

І.Р. ЮХНОВСЬКИЙ, Р.В. РОМАНІК

Інститут фізики конденсованих систем, НАН України
(Вул. Свенціцького, 1, Львів 79011)**ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ
ПРОСТИХ ПЛИННІВ: АНАЛІТИЧНИЙ ПІДХІД
НА ОСНОВІ МЕТОДУ КОЛЕКТИВНИХ ЗМІННИХ**

УДК 539

В рамках аналітичного підходу – методу колективних змінних із системою відліку – отримано явне рівняння для критичної температури рідина–пара простих плиннів. Це рівняння застосовано для розрахунку значень критичної температури кількох твердосферних плиннів Ван-дер-Ваальса. Також було досліджено, як критична температура залежить від параметрів взаємодії. Зокрема, виявлено, що зі зменшенням області притягальної взаємодії критична температура також зменшується.

Ключові слова: прості плинни, колективні змінні, критична температура.

1. Вступ

Сьогодні здається, що комп'ютерне моделювання є найпоширенішим інструментом для вивчення рівноважних властивостей простих плиннів. Тим не менш, аналітичні теорії, які дозволяють розраховувати термодинамічні властивості багаточастинкових взаємодіючих систем, зберігають свою цінність, оскільки вони можуть забезпечити фізичне розуміння, яке інакше могло пройти повз увагу. Одна з таких теорій побудована навколо методу колективних змінних (КЗ) [1] з системою відліку (СВ) [2]. Загальний огляд цього підходу та результатів, отриманих у його рамках для плинних систем поблизу критичної точки рідина–пара, можна знайти в роботі [3]. Щоб отримати огляд загального стану фізики плиннів, ми відсилаємо до робіт [4, 5]. У цій статті ми зосередимося на деталях визначення критичної температури та на тому, як параметри притягальної взаємодії впливають на цю температуру.

Структура цієї статті наступна. У розділі 2 ми представляємо функціонал великої статистичної суми (ВСС) з усіма явно визначеними коефіцієн-

тами. Потім ми продовжуємо “пошарове” інтегрування цього функціонала, щоб отримати послідовність ефективних блокових гамільтоніанів, кожен з яких характеризується своїми власними коефіцієнтами. Після того, як результат інтегрування по n шарах буде записаний у загальному вигляді, ми перейдемо до аналізу рекурентних співвідношень між ефективними коефіцієнтами гамільтоніанів. У результаті ми знайдемо розв'язок у фіксованій точці, запишемо рекурентні співвідношення в лінійному наближенні біля фіксованої точки та знайдемо умову, яка приводить до рівняння для критичної температури. У розділі 3 ми коротко обговорюємо потенціали взаємодії та застосовані наближення. У розділі 4, використовуючи отриманий вираз, ми обчислюємо критичну температуру для різних твердосферних (hard-core, HC) плиннів Ван-дер-Ваальса і порівнюємо отримані значення з відомими результатами для розглянутих моделей.

**2. Велика статистична сума
в представленні колективних змінних**

ВСС простої багаточастинкової взаємодіючої системи можна представити у вигляді [2, 6, 7]

$$\Xi = \Xi_0 \Xi_G \Xi_L. \quad (1)$$

Тут Ξ_0 – це ВСС системи відліку, яка вважається відомою, Ξ_G – короткохвильовий внесок у ВСС з хвильовими векторами $|\mathbf{k}| > B_0$, і B_0 – це параметр

Цитування: Юхновський І.Р., Романік Р.В. Визначення критичної температури простих плиннів: аналітичний підхід на основі методу колективних змінних. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 9, 675 (2024).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 0372-400X. *Укр. фіз. журн.* 2024. Т. 69, № 9

відсікання. Величина Ξ_L позначає довгохвильові внески в ВСС і є об'єктом нашого дослідження в цій статті. У нашій попередній статті [7] ми надали дуже детальне виведення виразу для Ξ_L (див. роботу [8] для більшої інформації) і представили його таким чином:

$$\Xi_L = j_0 Q(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \mathfrak{M}_4)^{N_0} \exp(\tilde{\mathfrak{M}}_0) \Xi_L^{(1)}, \quad (2)$$

де $j_0 = \sqrt{2}^{N_0-1}$, параметр N_0 визначається нижче рівнянням (4), а явні вирази для $Q(\tilde{\mathfrak{M}}_2, \mathfrak{M}_4)$ і $\tilde{\mathfrak{M}}_0$ наведені в Додатку А.

Величина $\Xi_L^{(1)}$ в наближенні так званої ρ^4 -моделі має вигляд

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} = \int \exp \left(\mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \leq B_0} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ \left. - \frac{a_4}{4! N_0} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_0}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right) (d\rho)^{N_0}. \end{aligned} \quad (3)$$

Тут $d_2(k) = a_2 + \frac{\beta \hat{\Phi}_{\mathbf{k}}}{V}$, β – обернена температура, V – об'єм, і $\hat{\Phi}_{\mathbf{k}}$ – Фур'є-компонента далекосяжної частини потенціалу взаємодії. Величини μ^* , a_2 і a_4 є функціями концентрації частинок ρ у СВ, температури T і мікроскопічних параметрів потенціалу взаємодії. Вони явно представлені в Додатку А. Величина μ^* також лінійно залежить від хімічного потенціалу μ .

Хвильовий вектор $\mathbf{k}$ приймає N_0 значень у сфері радіуса B_0 , так що

$$N_0 = \frac{B_0^3}{6\pi^2} V. \quad (4)$$

Таким чином, кількість змінних, які потрібно проінтегрувати, дорівнює N_0 , і

$$(d\rho)^{N_0} = d\rho_0 \prod_{\substack{\mathbf{k} \\ k \leq B_0}} d\rho_{\mathbf{k}}^c d\omega_{\mathbf{k}}^s$$

де $\rho_{\mathbf{k}}^c$ і $\rho_{\mathbf{k}}^s$ – дійсна та уявна, відповідно, частини КЗ $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c - i\rho_{\mathbf{k}}^s$ ¹. Знак “штрихування” над добутком

¹ Традиційно колективні змінні позначаються через $\rho_{\mathbf{k}}$, елемент інтегрування за КЗ позначається як $(d\rho)$, а концентрація частинок позначається як ρ . Ми сподіваємося, що з контексту зрозуміло, коли під ρ розуміється концентрація, а коли це – КЗ.

означає, що хвильовий вектор приймає значення лише з верхньої півсфери, тобто $k_z > 0$ і $|\mathbf{k}| \neq 0$.

Наступне спрощення використовується для символу Кронекера у виразі (3):

$$\delta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{l}_0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}_0}.$$

Підсумовування за $\mathbf{l}_0$ означає, що $\mathbf{l}_0$ набуває N_0 значень у реальному просторі, які відповідають N_0 значенням хвильового вектора $\mathbf{k}$ у сфері радіуса B_0 у зворотному просторі. Це називається сферичним наближенням для першої зони Бріллюена. Припускається, що правильну відповідність можна встановити між сферичною зоною Бріллюена та структурою в реальному просторі за аналогією з тим, як проста кубічна ґратка відповідає своїй зоні Бріллюена в моделі Ізінга [9].

В подальшому ми будемо вважати, що $\mathbf{l} \in \Lambda_0$ відповідає таким векторам $\mathbf{k}$, що $k \leq B_0$; $\mathbf{l} \in \Lambda_1$ відповідає $k \leq B_1$; і взагалі, $\mathbf{l} \in \Lambda_n$ відповідає $k \leq B_n$. Тут $B_n = B_0/s^n$, а s – це параметр перенормування, який буде введено пізніше.

Вираз (3) формально збігається з виразом для функціонала статистичної суми в 3-вимірній моделі Ізінга у зовнішньому полі [10, 11]. Це й не дивно, враховуючи те, що і прості плинні, і модель Ізінга належать до одного класу універсальності. Можна піти ще далі і розглянути ідею глобального ізоморфізму та його застосування [12, 13].

Необхідною умовою для того, щоб функціонал (3) породжував розв'язок з критичною точкою, є $\mu^* = 0$, що приводить до лінії залежності критичної температурної від хімічного потенціалу μ (при деякій концентрації частинок ρ_c у СВ) [7].

Ми збираємося проінтегрувати вираз (3), дотримуючись методу, розробленого для обчислення статистичної суми для 3-вимірних моделей, подібних ізінговській [9, 14, 15]. Основна ідея полягає в тому, щоб розділити інтервал $[0, B_0]$ на підінтервали $(B_1, B_0]$, $(B_2, B_1]$, $(B_3, B_2]$ і так далі, де $B_1 = B_0/s$, $B_2 = B_1/s = B_0/s^2$, або загалом $B_n = B_0/s^n$, де s є параметром групи ренормування, $s > 1$. Кажуть, що змінні $\rho_{\mathbf{k}}$ з $B_1 < k \leq B_0$ належать до першого шару, $\rho_{\mathbf{k}}$ з $B_2 < k \leq B_1$ – до другого, і, продовжуючи тим же чином, $\rho_{\mathbf{k}}$ з $B_n < k \leq B_{n-1}$ – до n -го шару. Інтегрування виконується ітераційно, починаючи з інтегрування по КЗ першого шару, потім другого і так да-

лі. Кількість змінних, що залишиться після інтегрування по першому шару, становить $N_1 = N_0/s^3 = (B_0^3 V)/(2\pi^2 s^3)$. Таким чином, кількість змінних, проінтегрованих на першій ітерації, становить $N_0 - N_1 = N_0(1 - s^{-3})$.

Щоб факторизувати інтеграли, перетворення Фур'є $\hat{\Phi}_{\mathbf{k}}$ далекодіючої частини потенціалу взаємодії потрібно замінити на його середнє значення на кожному інтервалі:

$$\begin{aligned}\hat{\Phi}_{\mathbf{k}} &\rightarrow \hat{\Phi}_{B_1, B_0}, & B_1 < k \leq B_0; \\ &\hat{\Phi}_{B_2, B_1}, & B_2 < k \leq B_1; \\ &\dots \\ &\hat{\Phi}_{B_n, B_{n-1}}, & B_n < k \leq B_{n-1}.\end{aligned}$$

Деталі цього усереднення не настільки важливі, щоб описати метод пошарової інтеграції в загальних рисах. Тому ми повернемося до них пізніше, коли представимо деякі числові та графічні результати. Зауважимо, що ми відкладаємо уточнення деталей потенціалу взаємодії на пізніше в цій статті. Зараз ми просто обмежимо його такою формою, щоб його можна було (децю довільно) розділити на короткодіючу відштовхувальну та далекодіючу притягуючу складові. Властивості короткодіючої складової вважаються відомими. Одна з обов'язкових властивостей далекодіючої частини полягає в тому, що вона має перетворення Фур'є, а її довгохвильова межа ($|\mathbf{k}| = 0$) набуває від'ємного значення.

2.1. Інтегрування по першому шару

Тепер виконаємо явне інтегрування по змінних першого шару. Під час інтегрування ми будемо дотримуватися кроків, описаних у роботі [15].

Другий член в експоненті (3) перепишемо у формі

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{k}, k \leq B_0} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}, B_1 < k \leq B_0} d_2(B_1, B_0) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}},\end{aligned}$$

де $d_2(B_1, B_0) = a_2 + \beta \hat{\Phi}_{B_1, B_0}/V$. Вираз для $\Xi_L^{(1)}$ тепер матиме вигляд

$$\Xi_L^{(1)} = \int \exp \left(\mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} d_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right.$$

$$\begin{aligned}&- \frac{d_2(B_1, B_0)}{2} \sum_{\mathbf{k}, B_1 < k \leq B_0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \\ &- \frac{a_4}{4! N_0} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_0}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \Big) \times \\ &\times (d\rho)^{N_1} (d\rho)^{N_0 - N_1}.\end{aligned}$$

Щоб виділити змінні, за якими потрібно інтегрувати на першій ітерації, позначимо їх $\eta_{\mathbf{k}}$, тобто $\rho_{\mathbf{k}} \rightarrow \eta_{\mathbf{k}}$ для $B_1 < k \leq B_0$. Розширимо також кількість змінних $\eta_{\mathbf{k}}$ за допомогою δ -functions,

$$\begin{aligned}\prod_{\mathbf{k}, 0 \leq k \leq B_1} \delta(\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) &= \int (d\nu)^{N_1} \times \\ &\times \exp \left(2\pi i \sum_{k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} (\eta_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}}) \right)\end{aligned}$$

так що $\Xi_L^{(1)}$ можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned}\Xi_L^{(1)} &= \int (d\rho)^{N_1} \exp \left(\mu^* \rho_0 - \right. \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ k \leq B_1}} (d_2(k) - d_2(B_1, B_0)) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \Big) \times \\ &\times \int (d\nu)^{N_1} \exp \left(-2\pi i \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right) I(\nu_{\mathbf{k}}).\end{aligned}$$

Тут $I(\nu_{\mathbf{k}})$ означає інтеграл по $\eta_{\mathbf{k}}$,

$$\begin{aligned}I(\nu_{\mathbf{k}}) &= \int (d\eta)^{N_0} \exp \left(2\pi i \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_0} \bar{\nu}_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} - \right. \\ &- \frac{d_2(B_1, B_0)}{2} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_0} \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} - \\ &- \frac{a_4}{4! N_0} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_0}} \eta_{\mathbf{k}_1} \dots \eta_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \Big),\end{aligned}$$

де величина $\bar{\nu}_{\mathbf{k}}$ означає

$$\bar{\nu}_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \nu_{\mathbf{k}}, & k \leq B_1, \\ 0, & B_1 < k \leq B_0 \end{cases}$$

за аналогією з методом, описаним у роботі [15].

Тепер цей інтеграл можна розкласти на множники по так званих вузлових змінних

$$\tilde{\eta}_1 = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_0} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}},$$

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_0} \bar{\nu}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}.$$

Щодо деяких корисних співвідношень для вузлових змінних, див. Додаток Б. Тепер інтеграл набуває вигляду

$$I(\nu_{\mathbf{k}}) = j_0^{-1} \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda_0} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\eta}_1 \exp \left(2\pi i \tilde{\nu}_1 \tilde{\eta}_1 - \frac{d_2(B_1, B_0)}{2} \tilde{\eta}_1^2 - \frac{a_4}{4!} \tilde{\eta}_1^4 \right) =$$

$$= j_0^{-1} [Q_{f_0}]^{N_0} \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda_0} \exp \left(- \sum_{n \geq 1} \frac{S_{2n}}{(2n)!} \tilde{\nu}_1^{2n} \right).$$

Обмежуючи розклад експоненти в ряд по $\tilde{\nu}_1$ членом 4-го степеня, отримуємо

$$I(\nu_{\mathbf{k}}) = j_0^{-1} [Q_{f_0}]^{N_0} \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda_0} \exp \left(- \frac{S_2}{2!} \tilde{\nu}_1^2 - \frac{S_4}{4!} \tilde{\nu}_1^4 \right).$$

У термінах $\nu_{\mathbf{k}}$ результат для $I(\nu_{\mathbf{k}})$ виражається таким чином:

$$I(\nu_{\mathbf{k}}) = j_0^{-1} [Q_{f_0}]^{N_0} \exp \left(- \frac{S_2}{2!} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} \nu_{-\mathbf{k}} - \frac{S_4}{4! N_0} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_1}} \nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right).$$

У наведених вище формулах були введені такі величини:

$$Q_{f_0} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{3}{a_4} \right)^{1/4} e^{x^2/4} U(0, x);$$

$$S_2 = (2\pi)^2 \left(\frac{3}{a_4} \right)^{1/2} U(x); \quad S_4 = (2\pi)^4 \frac{3}{a_4} \varphi(x);$$

$$x = d_2(B_1, B_0) \left(\frac{3}{a_4} \right)^{1/2}.$$

Наступним кроком є інтегрування по $\nu_{\mathbf{k}}$ інтеграла

$$I_2(\rho_{\mathbf{k}}) = \int (d\nu)^{N_1} \exp \left(-2\pi i \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} - \right.$$

$$\left. - \frac{S_2}{2!} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} \nu_{-\mathbf{k}} - \frac{S_4 s^{-3}}{4! N_1} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_1}} \nu_{\mathbf{k}_1} \dots \nu_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right) =$$

$$= j_1 \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda_1} \int d\tilde{\nu}_1 \exp(-2\pi i \tilde{\nu}_1 \tilde{\rho}_1) \times$$

$$\times \exp \left(- \frac{S_2}{2!} \tilde{\nu}_1^2 - \frac{S_4}{4! s^3} \tilde{\nu}_1^4 \right),$$

де $j_1 = \sqrt{2}^{N_1-1}$, і цього разу

$$\tilde{\rho}_1 = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}},$$

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \nu_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}.$$

Результатом інтегрування є формула

$$I_2(\rho_{\mathbf{k}}) = j_1 [Q_{\varphi_0}]^{N_1} \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda_1} \exp \left(- \sum_{n \geq 1} \frac{R_{2n}}{(2n)!} \tilde{\rho}_1^{2n} \right).$$

У ρ^4 -наближенні цей вираз набуває вигляду

$$I_2(\rho_{\mathbf{k}}) = j_1 [Q_{\varphi_0}]^{N_1} \prod_{\mathbf{l} \in \Lambda_1} \exp \left(- \frac{R_2}{2!} \tilde{\rho}_1^2 - \frac{R_4}{4!} \tilde{\rho}_1^4 \right) =$$

$$= j_1 [Q_{\varphi_0}]^{N_1} \exp \left(- \frac{R_2}{2!} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{R_4}{4! N_1} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right).$$

де

$$Q_{\varphi_0} = (2\pi)^{-1/2} s^{3/4} \left(\frac{a_4}{\varphi(x)} \right)^{1/4} e^{y^2/4} U(0, y);$$

$$R_2 = s^{3/2} \left(\frac{a_4}{\varphi(x)} \right)^{1/2} U(y); \quad R_4 = s^3 a_4 \frac{\varphi(y)}{\varphi(x)};$$

$$y = s^{3/2} U(x) \sqrt{\frac{3}{\varphi(x)}}.$$

Цього разу наближенням для символу Кронекера буде вираз

$$\delta_{\mathbf{k}} \approx \frac{1}{N_1} \sum_{\mathbf{l} \in \Lambda_1} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{l}).$$

Нарешті, в результаті інтегрування по першому шару ми отримуємо формулу для $\Xi_L^{(1)}$,

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} &= j_0^{-1} j_1 [Q_{f_0}]^{N_0} [Q_{\varphi_0}]^{N_1} \times \\ &\times \int (d\rho)^{N_1} \exp \left(\mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_1} d_2^{(1)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ &\left. - \frac{a_4^{(1)}}{4! N_1} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right), \end{aligned}$$

де

$$d_2^{(1)}(k) = a_2^{(1)} + \beta \hat{\Phi}_{\mathbf{k}} / V; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} a_2^{(1)} &= R_2 - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_1, B_0}}{V} = \\ &= s^{3/2} \left(\frac{a_4}{\varphi(x)} \right)^{1/2} U(y) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_1, B_0}}{V}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$a_4^{(1)} = R_4 = s^3 a_4 \frac{\varphi(y)}{\varphi(x)}. \quad (7)$$

Це – рекурентні співвідношення між коефіцієнтами ефективного гамільтоніана до і після інтегрування по першому шару. Вони визначають вирази для коефіцієнтів $a_2^{(1)}$ і $a_4^{(1)}$ через a_2 і a_4 . Альтернативна, стисла форма цих виразів така:

$$a_2^{(1)} = d_2(B_1, B_0) N(x) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_1, B_0}}{V}; \quad (8)$$

$$a_4^{(1)} = s^{-3} a_4 E(x). \quad (9)$$

Тут вводяться такі величини:

$$N(x) = \frac{yU(y)}{xU(x)}; \quad E(x) = s^6 \frac{\varphi(y)}{\varphi(x)}.$$

2.2. Інтегрування по другому шару

Дотримуючись описаної вище процедури, можна виконати інтегрування по другому шару; при цьому $B_2 < k \leq B_1$. В результаті такого інтегрування величина $\Xi_L^{(1)}$ набуває такого виразу:

$$\begin{aligned} \Xi_L^{(1)} &= j_0^{-1} j_2 [Q_{f_0}]^{N_0} [Q_{\varphi_0}]^{N_1} [Q_{f_1}]^{N_1} [Q_{\varphi_1}]^{N_2} \times \\ &\times \int (d\rho)^{N_2} \exp \left(\mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_2} d_2^{(2)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\ &\left. - \frac{a_4^{(2)}}{4! N_2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_2}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right), \end{aligned}$$

де $j_2 = \sqrt{2}^{N_2-1}$, і

$$d_2^{(2)}(k) = a_2^{(2)} + \beta \hat{\Phi}_{\mathbf{k}} / V; \quad (10)$$

$$\begin{aligned} a_2^{(2)} &= R_2^{(1)} - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_2, B_1}}{V} = \\ &= s^{3/2} \left(\frac{a_4^{(1)}}{\varphi(x_1)} \right)^{1/2} U(y_1) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_2, B_1}}{V}; \end{aligned} \quad (11)$$

$$a_4^{(2)} = R_4^{(1)} = s^3 a_4^{(1)} \frac{\varphi(y_1)}{\varphi(x_1)}. \quad (12)$$

Інші величини описуються такими формулами:

$$R_2^{(1)} = s^{3/2} \left(\frac{a_4^{(1)}}{\varphi(x_1)} \right)^{1/2} U(y_1);$$

$$R_4^{(1)} = s^3 a_4^{(1)} \frac{\varphi(y_1)}{\varphi(x_1)};$$

$$y_1 = s^{3/2} U(x_1) \left(\frac{3}{\varphi(x_1)} \right)^{1/2};$$

$$x_1 = d_2^{(1)}(B_2, B_1) \left(\frac{3}{a_4^{(1)}} \right)^{1/2}.$$

$$Q_{f_1} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{3}{a_4^{(1)}} \right)^{1/4} e^{x_1^2/4} U(0, x_1);$$

$$Q_{\varphi_1} = (2\pi)^{-1/2} s^{3/4} \left(\frac{a_4^{(1)}}{\varphi(x_1)} \right)^{1/4} e^{y_1^2/4} U(0, y_1).$$

Рекурентні співвідношення (10)–(12) пов'язують коефіцієнти ефективного гамільтоніана до та після інтегрування по другому шару і виражають коефіцієнти $a_2^{(2)}$ та $a_4^{(2)}$ через $a_2^{(1)}$ і $a_4^{(1)}$. Вони аналогічні рівнянням (5)–(7). Знов таки, написані у стислій формі, аналогічні виразам (8) та (9), вони мають вигляд

$$a_2^{(2)} = d_2^{(1)}(B_2, B_1) N(x_1) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_2, B_1}}{V}; \quad (13)$$

$$a_4^{(2)} = s^{-3} a_4^{(1)} E(x_1). \quad (14)$$

2.3. Загальний результат для пошарового інтегрування

Розібравшись з процедурою інтегрування по перших двох шарах, ми тепер готові узагальнити ці результати для довільної кількості шарів:.

$$\Xi_L^{(1)} = j_0^{-1} j_n Q_0 Q_1 \dots Q_{n-1} \times$$

$$\times \int (d\rho)^{N_n} \exp\left(\mu^* \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, k \leq B_n} d_2^{(n)}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} = \right. \\ \left. = \frac{a_4^{(n)}}{4! N_n} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 \\ k_i \leq B_n}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4} \right),$$

де $j_n = \sqrt{2}^{N_n-1}$, і

$$d_2^{(n)}(k) = a_2^{(n)} + \beta \hat{\Phi}_{\mathbf{k}}/V; \quad (15)$$

$$a_2^{(n)} = R_2^{(n-1)} - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_n, B_{n-1}}}{V} = \\ = s^{3/2} \left(\frac{a_4^{(n-1)}}{\varphi(x_{n-1})} \right)^{1/2} U(y_{n-1}) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_n, B_{n-1}}}{V}; \quad (16)$$

$$a_4^{(n)} = R_4^{(n-1)} = s^3 a_4^{(n-1)} \frac{\varphi(y_{n-1})}{\varphi(x_{n-1})}. \quad (17)$$

Інші величини мають такий вигляд:

$$R_2^{(n)} = s^{3/2} \left(\frac{a_4^{(n)}}{\varphi(x_n)} \right)^{1/2} U(y_n);$$

$$R_4^{(n)} = s^3 a_4^{(n)} \frac{\varphi(y_n)}{\varphi(x_n)},$$

$$y_n = s^{3/2} U(x_n) \left(\frac{3}{\varphi(x_n)} \right)^{1/2},$$

$$x_n = d_2^{(n)}(B_{n+1}, B_n) \left(\frac{3}{a_4^{(n)}} \right)^{1/2}.$$

$$Q_n = Q_{f_n}^{N_n} Q_{\varphi_n}^{N_{n+1}};$$

$$Q_{f_n} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{3}{a_4^{(n)}} \right)^{1/4} e^{x_n^2/4} U(0, x_n);$$

$$Q_{\varphi_n} = (2\pi)^{-1/2} s^{3/4} \left(\frac{a_4^{(n)}}{\varphi(x_n)} \right)^{1/4} e^{y_n^2/4} U(0, y_n).$$

Короткою формою рекурентних співвідношень є формули

$$a_2^{(n)} = d_2^{(n-1)}(B_n, B_{n-1}) N(x_{n-1}) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_n, B_{n-1}}}{V}; \\ a_4^{(n)} = s^{-3} a_4^{(n-1)} E(x_{n-1}).$$

2.4. Рекурентні співвідношення

Загальні рекурентні співвідношення між коефіцієнтами ефективних гамільтоніанів з блочною структурою можна записати у вигляді

$$a_2^{(n+1)} = d_2^{(n)}(B_{n+1}, B_n) N(x_n) - \frac{\beta \hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n}}{V}; \quad (18)$$

$$a_4^{(n+1)} = s^{-3} a_4^{(n)} E(x_n). \quad (19)$$

За допомогою зміни змінних

$$r_n = d_2^{(n)}(0) s^{2n},$$

$$u_n = a_4^{(n)} s^{4n}$$

ці рекурентні співвідношення можна переписати у вигляді

$$r_{n+1} = s^2(r_n + q) N(x_n) - s^2 q; \quad (20)$$

$$u_{n+1} = s u_n E(x_n),$$

де

$$q = s^{2n} \frac{\beta \hat{\Phi}_0}{V} \left(\frac{\hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n}}{\hat{\Phi}_0} - 1 \right) = -\frac{\beta \hat{\Phi}_0}{V} \bar{q},$$

$$\bar{q} = -s^{2n} \left(\frac{\hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n}}{\hat{\Phi}_0} - 1 \right).$$

Рекурентні співвідношення (20) мають розв'язок з фіксованою точкою в границі $n \rightarrow \infty$. За визначенням, розв'язок з фіксованою точкою означає, що

$$r_{n+1} = r_n = r^*; \quad u_{n+1} = u_n = u^*$$

а отже

$$r^* = s^2[-q + (r^* + q) N(x^*)], \\ u^* = s u^* E(x^*).$$

З останньої рівності випливає, що

$$s E(x^*) = 1.$$

З практичних міркувань зручно вибрати $x^* = 0$, що еквівалентно $\lim_{n \rightarrow \infty} d_2^{(n)}(0) = d_2^* = 0$ у фіксованій точці, і дає $s = s^* = 3,5862$. Ми будемо використовувати це значення s для отримання конкретних числових і графічних результатів. З першого рекурентного співвідношення випливає, що

$$r^* = -q \frac{N(x^*) - 1}{N(x^*) - s^{-2}}.$$

При $x^* = 0$ маємо $r^* = -q$, оскільки

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{N(x) - 1}{N(x) - s^{-2}} = 1.$$

Нарешті, з співвідношення

$$x^* = \sqrt{3} \frac{r^* + q}{\sqrt{u^*}}$$

знаходимо такий вираз для u^* :

$$u^* = \frac{3q^2}{(x^*)^2} \left[\frac{1 - s^{-2}}{N(x^*) - s^{-2}} \right]^2.$$

Тепер ми можемо записати координати фіксованої точки (докладніше про $\hat{\Phi}_0$, див. розділ 3):

$$r^* = -\frac{\beta|\hat{\Phi}_0|}{V} \bar{r}, \quad u^* = \left(\frac{\beta\hat{\Phi}_0}{V} \right)^2 \bar{u} \quad (21)$$

де

$$\bar{r} = \frac{N(x^*) - 1}{N(x^*) - s^{-2}} \bar{q}, \quad \bar{u} = \frac{3}{(x^*)^2} \left(\frac{1 - s^{-2}}{N(x^*) - s^{-2}} \right)^2 \bar{q}^2.$$

Ми розглядаємо потенціали $\hat{\Phi}_0 < 0$ і тому пишемо $\hat{\Phi}_0 = -|\hat{\Phi}_0|$.

Використаємо лінійну апроксимацію для рекурентних співвідношень (20),

$$\begin{pmatrix} r_{n+1} - r^* \\ u_{n+1} - u^* \end{pmatrix} = \mathcal{R} \begin{pmatrix} r_n - r^* \\ u_n - u^* \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Елементи лінеаризованої матриці перетворень ре-нормалізаційної групи $\mathcal{R}$ обчислюються за формулами

$$R_{11} = \left(\frac{\partial r_{n+1}}{\partial r_n} \right)^* = s^2 \left[N(x^*) + x^* \left(\frac{\partial N(x)}{\partial x} \right)_{x=x^*} \right],$$

$$R_{12} = \left(\frac{\partial r_{n+1}}{\partial u_n} \right)^* = \frac{R_{12}^{(0)}}{\sqrt{u^*}},$$

$$R_{21} = \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial r_n} \right)^* = R_{21}^{(0)} \sqrt{u^*},$$

$$R_{22} = \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial u_n} \right)^* = s \left[E(x^*) - \frac{x^*}{2} \left(\frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{x=x^*} \right].$$

Тут зірочка позначає значення у фіксованій точці, і

$$R_{12}^{(0)} = -\frac{s^2}{2\sqrt{3}} (x^*)^2 \left(\frac{\partial N(x)}{\partial x} \right)_{x=x^*},$$

$$R_{21}^{(0)} = s\sqrt{3} \left(\frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{x=x^*}.$$

Зауважимо, що для розрахунку елементів матриці використовувалися такі співвідношення:

$$\left(\frac{\partial x_n}{\partial r_n} \right)^* = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{u^*}}, \quad \left(\frac{\partial x_n}{\partial u_n} \right)^* = -\frac{x^*}{2u^*}.$$

Власні значення матриці $\mathcal{R}$ дорівнюють

$$E_1 = \frac{1}{2} \left\{ (R_{11} + R_{22}) + \left[(R_{11} - R_{22})^2 + 4R_{12}^{(0)} R_{21}^{(0)} \right]^{1/2} \right\},$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \left\{ (R_{11} + R_{22}) - \left[(R_{11} - R_{22})^2 + 4R_{12}^{(0)} R_{21}^{(0)} \right]^{1/2} \right\}.$$

Власними векторами для матриці $\mathcal{R}$ є

$$W_1 = W_{11} \begin{pmatrix} 1 \\ R_1 \end{pmatrix}, \quad W_2 = W_{11} \begin{pmatrix} R \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тут константи W_{11} і W_{22} ще не визначені, а R і R_1 дорівнюють

$$R = \frac{R_{12}}{E_2 - R_{11}} = (u^*)^{1/2} R^{(0)},$$

$$R_1 = \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}} = (u^*)^{-1/2} R_1^{(0)}$$

$$\text{де } R^{(0)} = \frac{R_{12}^{(0)}}{E_2 - R_{11}},$$

$$R_1^{(0)} = \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}^{(0)}}.$$

Таким чином, розв'язок лінійних рекурентних співвідношень (22) можна записати у вигляді

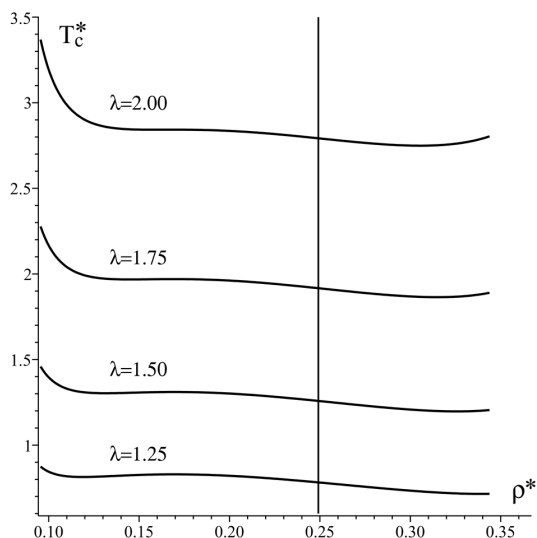
$$\begin{pmatrix} r_n - r^* \\ u_n - u^* \end{pmatrix} = c'_1 W_1 E_1^n + c'_2 W_2 E_2^n, \quad (23)$$

де c'_1 і c'_2 – деякі константи. Ми отримуємо такі рівняння для r_n і u_n :

$$\begin{aligned} r_n &= r^* + c_1 E_1^n + c_2 R E_2^n, \\ u_n &= u^* + c_1 R_1 E_1^n + c_2 E_2^n, \end{aligned} \quad (24)$$

де $c_1 = W_{11} c'_1$ і $c_2 = W_{22} c'_2$ мають визначатися з початкових умов при $n = 0$:

$$r_0 = a_2 + \frac{\beta\hat{\Phi}_0}{V}, \quad u_0 = a_4,$$



Залежності критичної температури T_c^* (25) від нормованої концентрації ρ^* у моделі потенціалу прямокутної ями для різних значень параметра λ (подробіці див. у розділі 4). Вертикальна лінія відповідає критичній концентрації $\rho_c^* = 0,249$ [6]. Перетин цієї прямої з кривою залежності $T_c^*(\rho^*)$ визначає критичну температуру для конкретного потенціалу

Таблиця 1. Числові значення для універсальних коефіцієнтів, розраховані при $x^* = 0$. Вони не залежать ні від потенціалу взаємодії, ні від деталей усереднення потенціалу під час пошарового інтегрування

s^*	R_{11}	R_{22}	$R_{12}^{(0)}$	$R_{21}^{(0)}$
3,5862	7,6315	1,0000	3,8502	1,1753
E_1	E_2	D	$R^{(0)}$	$R_1^{(0)}$
8,2552	0,3763	1,0860	-0,5307	0,1620

що веде до

$$\begin{aligned} c_1 &= (r_0 - r^* - (u_0 - u^*)R)D^{-1}, \\ c_2 &= (u_0 - u^* - (r_0 - r^*)R_1)D^{-1}, \end{aligned}$$

де

$$D = 1 - R_1 R = \frac{E_1 - E_2}{R_{11} - E_2}.$$

Числові значення коефіцієнтів, які ми визначили до цього часу, представлені в табл. 1.

Розв'язок з фіксованою точкою має задовольняти рекурентні співвідношення у критичній точці.

Оскільки $E_1 > 1$, то наступна умова має виконуватися:

$$c_1(T_c) = 0.$$

У явному вигляді c_1 записується так:

$$c_1 = \left[a_2 - (1 - \bar{r} - R^{(0)}\sqrt{u}) \frac{\beta|\hat{\Phi}_0|}{V} + \frac{a_4 R^{(0)}}{\sqrt{u}} \left(\frac{\beta|\hat{\Phi}_0|}{V} \right)^{-1} \right] D^{-1}$$

і ми отримуємо рівняння для критичної температури

$$\left(1 - \bar{r} - R^{(0)}\sqrt{u} \right) \left(\frac{\beta|\hat{\Phi}_0|}{V} \right)^2 - a_2 \frac{\beta|\hat{\Phi}_0|}{V} + \frac{a_4 R^{(0)}}{\sqrt{u}} = 0,$$

яке є квадратним рівнянням для $\beta|\hat{\Phi}_0|/V$. З двох розв'язків цього рівняння ми вибираємо той, який дає додатне значення критичної температури $T_c^* \equiv k_B T_c / \varepsilon$:

$$T_c^* = \frac{|\hat{\Phi}_0|}{\varepsilon V} \frac{2(1 - \bar{r} - R^{(0)}\sqrt{u})}{a_2 + \sqrt{a_2^2 - \frac{4a_4 R^{(0)}}{\sqrt{u}}(1 - \bar{r} - R^{(0)}\sqrt{u})}}. \quad (25)$$

Отже, ми отримали явний вираз для критичної температури. Вона виражається через перетворення Фур'є далекодіючої частини потенціалу взаємодії у довгохвильовій границі, тобто при $|\mathbf{k}| = 0$, коефіцієнти a_2 та a_4 , які розраховуються лише на основі СВ та деталей усереднення потенціалів вздовж пошарового інтегрування.

Зазначимо також, що значення критичної температури залежить від концентрації частинок у СВ. Одним із можливих підходів до визначення критичного значення ρ_c є умова, що середня кількість частинок у СВ (reference system, RS) дорівнює числу частинок усієї системи, $\langle N \rangle_{RS} = \langle N \rangle$; подробіці див. у роботі [7]. Ця умова, по суті, є наближенням середнього поля для критичної концентрації [16, 17]. Але оскільки залежність T_c^* від ρ є плавною (див. рис. 1), ми використовуватимемо критичне значення $\rho_c^* = 0,24912$, знайдене з цієї умови в роботі [6] (там воно було визначено через критичне значення коефіцієнта компактності $\eta_c = \frac{\pi}{6}\rho_c^* = 0,13044$).

У розділі 4 ми отримаємо числові значення для T_c^* , що впливають з рівняння (25), для кількох модельних систем типу “тверді сфери з далекодіючим притягальним хвостом” і порівняємо результати, отримані за допомогою нашого аналітичного підходу, з відомими результатами з інших робіт. У випадку НС системи ми використовуємо наближення Карнахана–Старлінга [18] для обчислення величин a_2 і a_4 , які входять до рівняння (25) і явні формули яких наведені в Додатку А. Але спочатку ми повинні обговорити деталі потенціалів взаємодії та застосовані для них наближення.

3. Потенціали взаємодії. Параболічне наближення

Потенціальна енергія міжчастинкової взаємодії записується у вигляді

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \Psi(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(r_{ij}).$$

Тут $\Psi(r)$ відповідає короткодійчій взаємодії відштовхування, а $\Phi(r)$ – далекодіючій притягуючій взаємодії. У цій роботі твердосферний (hard-core, НС) потенціал $\Psi(r)$ приймається у вигляді

$$\Psi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases}$$

де σ позначає діаметр жорсткого ядра. Далекодіюча складова $\Phi(r)$ вибрана таким чином, щоб вона мала потенційну яму при $r \geq \sigma$:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma, \\ \phi(r), & r > \sigma, \end{cases} \quad (26)$$

де $\phi(r)$ – притягальна частина взаємодії, форму якої можна вибрати пізніше з-поміж кількох широко використовуваних потенціалів. Розділення в рівнянні (26) – це не єдиний спосіб вибрати форму для $\Phi(r)$ всередині НС області. Одним із популярних підходів є регуляризація Вікса–Чандлера–Андерсена (Weeks–Chandler–Andersen, WCA) [19], згідно з якою

$$\Phi(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r \leq r_m, \\ \phi(r), & r > r_m, \end{cases} \quad (27)$$

де r_m – координата мінімуму потенціалу. Ми використовуємо схему регуляризації WCA для більшості потенціалів, розглянутих у розділі 4.

Додатково припускається, що притягальна частина потенціалу взаємодії має компоненту Фур’є $\hat{\Phi}_{\mathbf{k}}$ з гарною поведінкою, так що

$$\Phi(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\Phi}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\Phi}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k},$$

та

$$\hat{\Phi}_{\mathbf{k}} = \int \Phi(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Переходячи до сферичних координат та інтегруючи за кутовими змінними, отримуємо

$$\hat{\Phi}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty r \Phi(r) \sin(kr) dr. \quad (28)$$

У наступному розділі 4 будуть розглянуті кілька модельних потенціалів для ϕ .

Щоб продовжити аналітичні розрахунки критичної температури та отримати деякі чисельні результати, застосуємо так зване параболічне наближення для компонента Фур’є потенціалу взаємодії,

$$\hat{\Phi}_{\mathbf{k}} = \hat{\Phi}_0 (1 - 2b^2 k^2),$$

де

$$2b^2 = -\frac{1}{2\hat{\Phi}_0} \left. \frac{\partial^2 \hat{\Phi}_k}{\partial k^2} \right|_{k=0}.$$

Виберемо параметр відсікання

$$B_0 = \frac{1}{\sqrt{2}b}.$$

Тоді середнє арифметичне для $\hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n}$ дорівнює

$$\hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n} = \hat{\Phi}_0 \left(1 - s^{-2n} \frac{1 + s^{-2}}{2} \right),$$

і для q ми отримуємо

$$q = -\frac{\beta \hat{\Phi}_0}{V} \bar{q}, \quad (29)$$

де

$$\bar{q} = \frac{1 + s^{-2}}{2} = 0,5389.$$

У разі сферичного усереднення,

$$\hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n} = \frac{\int_{B_{n+1}}^{B_n} \hat{\Phi}_{\mathbf{k}} d\mathbf{k}}{\int_{B_{n+1}}^{B_n} d\mathbf{k}} =$$

$$\hat{\Phi}_0 = \frac{\int_{B_{n+1}}^{B_n} (1 - 2b^2 k^2) k^2 dk}{\int_{B_{n+1}}^{B_n} k^2 dk}, \quad (30)$$

і ми отримуємо

$$\hat{\Phi}_{B_{n+1}, B_n} = \hat{\Phi}_0 \left(1 - s^{-2n} \frac{3(1 - s^{-5})}{5(1 - s^{-3})} \right)$$

де q описується формулою (29) з

$$\bar{q} = \frac{3(1 - s^{-5})}{5(1 - s^{-3})} = 0,6123$$

при $s = s^*$.

В табл. 2, для зручності, ми зібрали числові значення коефіцієнтів, які залежать від деталей усереднення потенціалів.

4. Отримані результати. Критична температура для модельних потенціалів взаємодії

У цьому розділі ми представляємо чисельні результати розрахунків для критичної температури

Таблиця 2. Числові значення для неуніверсальних коефіцієнтів, розраховані при $x^* = 0$. Вони залежать від деталей усереднення потенціалу під час пошарового інтегрування

Усереднення	$\bar{q}$	$\bar{r}$	$\bar{u}$
Арифметичне	0,5389	0,5389	0,6890
Сферичне	0,6123	0,6123	0,8894

Таблиця 3. Критичні температури при різних значеннях R_0/α

НС модель Морзе	
R_0/α	T_c^*
2,0	4,2852
2,5	2,1593
3,0	1,3418
3,5	0,9396
4,0	0,7096
4,5	0,5641
5,0	0,4652

за формулою (25) для кількох НС моделей типу Ван-дер-Ваальса [20]. В ролі далекодіючої притягуючої складової всього потенціалу взаємодії ми розглянемо такі потенціали: потенціал Морзе, потенціал прямокутної ями, потенціал Юкави та потенціал Леннарда-Джонса 6-12. Буде застосовано сферичне усереднення потенціалів (30).

Почнемо з потенціалу Морзе, заданого формулою

$$\phi^M(r) = \varepsilon \left\{ e^{-2(r-R_0)/\alpha} - 2e^{-(r-R_0)/\alpha} \right\}.$$

Цей потенціал характеризується відношенням параметрів R_0/α . Зі збільшенням цього відношення діапазон взаємодії зменшується, інакше кажучи, потенційна яма стає вузкою. Перетворення Фур'є для ϕ^M дорівнює

$$\hat{\phi}_k^M = -16\pi\varepsilon\alpha^3 e^{R_0/\alpha} \left[\frac{1}{(1 + \alpha k^2)^2} - \frac{e^{R_0/\alpha}}{(4 + \alpha^2 k^2)^2} \right],$$

а перетворення Фур'є для Φ має вигляд

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_k = & -16\pi\varepsilon\alpha^3 \times \\ & \times \left[\frac{1}{1 + k^2\alpha^2} \left(\frac{\sigma}{\alpha} + \frac{2}{1 + k^2\alpha^2} \right) \cos(k\sigma) - \right. \\ & - \frac{1}{4 + k^2\alpha^2} \left(\frac{\sigma}{\alpha} + \frac{4}{4 + k^2\alpha^2} \right) \cos(k\sigma) + \\ & + \frac{\sigma/\alpha}{1 + k^2\alpha^2} \left(\frac{\sigma}{\alpha} + \frac{1 - k^2\alpha^2}{1 + k^2\alpha^2} \right) \frac{\sin(k\sigma)}{k\sigma} - \\ & \left. - \frac{\sigma/\alpha}{4 + k^2\alpha^2} \left(2\frac{\sigma}{\alpha} + \frac{4 - k^2\alpha^2}{4 + k^2\alpha^2} \right) \frac{\sin(k\sigma)}{k\sigma} \right]. \end{aligned}$$

Результати, отримані для критичної температури у НС моделі Морзе, представлені в табл. 3. З результатів видно, що зі зменшенням дальності взаємодії критична температура знижується. Ця тенденція є загальним фактом [20, 21]. Ми не знайшли інших робіт, де б вивчався НС плин Морзе, але ми включили цитовані результати до вказаної таблиці, оскільки це була модель, яку часто розглядали в підході КЗ з НС як з СВ [2, 6, 22], так і без використання будь-якої СВ [23, 24].

Перейдемо до потенціалу прямокутної ями, що має вигляд

$$\phi^{SW}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma < r \leq \lambda\sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases}$$

Цей потенціал характеризується параметром λ . Збільшення λ збільшує ширину прямокутної ями, а отже, збільшується діапазон взаємодії. Аналітичного перетворення Фур'є для $\phi^{SW}(r)$ не існує, а перетворення Фур'є $\hat{\Phi}_k$ у цьому випадку дорівнює

$$\hat{\Phi}_k = -\frac{4\pi\epsilon\sigma^3}{(\sigma k)^3} [\sin(\lambda\sigma k) - \lambda\sigma k \cos(\lambda\sigma k) - \sin(\sigma k) + \sigma k \cos(\sigma k)].$$

Тим не менш, ми застосуємо WCA регуляризацию для потенціалу прямокутної ями в НС області,

$$\Phi(r) = \begin{cases} -\epsilon, & r \leq \sigma, \\ \phi^{SW}(r), & r > \sigma, \end{cases}$$

оскільки узгодження отриманих значень критичної температури з відомими результатами є набагато кращим для цієї моделі. Перетворення Фур'є $\hat{\Phi}_k$ у цьому випадку дорівнює

$$\hat{\Phi}_k = -\frac{4\pi\epsilon\sigma^3}{(\sigma k)^3} [\sin(\lambda\sigma k) - \lambda\sigma k \cos(\lambda\sigma k)].$$

Результати, отримані для такої моделі, представлені в табл. 4. Вони порівнюються з результатами, отриманими в роботі [20] для збуреного віріального розкладу другого порядку (perturbed virial expansion of the second order, PVE2). Робота [20] містить більше результатів, отриманих різними методами для НС моделі прямокутної ями, а також дає посилання на результати комп'ютерного моделювання. Як видно з цих результатів, критична температура зростає зі збільшенням дальності взаємодії. Загалом узгодженість критичної температури для потенціалу прямокутної ями, яка була отримана в рамках нашого підходу, дуже добре узгоджується з відомими результатами для цієї моделі.

Наступний потенціал – це потенціал Юкави, який дається формулою

$$\phi^Y(r) = -\frac{\epsilon\sigma}{r} \exp[-\lambda(r/\sigma - 1)]. \quad (31)$$

і характеризується параметром λ . Зі збільшенням λ потенційна яма звужується, і таким чином зменшується діапазон взаємодії. Перетворення Фур'є функції (31) дорівнює

$$\hat{\phi}_k^Y = -\frac{4\pi\epsilon\sigma^3 e^\lambda}{\lambda^2 + \sigma^2 k^2},$$

а відповідне перетворення Фур'є $\hat{\Phi}_k$ становить

$$\hat{\Phi}_k = -\frac{4\pi\epsilon\sigma^3}{(\lambda^2 + \sigma^2 k^2)} \left[\cos(\sigma k) + \lambda \frac{\sin(\sigma k)}{\sigma k} \right].$$

Застосовуючи регуляризацию WCA, ми отримуємо

$$\phi^Y(r) = \begin{cases} -\epsilon, & r \leq \sigma, \\ -\frac{\epsilon\sigma}{r} \exp[-\lambda(r/\sigma - 1)], & r > \sigma, \end{cases} \quad (32)$$

і, відповідно,

$$\hat{\Phi}_k = -4\pi\epsilon\sigma^3 \left\{ \frac{\sin(\sigma k) - \sigma k \cos(\sigma k)}{(\sigma k)^3} + \frac{1}{(\lambda^2 + \sigma^2 k^2)} \left[\cos(\sigma k) + \lambda \frac{\sin(\sigma k)}{\sigma k} \right] \right\}.$$

Результати, отримані для критичних температур в притягальній НС моделі Юкави (31), представлені в табл. 5. Вони порівнюються з даними, наведеними в роботі [21] (де можна також знайти інші результати для критичної температури в НС моделі Юкави). Як видно з табл. 5, критична температура

Таблиця 4. Критичні температури плин у НС моделі прямокутної ями для різних значень λ

НС модель прямокутної ями		
λ	T_c^* (WCA)	T_c^* [20]
1,25	0,78	0,75
1,50	1,26	1,25
1,75	1,92	1,88
2,00	2,79	2,72

Таблиця 5. Критичні температури плин у НС моделі Юкави для різних значень λ

НС модель Юкави			
λ	T_c^*	T_c^* (WCA)	T_c^* [21]
0,5	6,15	7,24	7,009
1,0	2,07	2,69	2,486
1,5	1,16	1,69	1,634
1,8	0,90	1,41	1,228
2,0	0,79	1,28	1,031
2,5	0,59	1,07	0,836
3,0	0,47	0,94	0,722

Таблиця 6. Критична температура плин у НС моделі Леннарда-Джонса

НС модель Леннарда-Джонса	
T_c^* (WCA)	T_c^* [25]
1,43	1,375

зменшується зі зменшенням дальності взаємодії. Наші результати представлено для двох випадків: із застосуванням регуляризації WCA та без неї. Видно, що критична температура, розрахована без застосування регуляризації WCA, має тенденцію бути нижчою у порівнянні з відомими результатами, тоді як критична температура, розрахована зі застосуванням цієї регуляризації, має тенденцію бути вищою, ніж ці результати.

Останнім потенціалом, який ми розглянемо в цій статті, є потенціал Леннарда-Джонса 6-12,

$$\phi^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

НС плин Леннарда-Джонса визначається в літературі [25, 26] потенціалом

$$\phi^{LJ}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\epsilon, & \sigma < r \leq r_m, \\ 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right], & r > r_m, \end{cases}$$

де $r_m = 2^{1/6}\sigma$. У цьому випадку можна легко застосувати регуляризацію WCA,

$$\Phi(r) = \begin{cases} -\epsilon, & r \leq r_m, \\ 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right], & r > r_m. \end{cases} \quad (33)$$

Ми не наводимо явну формулу для перетворення Фур'є потенціалу, визначеного рівнянням (33), оскільки вона досить громіздка, але її обчислення за допомогою формули (28) є простим. Розраховане значення критичної температури представлено в табл. 6. Також, для порівняння, наводиться результат, взятий з роботи [25].

5. Висновки

Застосовуючи метод пошарового інтегрування до функціонала великої статистичної суми для системи багатьох взаємодіючих частинок, ми отримали

послідовність ефективних гамільтоніанів з блоковою структурою, кожен з яких характеризується своїми власними коефіцієнтами. Оскільки підхід є суттєво аналітичним і коефіцієнти явно відомі, нам вдалося вивести рекурентні співвідношення. Аналіз цих співвідношень виявив існування розв'язку з фіксованою точкою. Були визначені координати фіксованої точки та отримано розв'язок, лінеаризований поблизу цієї точки. Накладаючи вимогу, щоб лінеаризований розв'язок при великому числі ітерацій n дорівнював розв'язку з фіксованою точкою, ми отримали явне рівняння для критичної температури T_c^* як функції концентрації частинок ρ^* . Використовуючи значення критичної концентрації з іншої роботи [6], ми знайшли критичну температуру, яка залежить лише від параметрів притягальної компоненти потенціалу взаємодії. На основі цього рівняння були розраховані критичні температури для кількох НС ван-дер-ваальсових плинів і було проведено порівняння цих значень з відомими з літератури результатами, отриманими для розглянутих моделей. Результати підтверджують, що критична температура у простих моделях плинів зменшується зі зменшенням діапазону притягальної взаємодії.

Р.В. Романік висловлює подяку за фінансову підтримку Національному фонду досліджень України (Проект № 2023.03/0201), та вдячний О.Л. Іванківу за всебічну підтримку та М.П. Козловському за плідні наукові дискусії.

ДОДАТОК А.

Явні вирази для величин, що входять до функціонала ВСС

В цьому Додатку ми наводимо явні формули для величин, що входять до виразів ВСС (2) та (3).

По-перше, для коефіцієнтів у рівнянні (2) маємо

$$\tilde{\mathfrak{M}}_0 = \langle N \rangle_0 \left[\tilde{\mathfrak{m}}_0 + \left(h + \frac{\mathfrak{m}_3}{\mathfrak{m}_4} \right) \tilde{\mathfrak{m}}_1 - \frac{\beta \hat{\Phi}_0}{2} \frac{\langle N \rangle_0}{V} \tilde{\mathfrak{m}}_1^2 \right],$$

$$\tilde{\mathfrak{m}}_0 = -\frac{\mathfrak{m}_1 \mathfrak{m}_3}{\mathfrak{m}_4} + \frac{\mathfrak{m}_2 \mathfrak{m}_3^2}{2\mathfrak{m}_4^2} - \frac{\mathfrak{m}_3^4}{8\mathfrak{m}_4^2},$$

$$\tilde{\mathfrak{m}}_1 = \mathfrak{m}_1 - \frac{\mathfrak{m}_2 \mathfrak{m}_3}{\mathfrak{m}_4} + \frac{\mathfrak{m}_3^3}{3\mathfrak{m}_4^2},$$

Тут $\langle N \rangle_0$ – це середнє число частинок у СВ,

$$\mathfrak{m}_1 = 1,$$

$$\mathfrak{m}_2 = 1 + \rho \hat{h}^{(2)},$$

$$\mathfrak{m}_3 = 1 + 3\rho \hat{h}^{(2)} + \rho^2 \hat{h}^{(3)},$$

$$\mathfrak{m}_4 = 1 + 7\rho \hat{h}^{(2)} + 6\rho^2 \hat{h}^{(3)} + \rho^3 \hat{h}^{(4)}.$$

$\hat{h}^{(n)}$ – перетворення Фур'є повних кореляційних функцій при $|\mathbf{k}| = 0$, а $\mathbf{m}_n$ – n -частинкові структурні фактори при $|\mathbf{k}| = 0$. Величини $\hat{h}^{(n)}$ та $\mathbf{m}_n$ визначені для СВ. Вони є функціями концентрації частинок у СВ. Більш детальне дослідження величин $\mathbf{m}_n$ і $\hat{h}^{(n)}$ було виконано в роботах [7, 8].

Величина h дорівнює

$$h = \beta(\mu - \mu_0),$$

де μ та μ_0 – хімічні потенціали всієї системи та СВ, відповідно.

Величина $Q(\tilde{\mathcal{M}}_2, \mathcal{M}_4)$ визначається таким чином:

$$Q(\tilde{\mathcal{M}}_2, \mathcal{M}_4) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{12}{N_0 \langle N \rangle_0 |\mathbf{m}_4|} \right)^{1/4} e^{y^2/2} U(0, y),$$

де

$$y = \left(\frac{\langle N \rangle_0}{N_0} \frac{3\tilde{\mathbf{m}}_2^2}{|\mathbf{m}_4|} \right)^{1/2},$$

$$\tilde{\mathbf{m}}_2 = \mathbf{m}_2 - \frac{\mathbf{m}_3^2}{2\mathbf{m}_4},$$

а $U(a, y)$ – параболічна циліндрична функція Вебера [27].

Тоді для величин у рівнянні (3) маємо

$$a_2 = \left(\frac{3}{N_0 \langle N \rangle_0 |\mathbf{m}_4|} \right)^{1/2} U(y),$$

$$a_4 = \frac{3}{N_0 \langle N \rangle_0 |\mathbf{m}_4|} \varphi(y),$$

де

$$U(y) = \frac{U(1, y)}{U(0, y)},$$

$$\varphi(y) = 3U^2(y) + 2yU(y) - 2.$$

Помноживши a_2 на $\langle N \rangle_0$ і a_4 на $\langle N \rangle_0^2$, ми отримаємо величини, які є функціями лише концентрації частинок,

$$a'_2 = \langle N \rangle_0 a_2,$$

$$a'_4 = \langle N \rangle_0^2 a_4.$$

Нарешті, величина μ^* є лінійною функцією хімічного потенціалу μ ,

$$\mu^* = h + \frac{\mathbf{m}_3}{\mathbf{m}_4} + \frac{\langle N \rangle_0}{V} \beta \hat{\Phi}_0 \tilde{\mathbf{m}}_1.$$

ДОДАТОК Б.

Деякі співвідношення для вузлових змінних

В цьому Додатку ми наводимо деякі співвідношення між КЗ $\{\rho_{\mathbf{k}}, \omega_{\mathbf{k}}\}$ та їхніми аналогами – вузловими КЗ $\{\tilde{\rho}_1, \tilde{\omega}_1\}$. Наведені вирази розглядаються як загальні, тому сенс підсумовування по $\mathbf{k}$ і l не уточнюється, тоді як N є кількістю різних значень, які можуть приймати змінні підсумовування $\mathbf{k}$ або l . Зазвичай їх визначають більш точно в конкретних випадках вживання.

За визначенням

$$\tilde{\omega}_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}l},$$

$$\tilde{\rho}_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}l}.$$

З цього визначення випливають такі рівності:

$$\sum_1 \tilde{\omega}_1 \tilde{\rho}_1 = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}.$$

$$\sum_1 \tilde{\omega}_1^2 = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \omega_{-\mathbf{k}},$$

$$N \sum_1 \tilde{\omega}_1^4 = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4},$$

$$N^{\frac{n}{2}-1} \sum_1 \tilde{\omega}_1^n = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \omega_{\mathbf{k}_1} \dots \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}.$$

$$\sum_1 \tilde{\rho}_1^2 = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}},$$

$$N \sum_1 \tilde{\rho}_1^4 = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4},$$

$$N^{\frac{n}{2}-1} \sum_1 \tilde{\rho}_1^n = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}.$$

1. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин. *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, 1980).
2. I.R. Yukhnovskii. The functional of the grand partition function for the investigation of the liquid-gas critical point. *Physica A* **168**, 999 (1990).
3. І.Р. Юхновський. Фазові переходи в околі критичної точки газ-рідина. *Укр. фіз. журн.* **10**, 33 (2015).
4. J.P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter* (Academic Press, 2013) [ISBN: 9780123870339].
5. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін. *Фізика рідин та рідинних систем* (ACMI, 2006).
6. 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**, 405 (1995).
7. I.R. Yukhnovskii, R.V. Romanik. Grand partition functional for simple fluids. *J. Phys. Stud.* **28**, 2602-1 (2024).
8. I.R. Yukhnovskii, R.V. Romanik. *Grand Partition Function Functional for Simple Fluids* (Preprint ICMP-23-01E, 2023).
9. І. Юхновський, М. Козловський, І. Пиліок. *Мікроскопічна теорія фазових переходів у тривимірних системах* (Євросвіт, 2001).
10. М.П. Козловський. *Вплив зовнішнього поля на критичну поведінку тривимірних систем* (Галицький друкар, 2012).
11. M.P. Kozlovskii, R.V. Romanik. Influence of an external field on the critical behavior of the 3D Ising-like model. *J. Mol. Liq.* **167**, 14 (2012).

12. V.L. Kulinskii. Simple geometrical interpretation of the linear character for the zeno-line and the rectilinear diameter. *J. Phys. Chem. B* **114**, 2852 (2010).
13. L.A. Bulavin, V.L. Kulinskii. Generalized principle of corresponding states and the scale invariant mean-field approach. *J. Chem. Phys.* **133**, 134101 (2010).
14. I.R. Yukhnovskii. Solution of the three-dimensional Ising model for description of the second-order phase transition. *Riv. Nuovo Cimento* **12**, 1 (1989).
15. M.P. Kozlovskii. Recurrence relations for the three-dimensional Ising-like model in the external field. *Condens. Matter Phys.* **8**, 473 (2005).
16. J.-M. Caillol, O.V. Patsahan, I.M. Mryglod. The collective variables representation of simple fluids from the point of view of statistical field theory. *Condens. Matter Phys.* **8**, 665 (2005).
17. J.-M. Caillol, O.V. Patsahan, I.M. Mryglod. Statistical field theory for simple fluids: The collective variables representation. *Physica A* **368**, 326 (2006).
18. N.F. Carnahan, K.E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
19. J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
20. J. Krejčí, I. Nezbeda. The critical temperature and properties of real gas from low order perturbed virial expansions. *Fluid Phase Equilib.* **314**, 156 (2012).
21. E.B. El Mendoub, J.-F. Wax, N. Jakse. Evolution of the liquid-vapor coexistence of the hard-core Yukawa fluid as a function of the interaction range. *J. Chem. Phys.* **132**, 164503 (2010).
22. I.R. Yukhnovskii, O.V. Patsahan. Grand canonical distribution for multicomponent system in the collective variables method. *J. Stat. Phys.* **81**, 647 (1995).
23. I.V. Pylyuk, M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. Analytic calculation of the critical temperature and estimation of the critical region size for a fluid model. *Ukr. J. Phys.* **68**, 601 (2023).
24. I.V. Pylyuk, M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush, M.V. Dufanets. Morse fluids in the immediate vicinity of the critical point: calculation of thermodynamic coefficients. *J. Mol. Liq.* **385**, 122322 (2023).
25. G.M. Sowers, S.I. Sandler. Equations of state from generalized perturbation theory. Part 1. The hard-core Lennard-Jones fluid. *Fluid Phase Equilib.* **63**, 1 (1991).
26. A. Díez, J. Largo, J.R. Solana. Excess energy and equation of state of fluids with hard-core potential models from a second-order Monte Carlo perturbation theory. *Fluid Phase Equilib.* **298**, 262 (2010).
27. F.W. Olver, D.W. Lozier, R. Boisvert, C.W. Clark. *The NIST Handbook of Mathematical Functions* (Cambridge University, 2010).

Одержано 12.07.24.

Переклад на українську мову О. Войтенка

I.R. Yukhnovskii, R.V. Romanik

CRITICAL TEMPERATURE DETERMINATION FOR SIMPLE FLUIDS: AN ANALYTICAL APPROACH BASED ON COLLECTIVE VARIABLES METHOD

An explicit equation for the liquid-vapor critical temperature of simple fluids is derived within an analytic approach – the method of collective variables with a reference system. This equation is applied to calculate the critical temperature values for several hard-core van der Waals fluids. The study also examines how the critical temperature depends on parameters of the interaction. Specifically, it is observed that, as the range of attractive interaction decreases, the critical temperature decreases as well.

Keywords: simple fluids, collective variables, critical temperature.