0)}, \quad \nu = 1/2.$$

Очевидно, що в узагальненій моделі (формула (30)) критичний показник  $\nu$  дорівнює  $1/m$ . Він пов'язаний з критичним показником теплоємності  $\alpha$  відомої формули  $\nu D = 2 - \alpha / 6$ . Ми прийшли наразі до теорії Орнштейна-Цернике / 6 / з тією, лише різницею, що у нас відсутні феноменологічні функції та параметри.

Цілком ясно, що перетворення  $R_c$  в нескінченність при  $T \rightarrow T_c$  є висновком екстраполяції формули (23) за границі її застосування.

У додатках до дисертаційної роботи показані найбільш суттєві і складні розрахунки.

У закінченні сформульовані результати та висновки дисертації.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Розроблено метод розрахунку термодинамічних властивостей одноконтинуентних класичних систем з парними потенціалами взаємодії, побудований на обчисленні КІ. При цьому вперше:

- отримано вираз для  $KI$ , який можна застосувувати в як завгодно вузькому околі  $KI$ .

- встановлено наявність особливої точки на температурній осі, при умові, що  $\ddot{v}(k) < 0$ . У цьому випадку показано, що особливості у термодинамічних функціях "згладжуються" при виході за границі гаусового наближення та обліку скінченності числа частинок  $N$  та об'єму  $V$ .

- із "перших принципів" виведена умова спонтанного порушення симетрії в класичних неперервних системах з двачастковими взаємодіями у рамках ергодичного наближення.

- знайдено точні розв'язки для системи рівнянь, визначаючих  $KI$ , а також рівняння спінодалі однокомпонентних систем з модельними міжтомними потенціалами.

-отримано вирази для густин співіснуючих фаз та густин фаз у метастабільному стані для довільних потенціалів з  $\ddot{v}(k) > 0$ , виконано розрахунок кривих насичення для модельних потенціалів.

Матеріали дисертації надруковані у наступних роботах:

1. Захаров А.Ю., Грановский Я.И., Локтионов И.К. Фазовый переход второго рода в классической статистической механике—точное решение

Седьмая всесоюзная школа—семинар "Применение математических методов для описания и изучения физико—химических равновесий": Тез. докл. Всесоюз. школа—семинар, г.Новосибирск июль—август 1992 г. Ин-т неорганической химии СО РАН — Новосибирск/ НГУ, 1992.— с. 130—131.

2. Грановский Я.И., Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Теория фазового перехода второго рода в однокомпонентных классических системах парным потенциалом — вывод из "первых принципов" / Донецкий политехн. ин-т.— Донецк, 1992.—с.18, 2 ил.—Библиогр. 8 назв.—Доп. в УкрИНТЕН 16.10.92, N 1655 — Ук 92.

3. Zakharov A.Yu., Loktionov I.K., Panov V.A. Factorization Method and Exact Solvability of Realistic Models in Classical Mechanics XI-th International Congress of Mathematical Physics. Paris, July 18—23 1994, Unesco—Sorbonne.

4. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Конфигурационный интеграл непрерывных классических однокомпонентных систем с парными взаимодействиями/ДГТУ.—г.Донецк, 1994.—с.12,—Библиогр.9 назв.—Доп. в ГНТБ Украины 08.07.94, N1283 — Ук 94.

5. Захаров А.Ю., Локтионов И.К., Терехов С.В. Метод факторизации в задачах классической статистической механики. Расчет бинаодвли и

спинодали однокомпонентных систем в окрестности критической точки ДГТУ.-Донецк, 1995.- с.11,- Библиогр.8 назв.- Деп. в ГНТБ Украины 10.01.95, №95 - Ук 95.

6. Zakharov A.Yu., Loktionov I.K., Panov V.A. Factorization Method in Problems of Classical Statistical Mechanics 20-th Seminar of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Schloß Puchberg Wels Austria 21-23 March 1995.

7. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Метод факторизации в классической статистической механике. I. Конфигурационный интеграл и метод передела // в сб. Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов. Киев/ изд-во ИПМ НАН Украины 1995 г. - с. 4-15

8. Захаров А.Ю., Локтионов И.К., Мироненко Л.П. Метод факторизации в классической статистической механике.-В сб./ Сборник трудов ГЭМФ ДГТУ - Донецкий государственный технический университет - Донецк/ ДГТУ - 1996 г. - с.34-40.

9. Захаров А.Ю., Локтионов И.К., Грановский Я.И. Фазовый переход второго рода -"из первых принципов"/ФТВД -1996.- Т.6, №3.-с.88-96.

10. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Фазовый переход второго рода в однокомпонентных классических системах // УФЖ - 1996.- Т.41, N II. - с. 4148 - 4152.

#### Цитована литература.

1. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // ДАН СССР 1954, т.35, N 4, с.757-760.
2. Васильев А.Н. Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. - Л./ ЛГУ, 1976. - 296 с.
3. Zakharov A.Yu. Exact calculation method of the partition function for one-component classical systems with two-body interactions // Phys. Lett.A. 1990.v.147. N 8/9. p.442-444.
4. Вассерман А.А. О термодинамической устойчивости азота в закритической области // ЖФХ, 1964, т.38, с.2942.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч.1.- М.: Наука, 1976.- 584 с.
6. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.- 299 с.

Ключові слова: конфігураційний інтеграл, парні взаємодії, фазовий перехід, рівняння стану, теплоємність.

S U M M A R Y

Loktionov I.K. Method of factorization in the statistics of classical one-component systems.

Thesis submitted for Candidate Degree in Physics and Mathematics (topical field: 01.04.02 theoretical physics).

Donetsk State University, Donetsk, 1996.

It is given a method of evaluation of the configuration integral for the one-component system with two-body interactions.

With the help of the expression for the configuration integral obtained in this work phase transitions of the first and second type have been considered.

Keywords and phrases: configuration integral, two-body interactions, phase transitions, state equations, isochoric heat.

А Н Н О Т А Ц И Я

Локтионов И.К. Метод факторизации в статистике классических однокомпонентных систем.

Диссертация, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика.

Донецкий государственный университет, Донецк, 1996 г.

Предложен метод вычисления конфигурационного интеграла для однокомпонентных систем с парными взаимодействиями. На основе полученного выражения для конфигурационного интеграла рассмотрены фазовые переходы первого и второго рода.

Ключевые слова: конфигурационный интеграл, парные взаимодействия, фазовые переход, уравнение состояния, теплоемкость.

