

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Проблема фазовых переходов в статистической механике

Г.А. Мартынов

*Первая часть обзора посвящена рассмотрению однофазного подхода к статистической теории фазовых переходов. В основе этого подхода лежит предположение, что фазовый переход первого рода вызван потерей устойчивости материнской фазы. Показано, что в рамках глобальной теории Гиббса, описывающей состояние сразу всей макроскопической системы, найти координаты точек фазового перехода, опираясь на этот признак, практически невозможно. Сформулирован локальный подход, анализирующий состояние вещества внутри корреляционной сферы радиусом  $R_c \approx 10 \text{ \AA}$  на основе уравнения Орнштейна–Цернике. Показано, что этот подход является таким же строгим, как и подход Гиббса. В рамках локального подхода указан признак, позволяющий определять точки фазового перехода без расчета химического потенциала и давления второй сосуществующей фазы. Во второй части обзора рассмотрены фазовые переходы второго рода (критические явления). Проанализирована теория критических явлений Каданова–Вильсона, опирающаяся на глобальный подход Гиббса. На основе уравнения Орнштейна–Цернике сформулирована локальная теория критических явлений и показано, что, во-первых, в отношении наблюдаемых в эксперименте величин она приводит в точности к тем же результатам, что и теория Каданова–Вильсона, во-вторых, в рамках локального подхода можно установить множество ранее неизвестных деталей критических явлений и, в-третьих, локальный подход открывает возможность построения единой теории жидкостей, позволяющей описывать поведение вещества не только в регулярной области фазовой диаграммы, но и в критической точке и в ее окрестности.*

PACS numbers: 05.70.-a, 64.60.-i, 64.70.-p, 81.60.-s

## Содержание

1. Введение (595).
2. Фазовые переходы первого рода (596).
  - 2.1. Постановка задачи. 2.2. Фазовые переходы и термодинамика. 2.3. Фазовые переходы и распределение Гиббса. 2.4. Фазовые переходы и вириальные ряды. 2.5. Фундаментальная система уравнений теории жидкостей. 2.6. Фазовые переходы и фундаментальная система уравнений. 2.7. Метастабильные состояния. 2.8. Summa summagum.
3. Критические явления (610).
  - 3.1. Постановка задачи. 3.2. Критические явления и термодинамика. 3.3. Критические явления и распределение Гиббса (теория Каданова–Вильсона). 3.4. Критические явления и вириальные разложения. 3.5. Асимптотическое уравнение Орнштейна–Цернике. 3.6. Регулярная асимптотика функций распределения в критической области. 3.7. Критическая асимптотика функций распределения. 3.8. Следствия условия  $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_\theta = 0$ . 3.9. Соотношения подобия. 3.10. Критическое уравнение Орнштейна–Цернике. 3.11. Summa summagum.

Г.А. Мартынов. Институт физической химии РАН,  
117915 Москва, Ленинский просп. 31, Российская Федерация  
Тел. (095) 125-35-04  
E-mail: martynov@lmm.phyche.msk.su

Статья поступила 18 марта 1998 г.,  
после доработки 19 января 1999 г.

## 4. Заключение (622).

## Список литературы (623).

## 1. Введение

В природе существует множество видов фазовых переходов, причем они тем сложнее, чем сложнее рассматриваемая система. Мы в этом обзоре ограничимся рассмотрением самых простых систем — однокомпонентных изотропных жидкостей, в которых возможны только самые обычные фазовые переходы первого и второго рода (последние чаще называют критическими явлениями). Чем объясняется такой выбор?

Перед статистической теорией фазовых переходов стоят две задачи:

- 1) выяснить механизм возникновения фазового перехода;
- 2) научиться исходя из первых принципов рассчитывать параметры фазовых переходов. Последнее предполагает, что мы должны уметь по заданному потенциалу взаимодействия частиц  $\Phi$  находить кривые фазовых равновесий  $\rho = \rho(\theta)$  ( $\rho$  — плотность вещества,  $\theta = k_B T$  — температура), определять теплоту кристаллизации и т.д. в случае фазовых переходов первого рода и рассчитывать координаты критической точки  $\rho_c$ ,  $\theta_c$ , определять критические индексы и т.д. в случае фазовых переходов второго рода.

И если в настоящее время первую задачу можно считать решенной (по крайней мере, на качественном

уровне), то с расчетом параметров фазовых переходов исходя из первых принципов дело обстоит значительно хуже. И начинать решение этой задачи, конечно, надо с рассмотрения самых простых систем.

Естественно задаться еще одним вопросом: почему, несмотря на усилия многих авторов, продвижение в области теории фазовых переходов оказалось достаточно скромным?<sup>1</sup> Здесь я позволю себе высказать крамольную мысль: потому, что эти авторы опирались на распределение Гиббса. По определению фазовый переход представляет собой изменение структуры вещества. А в глобальной теории Гиббса, рассматривающей состояние сразу всей макроскопической системы, понятие "структура" вообще отсутствует. Поэтому, оставаясь в рамках теории Гиббса, не удается сформулировать признаки фазовых переходов. А не зная их, очень трудно определить координаты точек фазового перехода и рассчитать в этих точках термодинамические параметры вещества.

В 1914 г. Орнштейн и Цернике [1] сформулировали локальный подход, в основе которого лежит предположение, что макроскопические параметры вещества в точке  $\mathbf{r}$  зависят только от распределения молекул в ближайшей окрестности этой точки (теперь эту окрестность принято называть корреляционной сферой, а радиус корреляционной сферы — корреляционным радиусом  $R_c$ ; расчеты показывают, что в большинстве случаев  $R_c \sim 10 \text{ \AA}$  [2]). Затем в 1960 г. Морита и Хироике [3] показали, что уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) может быть получено путем тождественных преобразований из того же распределения Гиббса. Поэтому оба подхода — глобальный подход Гиббса и локальный подход ОЦ — с точки зрения строгости и обоснованности тождественны друг другу. Но распределение Гиббса зависит от координат и импульсов всех  $N \approx \infty$  частиц системы, а уравнение ОЦ определяет двухчастичную функцию распределения  $G^{(2)}$ , зависящую только от расстояния  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  между двумя произвольно выбранными частицами 1 и 2. Очевидно, что этим достигается огромное упрощение задачи. Но дело не только в этом. В рамках теории ОЦ очень легко определить понятие "микроструктура вещества", а это, в свою очередь, позволяет без особого труда найти те точки на фазовой диаграмме, в которых эта структура начинает меняться. Как я постараюсь показать ниже, в конечном счете оба эти преимущества открывают новые возможности перед теорией фазовых переходов.

Раздел 2 посвящен теории фазовых переходов первого рода, раздел 3 — теории критических явлений. Оба они построены по одной и той же схеме: сначала фазовые переходы рассматриваются с позиций термодинамики,

затем — в рамках глобальной теории Гиббса и, наконец, на основе локального уравнения ОЦ. Такой способ изложения материала позволяет более наглядно проиллюстрировать возможности каждого из указанных подходов.

## 2. Фазовые переходы первого рода

### 2.1. Постановка задачи

Физическая причина фазовых переходов первого рода<sup>2</sup> хорошо известна — это потеря устойчивости материнской фазой. Однако до тех пор, пока мы не можем указать, каким образом это утверждение реализуется в точных уравнениях статистической механики, оно остается пустым звуком. А именно в этом в настоящее время нет единого мнения: одни авторы считают, что точки фазового перехода — это особые точки статистической суммы [4, 5], другие полагают, что никаких особенностей в точках фазовых превращений нет и, следовательно, статистическая механика с равным успехом может описывать как равновесные, так и метастабильные состояния [6, 7]; одни утверждают, что в теории Гиббса нельзя получить петлю Ван-дер-Ваальса и, следовательно, мы не можем пользоваться правилом Максвелла для определения точек фазового перехода [8, 9], другие не только придерживаются противоположной точки зрения, но и обнаруживают эту петлю в ходе своих расчетов [10, 11], одни утверждают, что "кривые фазовых равновесий могут быть локализованы только с помощью термодинамических условий равенства давления  $P$ , температуры  $\Theta$  и химического потенциала  $\mu$  сосуществующих фаз" [12] (в литературе подобный подход получил название "двухфазного", так как он основан на сопоставлении параметров двух находящихся в равновесии фаз), другие же для этой цели с успехом используют "однофазный" подход, при котором достаточно знать лишь свойства одной материнской фазы [13, 14].

Особый интерес представляет дискуссия об однофазном и двухфазном подходах. Действительно, из термодинамики следует, что фазы  $A$  и  $B$  одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом только при условии, что

$$P_A = P_B, \quad \Theta_A = \Theta_B, \quad \mu_A = \mu_B. \quad (1)$$

Но эти условия отнюдь не являются специфичными для фазовых переходов — они с равным успехом реализуются и в однофазных системах. Действительно, разделим мысленно однофазную систему произвольным образом на две части и назовем одну из них "фазой  $A$ ", а другую — "фазой  $B$ ". Очевидно, что условие равновесия таких мнимых фаз по-прежнему будет иметь вид (1). В сущности, в термодинамике мы просто постулируем, что фаза  $A$  чем-то отличается от фазы  $B$ , а затем начинаем искать те точки фазовой диаграммы, в которых наше предположение соответствует действительности. Так как никаких указаний на то, где надо проводить такие поиски, условия (1) не содержат, то построение кривых

<sup>1</sup> Возможно, многие не согласятся с таким утверждением и будут по-своему правы. Действительно, сейчас мы умеем достаточно точно рассчитывать для простых жидкостей кривые фазовых равновесий первого рода  $p(\Theta)$  методами численного эксперимента и с помощью методов функционала плотности, а за теорию критических явлений Вильсон даже получил Нобелевскую премию. Однако, как я постараюсь показать, двухфазный подход, который используется при расчете кривых  $p(\Theta)$ , обладает рядом существенных недостатков, сильно ограничивающих область его применимости, а теорию Вильсона нельзя признать последовательно статистической, ибо "в его рассуждениях использовано много иногда не проверяемых приближений" (Р. Балеску, в кн. *Равновесная и неравновесная статистическая механика* (М.: Мир, 1978) с. 401).

<sup>2</sup> В дальнейшем слова "первого рода" по возможности будем опускать, что не может вызвать путаницы, так как весь первый раздел посвящен рассмотрению только этих явлений.

фазового равновесия на основе двухфазного подхода неявно предполагает, что все расчеты должны проводиться методом проб и ошибок. Предположим, например, что мы хотим с помощью условий (1) построить кривую кристаллизации жидкости. Для этого предварительно надо по заданному потенциалу взаимодействия установить структуру того кристалла, с которым данная жидкость может находиться в равновесии. Это можно сделать только методом перебора: сначала определить свободную энергию одной структуры, затем другой и т.д., перебирая все варианты до тех пор, пока не будет найдена структура, минимизирующая свободную энергию. Но этого мало — необходимо повторять все эти расчеты до тех пор, пока для заданной решетки не будут найдены те значения плотности и температуры, при которых выполняются условия равновесия кристалла с жидкой фазой. В случае сложных систем (например, растворов) эти, строго говоря, расчетные трудности становятся непреодолимыми.

Но если справедливо утверждение, что фазовые переходы происходят в результате потери устойчивости материнской фазой, то рассчитывать параметры второй фазы совсем не обязательно, поскольку данная фаза теряет устойчивость вне зависимости от того, находится в равновесии с ней вторая фаза или нет. Очевидно, что это существенно упрощает задачу. Поэтому разработка однофазного подхода имеет большое практическое значение. В сущности, именно этому вопросу и посвящен данный раздел настоящего обзора; двухфазный подход в нем будет рассматриваться только попутно. Это, в свою очередь, определяет структуру раздела.

В настоящее время двухфазный подход хорошо обоснован и единственное, о чем может идти речь, — это обсуждение тех технических трудностей, о которых упоминалось выше. В случае же однофазного подхода ситуация иная. Каких-либо конкретных результатов, полученных с его помощью, очень мало, алгоритм его реализации не разработан, и, более того, даже возможность существования самого подхода оспаривается многими авторами (см., например, [12]). Поэтому прежде всего нужно доказать, что однофазный подход действительно имеет право на существование. Именно на это и будет сделан упор в разделе 2 обзора.

Как показано ниже, точки фазовых переходов первого рода являются особыми точками статистической суммы. Уже только поэтому их описание представляет собой одну из наиболее сложных проблем статистической механики. В ней, как в фокусе, сконцентрировались все сильные и слабые стороны современной теории. Разобраться в этой проблеме — значит, в сущности, подвести итоги развития всей классической статистической механики. Поэтому заранее прошу извинения у читателя, что мне иногда придется углубляться в общие проблемы. К сожалению, без подобных экскурсов воссоздать полную картину явления невозможно.

## 2.2. Фазовые переходы и термодинамика

Обоснование однофазного подхода надо начинать с выяснения того, что же происходит с точными уравнениями статистической механики в точках фазовых переходов первого рода. Поскольку мы предполагаем, что в этих точках система становится неустойчивой, естественно попытаться выяснить, какую роль в статистической механике играет устойчивость.

Как известно, распределение Гиббса справедливо только в случае устойчивых систем. Это, впрочем, и естественно, так как только устойчивые системы могут бесконечно долго находиться в состоянии равновесия. В неустойчивых же системах рано или поздно под воздействием флуктуаций возникнут отклонения от начального состояния. С течением времени они будут нарастать, а это в конце концов приведет к тому, что система выйдет из первоначального состояния.

Среди всех возможных критериев устойчивости распределения Гиббса нас в данном случае будет интересовать только условие механической устойчивости  $(\partial P / \partial V)_\Theta \leq 0$ , где  $V$  — объем всей системы. Здесь знак "меньше",

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\Theta < 0, \quad (2)$$

соответствует состоянию абсолютной устойчивости, а знак равенства,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\Theta = 0, \quad (3)$$

— состоянию безразличного равновесия; системы с  $(\partial P / \partial V)_\Theta > 0$  неустойчивы (и, следовательно, неравновесны), а потому распределением Гиббса не описываются.

Зададимся теперь вопросом: как распределена плотность вещества по объему системы в случае абсолютно устойчивого и безразличного равновесий? Чтобы ответить на него, заметим, что понятие устойчивости, в сущности, выходит за рамки равновесной теории, так как оно предполагает возможность самопроизвольного отклонения системы от своего исходного равновесного состояния. Поэтому для ответа на этот вопрос надо обратиться к уравнениям гидродинамики, которые, как и распределение Гиббса, являются следствием основных постулатов статистической механики [2]. Эти уравнения содержат градиент давления  $P = P(\rho, \Theta)$ , где плотность частиц  $\rho$  и температура  $\Theta$  в неравновесных системах суть функции координаты  $r$  и времени  $t$ . Однако в состоянии равновесия градиент давления должен равняться нулю:

$$\frac{\partial P(\rho, \Theta)}{\partial r} = \left(\frac{\partial P}{\partial \Theta}\right)_\rho \frac{\partial \Theta}{\partial r} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_\Theta \frac{\partial \rho}{\partial r} = 0, \quad P(r) = \text{const}. \quad (4)$$

Так как  $\Theta$  и  $\rho$  — независимые переменные, то в этом выражении каждое из слагаемых должно равняться нулю в отдельности. Чтобы обратиться в нуль первое слагаемое, достаточно предположить, что

$$\frac{\partial \Theta(r)}{\partial r} = 0, \quad \Theta(r) = \Theta = \text{const}, \quad (5)$$

поскольку производная  $(\partial P / \partial \Theta)_\rho$  не может равняться нулю. Иначе обстоит дело со вторым слагаемым. Если выполнено условие абсолютной устойчивости (2), то производная  $(\partial P / \partial \rho)_\Theta$  отлична от нуля и, следовательно, удовлетворить равенству (4) можно только, положив

$$\frac{\partial \Theta(r)}{\partial r} = 0, \quad \rho(r) = \frac{N}{V} = \bar{\rho} = \text{const}, \quad (6)$$

где  $\bar{\rho}$  — средняя (по всему объему системы  $V$ ) плотность числа частиц. Таким образом, равновесные абсолютно устойчивые системы могут быть только пространственно однородными (однофазными); если же равновесие является безразличным, то  $(\partial P/\partial \rho)_\Theta = 0$  и сказать что-либо о распределении плотности  $\rho(r)$  по объему системы на основе равенства (4) уже невозможно. Чтобы в этом случае найти вид функции  $\rho(r)$ , необходимо обратиться к термодинамике. Но прежде чем это сделать, заметим, что равенство  $(\partial P/\partial \rho)_\Theta = 0$  может выполняться или на некотором конечном интервале плотностей

$$\rho_A(\Theta) \leq \bar{\rho} \leq \rho_B(\Theta), \quad (7)$$

или в одной точке

$$\rho(\Theta) = \rho_c. \quad (8)$$

Здесь нас будет интересовать только первый случай: второй вариант мы рассмотрим в третьем разделе обзора, так как он соответствует критическим явлениям.

Чтобы выяснить, что же происходит внутри интервала (7), проинтегрируем при  $\Theta = \text{const}$  известное термодинамическое тождество  $dF = -P dV$ , где  $F$  — свободная энергия всей системы. Поскольку согласно (4) в этом тождестве  $P = \text{const}$ , то такое интегрирование в пределах от  $\rho = \rho_A$  до  $\bar{\rho}$  дает

$$F(\bar{\rho}) = F(\rho_A) - P(V - V_A), \quad (9)$$

где  $V_A = N/\rho_A$ . Полагая в этом равенстве  $V = V_B = N/\rho_B$ , находим, что

$$P = \frac{F(\rho_A) - F(\rho_B)}{V_B - V_A}.$$

Подставляя это выражение в (9) и переходя от глобальной свободной энергии системы  $F$  к средней по объему плотности свободной энергии  $\bar{f} = F/V$ , получаем

$$\bar{f}(\bar{\rho}) = \bar{\rho} \frac{f_A - f_B}{\rho_A - \rho_B} + \frac{\rho_A f_B - \rho_B f_A}{\rho_A - \rho_B}, \quad (10)$$

где  $f_A = f(\rho_A)$ ,  $f_B = f(\rho_B)$ . Наконец, вводя параметр  $v$  с помощью соотношения

$$\bar{\rho} = v\rho_A + (1-v)\rho_B, \quad 1 \geq v \geq 0, \quad (11)$$

окончательно имеем

$$\bar{f}(v) = vf_A + (1-v)f_B, \quad 1 \geq v \geq 0. \quad (12)$$

Отсюда следует, что в случае безразличного равновесия средняя свободная энергия вещества является функцией параметра  $v$ , а отнюдь не локальной плотности  $\rho$ , как в случае устойчивых однофазных состояний.

Чтобы выяснить смысл параметра  $v$ , выведем формулу (11) другим способом. Предположим, что система состоит из двух пространственно однородных фаз  $A$  и  $B$ , разделенных четкой границей. Пусть плотности каждой из фаз соответственно равны  $\rho_A = N_A/V_A$ ,  $\rho_B = N_B/V_B$ , где  $V_A = V - V_B$ ,  $N_A = N - N_B$ . В этом случае средняя (по всей системе) плотность

$$\bar{\rho} = \frac{N}{V} = \frac{N_A + N_B}{V} = \frac{N_A}{V_A} \frac{V_A}{V} + \frac{N_B}{V_B} \frac{V_B}{V} = v\rho_A + (1-v)\rho_B,$$

где  $v = V_A/V$ . Очевидно, что при таком выборе  $v$  эта формула совпадает с (11). Тем же способом можно вывести формулу для свободной энергии и вообще для любого параметра, причем все они будут аналогичны формулам (11) и (12).

**Обсуждение.** Таким образом, путем довольно длинных рассуждений мы получили, в сущности, хорошо известные результаты: абсолютно устойчивые системы являются пространственно однородными (однофазными), системы, в которых реализуется условие безразличного равновесия, всегда двухфазны (в общем случае — многофазны) и т.д. Правда, мы их не просто постулировали, как это обычно делается в термодинамике, а вывели из уравнений, которые в конечном счете могут быть получены из основных постулатов статистической механики. Однако сейчас важнее другое. Для любого экстенсивного параметра  $A$  можно положить  $A = Va$ . В этом случае из формулы (12) следует, что в интервале плотностей  $\rho_A \leq \bar{\rho} \leq \rho_B$  значения

$$A = V[v a_A + (1-v) a_B] \quad (13)$$

не зависят от локальной плотности данной фазы  $\rho$ ; в эту формулу входят только значения  $a_A = a(\rho_A)$ ,  $a_B = a(\rho_B)$ , определенные на концах интервала. В то же время вне двухфазного интервала (т.е. при  $\rho < \rho_A$ ,  $\rho > \rho_B$ ), где система абсолютно устойчива, все параметры вещества  $A = A(\rho, \Theta)$  являются функциями локальной плотности  $\rho = \bar{\rho}$ . Поэтому, если мы отложим значения локальных параметров  $a$  как функцию локальной плотности  $\rho$ , то обнаружим, что в интервале  $\rho_A \leq \rho \leq \rho_B$  она не определена — ни в одну формулу равновесной термодинамики значения  $a(\rho, \Theta)$  при плотностях  $\rho$ , лежащих в этом интервале, не входят (рис. 1). В то же время сами функции  $A$  являются непрерывными функциями  $\bar{\rho}$ , поскольку на границах интервала значения параметра  $v$  принимают значения 0 и 1. Не менее важно и то, что производные  $\partial A/\partial \rho$  терпят разрыв на границах двухфазного интервала: вне его они отличны от нуля, внутри равны нулю, поскольку там параметры вещества не зависят от  $\rho$ .

В заключение я хотел бы подчеркнуть, что следующая из приведенных выше соображений картина находится в полном согласии с данными эксперимента. Действительно, возьмем цилиндр, заполненный паром, и начнем

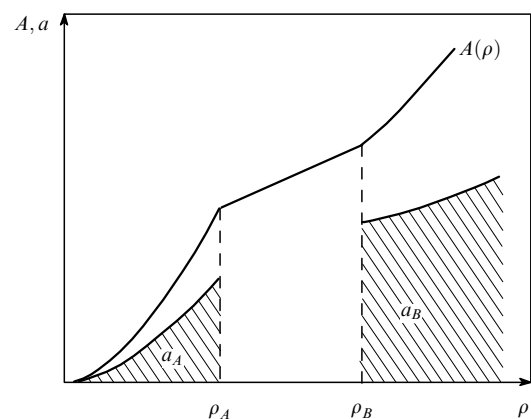


Рис. 1. Зависимость глобального параметра  $A$  и локальных параметров  $a_A$  и  $a_B$  (заштриховано) от плотности  $\rho$ .

медленно вдвигать в него поршень, изменяя тем самым среднюю плотность вещества. Для этого нам сначала придется непрерывно увеличивать приложенную к поршню силу, повышая тем самым давление пара в цилиндре. Но после того, как плотность пара достигнет значения, при котором начинается фазовый переход пар–жидкость, пар начнет конденсироваться, причем дальнейшее сжатие будет происходить уже без увеличения давления. И, наконец, как только весь пар сконденсируется, дальнейшее сжатие вновь потребует повышения давления.

### 2.3. Фазовые переходы и распределение Гиббса

Теперь мы уже можем установить, что происходит с распределением Гиббса

$$G = \exp \left[ -\frac{1}{\Theta} (\Phi_{ij} - F) \right] \quad (14)$$

на кривых фазового равновесия (здесь  $F$  — нормировочная константа, имеющая смысл свободной энергии, и  $\Phi_{ij} = \Phi(r_{ij})$  — потенциал парного взаимодействия частиц). С точностью до ничтожно малых флуктуаций сумма  $\sum \Phi_{ij} = E$ , где  $E$  — внутренняя энергия системы. Поэтому в области абсолютно устойчивого равновесия

$$G = \exp \left[ -\frac{1}{\Theta} (E - F) \right] = \exp \left[ -\frac{V}{\Theta} (e - f) \right], \quad (15)$$

а в области безразличного равновесия (см. (13))

$$G = \exp \left\{ -\frac{V}{\Theta} [v(e_A - f_A) + (1 - v)(e_B - f_B)] \right\} = G_A G_B, \quad (16)$$

$$G_A(r; \rho, \Theta) = \begin{cases} G_A(r) & \text{при } 0 < \rho < \rho_A, \\ 1 & \text{при } \rho_A < \rho, \end{cases}$$

$$G_B(r; \rho, \Theta) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 < \rho < \rho_B, \\ G_B(r) & \text{при } \rho_B < \rho. \end{cases}$$

Из формулы (16) следует, что в двухфазной области распределение Гиббса распадается на произведение двух однофазных распределений  $G_A$  и  $G_B$ , одно из которых определено на интервале  $\rho < \rho_A$ , а другое — на интервале  $\rho > \rho_B$ . Каждое из этих распределений является однозначной функцией внутри однофазного интервала; вне этого интервала однофазные распределения Гиббса  $G_A$  и  $G_B$  от локальной плотности вещества  $\rho$  не зависят. В то же время полное распределение Гиббса  $G$  является непрерывной функцией средней плотности системы  $\bar{\rho}$  (последняя равна истинной плотности вещества  $\rho = N/V$  на однофазных участках и определяется формулой (11) на двухфазных участках). Однако производные полного распределения Гиббса по локальной плотности терпят разрыв на границах двухфазного интервала, так как

$$G^{[k]} \equiv \frac{1}{k!} \frac{d^k G}{d\rho^k} = \begin{cases} \frac{1}{k!} \frac{d^k G_A}{d\rho^k}, & 0 \leq \rho \leq \rho_A, \\ 0, & \rho_A \leq \rho \leq \rho_B, \\ \frac{1}{k!} \frac{d^k G_B}{d\rho^k}, & \rho_B \leq \rho \leq \rho_C, \end{cases} \quad (17)$$

поскольку здесь  $G$  зависит не от  $\rho$ , а от  $v$  (в (17) оператор  $[k] = (1/k!)(\partial^k / \partial \rho^k)$ ). Другими словами, производные от

полного распределения Гиббса ведут себя подобно другим локальным параметрам.

Теперь остается еще показать, что в интервале безразличного равновесия давление не меняется (что необходимо для выполнения условия равновесия фаз (1)). Для этого воспользуемся известной формулой статистической механики, устанавливающей связь между  $P$  и  $G$  [11],

$$PV = N\Theta - \frac{1}{3} \int_V \sum_{ij} r_{ij} \frac{d\Phi_{ij}}{dr_{ij}} G d^3 r_1 \dots d^3 r_N. \quad (18)$$

Подставляя сюда вместо  $G = G_A(v)G_B(1 - v)$  и учитывая, что в двухфазной области интегрирование должно вестись по объемам  $V_A$  и  $V_B$  каждой из фаз в отдельности и при этом сумма  $\sum_{ij} r_{ij} (d\Phi_{ij}/dr_{ij})$  также распадается на две части (по всем частицам фазы  $A$  и по всем частицам фазы  $B$ ), получаем после несложных преобразований, что давление  $P = vP_A + (1 - v)P_B$  от  $v$  не зависит, поскольку  $P_A = P_B$ . Одновременно из термодинамического тождества  $d\mu = dP/\rho$  следует условие постоянства химического потенциала на всем интервале, где  $P = \text{const}$ ,  $dP = 0$ , что обеспечивает выполнение условия (1)  $\mu_A = \mu_B$ .

**Обсуждение.** Итак, мы установили, что на кривых фазовых равновесий исчезают однофазные распределения Гиббса, определяющие все локальные параметры вещества. В результате при плотности  $\rho > \rho_A$  (для фазы  $A$ ) и  $\rho < \rho_B$  (для фазы  $B$ ) локальные параметры этих фаз оказываются неопределенными и с точки зрения равновесной теории несуществующими. Одно это уже указывает на то, что кривые фазовых равновесий первого рода являются особыми точками статистической суммы. Много лет тому назад на это обратили внимание Ли и Янг (см., например, [4, 5], где приводится доказанная ими теорема). Но, к сожалению, эти авторы не указали на характер возникающей особенности. В результате обнаружить ее до сих пор так и не удалось, и теорема Ли и Янга, если и не была опровергнута, то, во всяком случае, была забыта.

И еще один важный результат: возникающие внутри двухфазного интервала плотностей  $\rho_A < \bar{\rho} < \rho_B$  пространственно однородные метастабильные фазы не могут описываться распределением Гиббса потому, что в этом интервале последнее вообще не зависит от локальной плотности, тогда как состояние метастабильной фазы, конечно, является функцией  $\rho$ . Соответственно в строгой теории не может существовать и петля Ван-дер-Ваальса.

### 2.4. Фазовые переходы и вириальные ряды

Таким образом, первая задача теории фазовых переходов первого рода — выяснение механизма явления — решена. Казалось бы, после этого не представляет особого труда решить и вторую задачу — определить положение кривых фазового равновесия на фазовой плоскости. Для этого надо только научиться вычислять распределение Гиббса внутри однофазных областей, а затем, постепенно увеличивая плотность, достичь такого ее значения, при котором соответствующее решение исчезает. Однако на самом деле все далеко не так просто.

В настоящее время наиболее эффективным способом вычисления распределения Гиббса в однофазных областях фазовой диаграммы является численный метод Монте-Карло. Но при пересечении кривых фазового

равновесия определяемые этим методом значения параметров, как правило, не исчезают — система легко переохлаждается, переходя из абсолютно устойчивого равновесного состояния в неустойчивое, метастабильное [15, 16]. Причин этого несколько. Во-первых, при численных расчетах бесконечная система, состоящая из  $N \approx 10^{23}$  частиц, всегда заменяется конечной, состоящей из нескольких сотен (редко — тысяч) частиц. В то же время, как известно, макрофаза всегда теряет устойчивость в результате возникновения в ней зародыша новой фазы. Этот зародыш на кривой фазового равновесия должен иметь бесконечный размер и, следовательно, состоять из бесконечного числа частиц. Чтобы описать возникновение подобного зародыша, нужно работать с очень большими системами, что не под силу даже современным мощным компьютерам. Во-вторых, в случае фазовых переходов между конденсированными фазами (скажем, жидкостью и кристаллом) в веществе возникают стерические препятствия, благодаря которым, например, кристалл плавится только с поверхности; переход от одной структуры к другой внутри кристалла невозможен из-за слишком плотной упаковки частиц.

Второй способ вычисления распределения Гиббса — разложение в ряды по степеням плотности:

$$G = \sum_{k=0}^{\infty} \rho^k G^{[k]}, \quad (19)$$

где оператор  $[k]$  определен соотношениями (17). Подставив это выражение в (18), получим искомый вириальный ряд

$$Z \equiv \frac{PV}{N\Theta} = 1 + \sum_{k=0}^{\infty} \rho^k B_{k+1}(\Theta), \quad (20)$$

где  $Z$  — так называемый фактор сжимаемости и вириальные коэффициенты

$$B_{k+1}(\Theta) = -\frac{1}{3N\Theta} \int_V \sum_{ij} r_{ij} \frac{d\Phi_{ij}}{dr_{ij}} G^{[k]} d^3r_1 \dots d^3r_N. \quad (21)$$

Рассмотрим эти формулы более подробно.

**Обсуждение.** Анализ формул (20), (21) приводит по крайней мере к трем весьма любопытным заключениям, на которые до сих пор обычно не обращали внимания.

Во-первых, из формулы (17) следует, что вириальный ряд определен только внутри однофазного интервала плотностей  $\rho \leq \rho_A$ ; при больших плотностях согласно (17) он должен расходиться (исчезать?), так как там все  $G^{[k]} = 0$ . Аналитические расчеты, проведенные для решетчатых систем, подтверждают этот вывод [17]. Но то же самое должно быть и в других системах. Так, например, в случае однокомпонентных систем выражение (20) должно расходиться на кривых  $OAC$  и  $HP$  (рис. 2). Внутри "жидкостной" области  $CBTEH$  оно не существует, потому что эта область расположена за кривой расходимости ряда  $OAC$ . Не определены вириальные ряды и в кристаллической области, расположенной правее кривой плавления кристалла  $KDM$  (см. рис. 2). Поэтому с помощью вириальных разложений невозможно рассчитать давление и химический потенциал во второй сосуществующей фазе. Уже по одному этому вириальные разложения не могут быть использованы для определе-

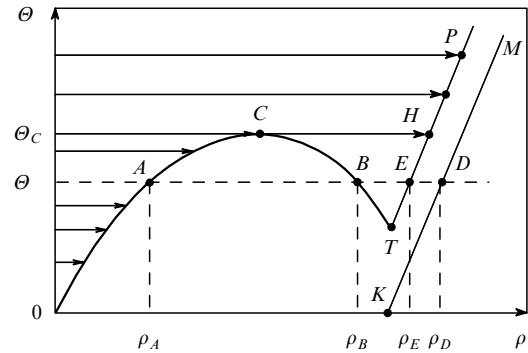


Рис. 2. Схематическое изображение фазовой диаграммы однокомпонентной системы:  $OAC$  — кривая конденсации пара,  $CBT$  — кривая испарения жидкости,  $TEHP$  — кривая кристаллизации жидкости,  $KDM$  — кривая плавления кристалла,  $C$  — критическая точка,  $T$  — тройная точка. Стрелками указана область сходимости вириальных рядов.

ния кривых фазовых равновесий с помощью двухфазного условия равновесия (1).

Но, может быть, вириальные ряды можно использовать для определения кривых  $OAC$  и  $HP$  по другому признаку — по расхождению вириального ряда? Однако и это невозможно. В теории групповых разложений, развитой специально для вычисления вириальных коэффициентов (см., например, [9, 11]), показывается, что число различных интегралов, входящих в  $k$ -й коэффициент  $B_k$ , равно приблизительно  $2^{k(k-1)/2} k!$ , т.е. возрастает неимоверно быстро с номером  $k$ . Поэтому обычно удается рассчитать два-три первых коэффициента, в лучшем случае — пять-шесть. Рекордное число их было найдено для потенциала твердых шариков

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq \sigma, \\ 0, & \sigma \leq r \leq \infty, \end{cases} \quad (22)$$

где  $\sigma$  — диаметр шарика. Рассмотрим этот пример более подробно, так как он весьма поучителен.

Расчеты показали, что в случае системы твердых шариков ряд Тейлора для фактора сжимаемости имеет вид [18]

$$Z = 1 + 4\tilde{\rho} + 10\tilde{\rho}^2 + 18,365\tilde{\rho}^3 + 28,24\tilde{\rho}^4 + \\ + 39,5\tilde{\rho}^5 + 56,5\tilde{\rho}^6 + \dots,$$

где  $\tilde{\rho} = (\pi/6)\rho\sigma^3$  (старшие коэффициенты неизвестны). Аппроксимируя это выражение полиномом

$$Z = 1 + 4\tilde{\rho} + 10\tilde{\rho}^2 + 18\tilde{\rho}^3 + 28\tilde{\rho}^4 + 40\tilde{\rho}^5 + 54\tilde{\rho}^6,$$

Карнахан и Старлинг заметили, что его коэффициенты можно записать в виде  $B_k = k^2 + k - 2$ . Предположив, что эта формула справедлива при любых  $k$ , они просуммировали получившийся ряд, что дало

$$Z = \frac{P}{\rho\Theta} = \frac{1 + \tilde{\rho} + \tilde{\rho}^2 - \tilde{\rho}^3}{(1 - \tilde{\rho})^3}. \quad (23)$$

Эта формула описывает давление в системе твердых шариков с великолепной точностью — ее погрешность нигде не превосходит 0,3 %, причем во всем интервале

плотностей  $0 \leq \bar{\rho} \leq \pi/6$ , внутри которого система твердых шариков находится во флюидном состоянии. Но она не содержит никаких указаний на то, что при плотности  $\bar{\rho} \approx \pi/6$  в системе происходит фазовый переход флюид – кристалл. Причина очевидна: формула Карнахана – Старлинга удачно аппроксимирует несколько первых членов вириального ряда, дающих основной вклад во все термодинамические функции системы, но не несет никакой информации о поведении старших вириальных коэффициентов  $B_k$  с  $k \rightarrow \infty$ , ответственных за расходимость ряда в точке фазового равновесия. Этот пример показывает, что по значениям нескольких первых коэффициентов нельзя определить точку расходимости ряда; рассчитать же старшие коэффициенты невозможно, так как они представляют собой суммы невероятно большого числа интегралов.

Третье замечание относится к структуре вириальных коэффициентов. Все интегралы, входящие в  $k$ -й коэффициент, берутся по координатам  $k$  частиц. Как видно из приведенного выше примера, чтобы рассчитать фактор сжимаемости с очень высокой точностью, достаточно определить десяток (в худшем случае, возможно, сотню) первых коэффициентов, т.е. учесть взаимодействие десятка (сотни) частиц между собой, причем только тех частиц, которые находятся друг от друга на небольших расстояниях (вириальные коэффициенты устроены таким образом, что с увеличением расстояния между частицами подынтегральные выражения очень быстро стремятся к нулю). А это означает, что для расчета локальных термодинамических параметров  $\alpha$  в системе, состоящей примерно из  $10^{23}$  частиц, достаточно учесть взаимодействие всего нескольких десятков (или сотен) частиц; остальные частицы системы на значения локальных параметров не влияют. Этот результат широко эксплуатируется в методах численного эксперимента (молекулярной динамике и методе Монте-Карло) [15, 16], в которых рассмотрение всего макроскопического тела заменяется рассмотрением микросистемы, состоящей из небольшого числа частиц. И, как показывает громадный опыт, накопленный в ходе таких расчетов, исследуя поведение малых подсистем, удастся определить термодинамические параметры вещества с погрешностью не более 1–2 %. Этого достаточно, чтобы в рамках двухфазного подхода рассчитать кривые фазовых равновесий, но совершенно недостаточно для реализации однофазного подхода.

Если теперь попытаться кратко подвести итоги, то следует признать, что ни численный эксперимент, ни вириальные разложения не пригодны для расчета положения кривых фазового равновесия однофазным методом, а других методов в теории Гиббса не существует.

## 2.5. Фундаментальная система уравнений теории жидкостей

Итак, в рамках статистической механики Гиббса реализовать однофазный подход невозможно. Остается только одно — попытаться выйти за рамки этой теории. Но как? Выход из создавшегося тупика фактически уже был указан выше — нужно перейти от глобального описания системы к локальному.

Распределение Гиббса является глобальным в том смысле, что оно описывает поведение сразу всей макроскопической системы, состоящей из  $N \approx 10^{23}$  частиц. В то же время, как только мы попытались рассчитать давле-

ние с помощью распределения Гиббса, сразу выяснилось, что для этого достаточно знать координаты всего сотни-другой частиц, расположенных в ближайшей окрестности той точки, в которой давление вычисляется (в статистической механике эту область принято называть корреляционной сферой). Полученный результат является весьма общим: чтобы определить значение *любого* термодинамического параметра равновесной системы в данной точке, достаточно знать распределение плотности частиц внутри корреляционной сферы, проведенной вокруг этой точки; все, что находится вне ее, на значения параметров не влияет. Подход, основанный на изучении распределения плотности вещества внутри корреляционной сферы, будем называть локальным.

В настоящее время локальный подход развивается под скромным названием "теория жидкостей", хотя эта теория с равным успехом может быть использована и для описания кристаллов (см., например, [19]). Однако в отечественной литературе по статистической механике (см., например, [20–22]) о локальном подходе почти не упоминается. Учитывая это, я счел необходимым ввести в обзор раздел, посвященный локальной теории, несмотря на то, что эта проблема, вообще говоря, выходит за рамки темы настоящего обзора (хотя она и тесно связана с ней).

**Термодинамические параметры и распределение Гиббса.** Рассмотрим более подробно формулу (18), устанавливающую связь между давлением и распределением Гиббса. Так как значение последнего не меняется при изменении нумерации частиц, то формула (18) фактически сводится к сумме  $N(N-1)/2 \approx N^2/2$  одинаковых интегралов. Определяя двухчастичную функцию распределения с помощью соотношения

$$G^{(2)} = \frac{1}{V^{N-2}} \int_V G(r_1, \dots, r_N) d^3r_3 \dots d^3r_N, \quad (24)$$

запишем (18) в виде

$$P(\rho, \Theta) = \rho\Theta - \frac{1}{6}\rho^2 \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} G^{(2)}(r) 4\pi r^2 dr \quad (25)$$

(здесь мы учли, что благодаря пространственной однородности системы двухчастичная функция распределения  $G^{(2)}$  зависит только от разности координат  $r_{ij} = |r_i - r_j| = r$ ). Аналогичным образом внутреннюю энергию всей системы [9, 23]

$$E(\rho, \Theta) = \frac{3}{2}N\Theta + \frac{1}{2} \int_V \sum_{ij} \Phi_{ij} G(r_1, \dots, r_N) d^3r_1 \dots d^3r_N \quad (26)$$

с помощью формулы (24) можно представить в виде

$$e(\rho, \Theta) \equiv \frac{E}{N} = \frac{3}{2}\Theta + \frac{1}{2}\rho \int_0^\infty \Phi(r) G^{(2)}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (27)$$

В свою очередь, зная  $P(\rho, \Theta)$  и  $e(\rho, \Theta)$ , можно с помощью термодинамических тождеств рассчитать все остальные параметры вещества. Поэтому двухчастичная функция распределения  $G^{(2)}$  полностью определяет состояние вещества. В этом отношении она ничем не отличается от распределения Гиббса  $G$ . Но в то же время  $G^{(2)}$  является функцией всего одной переменной  $r$ , тогда как  $G$  зависит от координат  $N \approx \infty$  частиц.

Заметим теперь, что потенциал взаимодействия частиц  $\Phi(r)$  в (25) и (27) обычно убывает с расстоянием по закону  $r^{-6}$ , т.е. очень быстро. Поэтому основной вклад в локальные термодинамические параметры дают малые расстояния  $r < R_c$ , где  $R_c \approx 5\sigma \approx 10 \text{ \AA}$  — радиус корреляционной сферы; при  $r > R_c$  подынтегральные выражения в (25) и (27) равны нулю. Отсюда следует, что частицы, лежащие за пределами корреляционной сферы, не влияют на значения параметров вещества.

**Фундаментальная система уравнений (ФСУ).** Таким образом, проблема расчета термодинамических параметров сводится к определению двухчастичной функции распределения  $G^{(2)}(r)$ . Но как ее найти? Для этой цели Морита и Хироике [3] воспользовались формулой (24), определяющей  $G^{(2)}$  через интеграл от распределения Гиббса  $G$ , и аналогичной формулой для одночастичной функции распределения  $G^{(1)}$ . Разложив  $G$  в ряд по степеням плотности  $\rho$ , они тем самым построили вириальный ряд и для функций  $G^{(i)} = \sum \rho^k G_{(i)}^{(k)}$ ,  $i = 1, 2$ . Согласно теореме Ли и Янга этот ряд должен быть равномерно сходящимся [4, 5]. Поэтому его члены можно произвольным образом перегруппировать, не нарушая сходимости самого ряда. Воспользовавшись этим, Морита и Хироике перегруппировали ряд для  $G^{(1)}$  так, что он превратился в уравнение постоянства химического потенциала

$$\mu = \Theta \ln(\rho a) = \Theta \ln \rho G^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \Theta \rho \int_V G^{(1)}(\mathbf{r}_2) G^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3 r_2 = \text{const}, \quad (28)$$

а ряд для  $G^{(2)}$  — в обобщенное уравнение ОЦ

$$h(r_{12}) = C^{(2)}(r_{12}) + \rho \int_V G^{(1)}(r_3) C^{(2)}(r_{13}) h(r_{23}) d^3 r_3. \quad (29)$$

В случае пространственно однородных сред, когда  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 G^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho_0 = N/V$ ,  $G^{(1)} = 1$ , первое уравнение вырождается в определение логарифма коэффициента активности  $\ln a$ , а второе — в обычное уравнение ОЦ

$$h(r_{12}) = G^{(2)}(r_{12}) + \rho \int_V C^{(2)}(r_{13}) h(r_{23}) d^3 r_3. \quad (29a)$$

В дальнейшем будем называть систему уравнений (28), (29) фундаментальной (сокращенно ФСУ). В ней

$$h(r) = G^{(2)}(r) - 1 = \exp \left[ -\frac{\Phi(r)}{\Theta} + \omega(r) \right] - 1 \quad (30)$$

— так называемая общая корреляционная функция,  $\omega(r)$  — термический потенциал, и

$$C^{(1)}(r) = h(r) - \omega(r) - \frac{1}{2} h(r) [\omega(r) + B^{(1)}(r)], \quad (31)$$

$$C^{(2)}(r) = h(r) - \omega(r) + B^{(2)}(r) \quad (32)$$

— прямые корреляционные функции первого ( $C^{(1)}$ ) и второго ( $C^{(2)}$ ) порядков, включающие в себя бридж-функционалы первого ( $B^{(1)}$ ) и второго ( $B^{(2)}$ ) порядков (последние представляют собой бесконечные ряды интегралов, под знаком которых стоят произведения общих

корреляционных функций  $h(r)$ ). Структура бридж-функционалов формально известна [24], поэтому уравнение ОЦ можно считать замкнутым. Однако непосредственно воспользоваться точными рядами для  $B^{(i)}$  невозможно, так как число интегралов в них слишком велико и каждый из них сам по себе слишком сложен. Поэтому на практике бридж-функционалы обычно аппроксимируют каким-нибудь более простым выражением. На этом основании иногда говорят, что локальный подход ОЦ приближенный, тогда как подход, основанный на распределении Гиббса, является строгим. Это утверждение — плод недоразумения.

**ФСУ и распределение Гиббса.** Как я уже писал, ФСУ впервые была получена путем свертки вириального ряда. Если теперь ее снова разложить в ряд, то мы, конечно, вернемся к тому же выражению, из которого она была получена, т.е. к распределению Гиббса. Поэтому будучи взяты в своем наиболее общем виде, распределение Гиббса и ФСУ полностью эквивалентны друг другу. Но в конкретных расчетах нам никогда не приходится иметь дело с *точными* выражениями: вириальные ряды, которые следуют из распределения Гиббса, мы обрываем на третьем-пятом члене, потому что рассчитать следующие члены ряда не в состоянии; в уравнении ОЦ мы заменяем точные значения бридж-функционалов приближенными. И то, и другое является *приближением*, точность которого мы, строго говоря, априори оценить не можем<sup>3</sup>.

В этом отношении оба подхода мало чем отличаются друг от друга. Но между ними имеется и важное различие. Расширить область применимости вириальных рядов, заменив в них точные значения старших членов приближенными, невозможно, поскольку, как выглядят эти члены, нам неизвестно. В отличие от этого вид бридж-функционалов сейчас достаточно хорошо известен из данных численного эксперимента и аппроксимировать его аналитическим выражением, в принципе, не представляет особого труда (другое дело, что практически найти хорошую аппроксимацию, работающую в широкой области параметров, дело далеко не простое). В результате сейчас уже найден ряд аппроксимаций, обеспечивающих погрешность расчетов порядка нескольких процентов, причем на всей фазовой плоскости, включая и область жидкого состояния *СВТЕН* (см. рис. 2) [25–38]. Это показывает, что локальный подход, основанный на уравнении ОЦ, более гибкий и более приспособлен для конкретных расчетов, чем глобальный подход Гиббса. Впрочем, этого и следовало ожидать, так как для превращения уравнения ОЦ в замкнутое интегральное уравнение необходима аппроксимация одного только бридж-функционала, зависящего всего от одной переменной.

**ФСУ и условие механической устойчивости.** Чтобы показать, что из ФСУ действительно следуют те же точные

<sup>3</sup> Впрочем, это утверждение не совсем точно. В случае вириальных разложений мы формально можем вычислить следующий член ряда и тем самым оценить точность полученного выражения. Однако практически реализовать эту возможность не удастся — вычислять старшие члены ряда мы не умеем. Но в случае аппроксимации бридж-функционалов всегда имеется возможность оценить точность полученных результатов путем их проверки на термодинамическую согласованность. Этот способ значительно эффективнее, чем вычисление старших членов вириального ряда.



результаты, что и из распределения Гиббса, рассмотрим проблему механической устойчивости равновесной системы. С этой целью применим к уравнению ОЦ (29) преобразование Фурье

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(k) &= \int_{V_k} \psi(r) \exp(-ikr) d^3r = 4\pi \int_0^\infty \psi(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr, \\ \psi(r) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{V_k} \hat{\psi}(k) \exp(ikr) d^3k = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \hat{\psi}(k) \frac{\sin kr}{kr} k^2 dk,\end{aligned}\quad (33)$$

где под  $\psi$  надо подразумевать как  $C(r)$ , так и  $h(r)$ . В результате получим

$$1 + \rho \hat{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho \hat{C}(k)}, \quad \hat{C}(k) = \frac{\hat{h}(k)}{1 + \rho \hat{h}(k)}. \quad (34)$$

Отсюда следует, что точки  $1 + \rho \hat{h}(k) = 0$  являются особыми. Они делят всю  $\mathbf{k}$ -плоскость, на которой определено уравнение ОЦ, на две полуплоскости, никак не связанные друг с другом. Так как нас интересует лишь та часть фазовой диаграммы, в которой все функции, входящие в уравнение ОЦ, являются регулярными, мы, очевидно, должны ограничиться рассмотрением или полуплоскости  $\rho \hat{h}(k) > -1$ , или, наоборот, полуплоскости  $\rho \hat{h}(k) < -1$ . Но, как легко показать, только верхняя полуплоскость включает в себя точки, соответствующие состоянию разреженного газа. Поэтому следует выбрать в качестве физической верхнюю полуплоскость. Заметим теперь, что изотермическая сжимаемость  $\kappa_\theta$  по определению равна [23]

$$\kappa_\theta = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_\theta = \frac{1}{\rho \Theta} [1 + \rho \hat{h}(0)]. \quad (35)$$

Поэтому на верхней полуплоскости  $\kappa_\theta > 0$  и, значит,  $1/\kappa_\theta = \rho(\partial P/\partial \rho)_\theta$  также всегда положительно (поскольку  $\rho = N/V$  и, следовательно,  $d\rho = -(N/V^2)dV$ , то это неравенство сводится к  $(\partial P/\partial V)_\theta < 0$ ; см. (2)).

**ФСУ и структура вещества.** Переход от глобального описания системы к локальному не только позволяет получать известные результаты, но и вносит нечто новое в наше понимание физической картины явления. Многие примеры этого даны ниже; здесь же я хотел бы остановиться только на определении понятия "структура вещества".

Очевидно, что одна фаза вещества отличается от другой фазы того же вещества только своей структурой. Поэтому понятие "структура" должно быть фундаментальным для теории фазовых переходов. Однако если мы обратимся к теории Гиббса, то с удивлением обнаружим, что такого понятия в ней вообще не существует. Это, конечно, не означает, что распределение Гиббса де-факто не описывает структуру; безусловно, описывает, в чем можно убедиться, скажем, рассчитав это распределение методом Монте-Карло и потом обработав полученные с его помощью цифры соответствующим образом. Но каким? Каких-либо указаний на этот счет теория Гиббса не содержит. Однако свято место пусто не бывает, и в литературе появилось множество рецептов обработки данных численного эксперимента. В одних работах

структура отождествляется с мгновенным набором координат всех частиц [39], в других она описывается многогранниками Вороного и Делоне [40], в третьих вводится представление о сетке водородных связей, пронизывающей весь объем жидкости [41] и т.д. Широкое распространение получила так называемая перколяционная теория фазовых переходов, в которой предполагается, что фазовый переход связан с образованием в точке фазового перехода макроскопически протяженной сетки связей. Сами по себе некоторые из этих определений внутренне непротиворечивы, и ими можно пользоваться. Другое дело, насколько далеко они продвигают нас в понимании природы явления и насколько они плодотворны.

Посмотрим теперь, что можно сказать о структуре вещества на основе локального подхода. В общем случае локальный подход приводит к системе двух уравнений (ФСУ) для определения двух неизвестных функций: одночастичной функции распределения  $G^{(1)}(\mathbf{r})$  и двухчастичной функции распределения  $G^{(2)}(r_{12})$ . Первая из них описывает усредненное распределение плотности вещества  $\rho(r) = \rho_0 G^{(1)}(\mathbf{r})$  в лабораторной системе координат, жестко связанной с центром тяжести всей макроскопической системы. Поскольку при этом вектор  $\mathbf{r}$  в  $G^{(1)}$  может принимать любое значение внутри объема системы  $V$ , сама эта функция описывает структуру вещества в макроскопическом масштабе. В случае газообразной и жидкой фаз эта структура в каждой точке макросистемы одинакова и, следовательно,  $G^{(1)}(\mathbf{r}) = \text{const}$ <sup>4</sup>; в кристаллах же  $G^{(1)}(\mathbf{r})$  является периодической функцией  $\mathbf{r}$ .

В отличие от этого двухчастичная функция распределения  $G^{(2)}(r_{12})$  характеризует усредненное распределение плотности вещества в подвижной системе координат, жестко связанной, скажем, с центром тяжести частицы 1. Будем измерять в этой системе координат частоту появления на расстоянии  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  от центра частицы 1 других частиц. Усреднив (по времени или по ансамблю, что неважно, так как благодаря эргодической гипотезе оба эти способа усреднения эквивалентны) полученные данные, найдем двухчастичную функцию распределения  $G^{(2)}(r_{12})$ , значение которой в случае пространственно однородных систем от координаты первой частицы  $r_1$  не зависит. Очевидно, что определенная таким образом двухчастичная функция  $G^{(2)}(r_{12})$  описывает структуру вещества только внутри корреляционной сферы; вне ее согласно условию ослабления корреляций [23]

$$\omega \rightarrow 0, \quad h \rightarrow 0, \quad G^{(2)} \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad r_{12} \rightarrow \infty, \quad (36)$$

а плотность вещества  $\rho(r) = \rho_0 G^{(2)}(r_{12}) \rightarrow \rho_0 = \text{const}$ . Отсутствие корреляций в положении частиц, находящихся друг от друга на большом расстоянии, указывает на то, что никакие сплошные сетки водородных связей и никакая перколяция, охватывающая сразу всю макроскопическую систему, на микроуровне невозможны. Впрочем, это утверждение не совсем точно. Конечно, на мгновенной фотографии, которую мы получаем в методах численного эксперимента, всегда можно обнаружить сетку сплошных связей между всеми частицами. Но эта

<sup>4</sup> Не надо забывать, что при переходе от газовой фазы к жидкой эта константа меняется скачком. Так как физический смысл имеет не сама функция  $G^{(1)}$ , а произведение  $\rho = \rho_0 G^{(1)}$ , то иногда полагают  $G^{(1)} \equiv 1$  и считают, что скачком меняется константа  $\rho_0$ , что, впрочем, одно и то же.

сетка случайным образом изменяется от одной фотографии к другой; *структура же вещества, как и любой другой параметр равновесной системы, не может зависеть от времени*. Поэтому она может быть найдена только путем усреднения всех мгновенных (случайных) фотографий. Последнее принципиально, так как любые физические методы измерения структуры реагируют *только* на усредненные значения координат частиц.

Итак, при локальном подходе состояние вещества описывается двумя структурами: макроскопической (функция  $G^{(1)}(\mathbf{r})$ ) и микроскопической (функция  $G^{(2)}(r_{12})$ ). Так как ФСУ включает в себя одновременно обе функции распределения и так как исключить из нее хотя бы одну из них невозможно, то тем самым она устанавливает взаимно однозначное соответствие между макро- и микроструктурами. Но, к сожалению, о такой связи часто забывают. Так, например, в теории газов и жидкостей, для которых  $G^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv 1$ , все сводится к определению микроструктуры (т.е. к определению функции  $G^{(2)}(r_{12})$ ). В теории же кристаллов, наоборот, обычно постулируются параметры кристаллической решетки (что эквивалентно заданию функции  $G^{(1)}(\mathbf{r})$ ), а на микроструктуру зачастую вообще не обращают внимания. Это, конечно, не означает, что в теории твердого тела при решении определенного круга задач не учитывается взаимодействие между частицами; оно учитывается, но не на языке функций распределения. В конечном счете это приводит к возникновению идеологического барьера между теорией жидкостей, с одной стороны, и теорией кристаллов, с другой, что недопустимо, поскольку во многих случаях природа протекающих в них процессов одна и та же. Так, например, если подходить к критическим явлениям с позиций теории жидкостей и, независимо, с позиций теории твердого тела, то кажется необъяснимым, почему в жидкостях и в кристаллах критические индексы имеют одно и то же значение. Если же вспомнить, что согласно представлениям статистической механики в любых телах (в том числе и в кристаллах) должна существовать корреляционная сфера и что в критической точке ее радиус обращается в бесконечность, то уже не приходится удивляться, что одна и та же причина (обращение радиуса корреляции в бесконечность) приводит к одним и тем же следствиям — идентичности критических индексов.

Отсутствие четких представлений о двух структурах приводит к путанице и в теории фазовых переходов первого рода. Поскольку с газами и жидкостями обычно связывают только представление о микроструктуре, а с кристаллами — только о макроструктуре, то фазовый переход газ (жидкость) — кристалл зачастую трактуют как превращение микроструктуры в макроструктуру и наоборот. А если в кристаллах макроструктура имеет макроскопическую протяженность, то почему бы, скажем, и в жидкостях не возникать бесконечно протяженным сеткам водородных связей (или столь же протяженным перколяциям)? На самом деле при фазовых переходах первого рода макроструктура кристалла, описываемая периодической одночастичной функцией распределения  $G^{(1)}(\mathbf{r})$ , скачком превращается в макроструктуру жидкости с  $G^{(1)}(\mathbf{r}) = \text{const}$ , а микроструктура кристалла, описываемая двухчастичной функцией распределения  $G^{(2)}(r_{12})$  — в микроструктуру газа (жидкости), которая также описывается двухчастичной функцией.

И, наконец, последнее. Двухчастичную функцию распределения иногда отождествляют с радиальной функцией, зависящей только от расстояния  $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  между частицами. Это верно лишь для благородных газов, частицы которых обладают сферической симметрией; в общем случае двухчастичная функция зависит не только от расстояния  $r_{12}$  между частицами, но и от взаимной ориентации частиц, которая задается пятью угловыми координатами. В результате микроструктура веществ, состоящих из асимметричных молекул, будет описываться двухчастичной функцией распределения, зависящей от шести переменных: расстояния  $r$  и пяти угловых координат. Возникает проблема, как сделать такую структуру наглядной. Но это, как говорится, уже другой вопрос.

**Обсуждение.** Итак, в статистической механике имеется два подхода: глобальный, опирающийся на распределение Гиббса, и локальный, базирующийся на ФСУ. С точки зрения строгости и общности эти подходы эквивалентны. Однако последнее никоим образом не означает, что они тождественны: то, что не удается сформулировать или обосновать в рамках теории Гиббса (например, понятие о структуре вещества), можно обосновать в рамках локального подхода, то, что не удается рассчитать в рамках теории Гиббса (например, параметры плотных газов и жидкостей), можно рассчитать с помощью ФСУ и т.д. Ниже мы продемонстрируем эти (и другие) преимущества локального подхода на конкретных примерах.

## 2.6. Фазовые переходы и фундаментальная система уравнений

Вернемся теперь к проблеме фазовых переходов и посмотрим, можно ли с помощью ФСУ продвинуться дальше в этом направлении.

**Двухфазный подход.** Рассмотрим систему, состоящую из газообразной ( $A$ ) и жидкой ( $B$ ) фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Поместим начало координат на границе фаз и направим ось  $z$  перпендикулярно границе раздела. В этом случае одночастичная функция распределения  $G^{(1)}$  будет функцией только координаты  $z$ , причем такой функцией, которая при  $z = +\infty$  определяет плотность газообразной фазы  $\rho_A = \rho_0 G^{(1)}(+\infty)$ , а при  $z = -\infty$  — плотность жидкости  $\rho_B = \rho_0 G^{(1)}(-\infty)$ . Так как вдали от границы раздела каждая из фаз пространственно однородна, уравнение (28) постоянства химического потенциала принимает вид

$$\ln \rho_A - \rho_A \int_V C_A^{(1)}(r) d^3r = \ln \rho_B - \rho_B \int_V C_B^{(1)}(r) d^3r, \quad (37)$$

а уравнение (29) для двухчастичной функции распределения распадается на два — для фазы  $A$  и для фазы  $B$ :

$$h_A(r_{12}) = C_A^{(2)}(r_{12}) + \rho_A \int_V C_A^{(2)}(r_{13}) h_A(r_{23}) d^3r_3, \quad (38)$$

$$h_B(r_{12}) = C_B^{(2)}(r_{12}) + \rho_B \int_V C_B^{(2)}(r_{13}) h_B(r_{23}) d^3r_3. \quad (39)$$

В строгой теории уравнение (38) при заданном  $\rho_A$  (и заданных температуре  $\Theta$  и потенциале взаимодействия  $\Phi(r)$ ) однозначно определяет значение  $h_A$  и тем самым

значение  $C_A^{(1)}$  в (37), а  $\rho_B$  в (39) — значение  $h_B$  и  $C_B^{(1)}$  в (37). В результате (37) сводится к уравнению

$$\mu_A(\rho_A, \Theta) = \mu_B(\rho_B, \Theta) \quad (40)$$

(см. (1)). Одновременно должно выполняться условие постоянства давлений

$$P_A(\rho_A, \Theta) = P_B(\rho_B, \Theta), \quad (41)$$

где давления рассчитываются по формулам (25):

$$P_A(\rho_A, \Theta) = \rho_A \Theta - \frac{1}{6} \rho^2 \times \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} G_A^{(2)}(r; \rho_A, \Theta) 4\pi r^2 dr, \quad (42)$$

$$P_B(\rho_B, \Theta) = \rho_B \Theta - \frac{1}{6} \rho_B^2 \times \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} G_B^{(2)}(r; \rho_B, \Theta) 4\pi r^2 dr. \quad (43)$$

Очевидно, что два уравнения (40) и (41) однозначно определяют значения двух плотностей  $\rho_A$  и  $\rho_B$ . Таким образом, из ФСУ следуют те же условия двухфазного равновесия, что и из термодинамики (см. (1)). Если одна из фаз имеет кристаллическую структуру, условия равновесия (41), (42) остаются теми же, но  $G^{(1)}$  при  $z = \infty$  будет уже не константой, а функцией координаты  $\mathbf{r}$ .

Результаты расчетов по формулам (37)–(43) для потенциала Леннарда–Джонса (ЛД)

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (44)$$

приведены на рис. 3. Видно, что данные численного эксперимента и результаты расчетов методом интегральных уравнений прекрасно совпадают друг с другом — по крайней мере, для кривой конденсации пара при  $\Theta/\epsilon \leq 1,15$  (левая ветвь кривой на рис. 3); для кривой

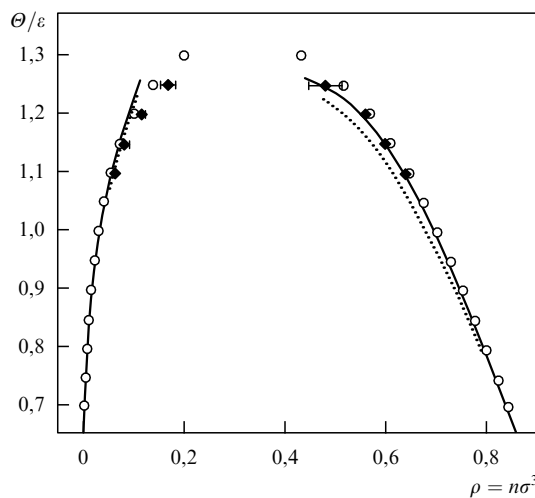


Рис. 3. Кривые конденсации и испарения ЛД-жидкости. Численный эксперимент: ○ — данные [42], ◆ — данные [43]. Интегральные уравнения: — — данные [33], ... — данные [32].

испарения жидкости (правая ветвь на том же рисунке) совпадение чуть хуже, но все равно погрешность не превосходит нескольких процентов. При  $\Theta/\epsilon > 1,15$  совпадение ухудшается, что связано с приближением к критической точке, где данные как численного эксперимента, так и полученные с помощью интегральных уравнений становятся менее надежными. Но все равно и здесь качественное согласие сохраняется.

**Однофазный подход (вириальные разложения).** Посмотрим теперь, что происходит внутри интервала плотностей  $\rho_A < \rho < \rho_B$ . Положим  $\rho = \rho_A + \delta\rho$  и разложим  $P(\rho, \Theta)$  и  $\mu(\rho, \Theta)$  в (40) и (41) в ряд по  $\delta\rho$ . В результате получим

$$\left( \frac{\partial P(\rho_A, \Theta)}{\partial \rho} \right)_\Theta = 0, \quad \left( \frac{\partial \mu(\rho_A, \Theta)}{\partial \rho} \right)_\Theta = 0. \quad (45)$$

Это означает, что внутри интервала  $\rho_A < \rho < \rho_B$  величины  $P$  и  $\mu$  от плотности  $\rho$  не зависят. Но это, очевидно, противоречит исходному уравнению ОЦ, в которое  $\rho$  входит как буквенный параметр. Единственный выход из этого противоречия — предположить, что в интервале  $\rho_A < \rho < \rho_B$  уравнение ОЦ не имеет решений. Такое предположение находится в полном согласии с теми выводами, которые были сделаны на основе распределения Гиббса (см. выше). В исчезновении решения уравнения ОЦ нет ничего удивительного, так как из теории интегральных уравнений хорошо известно, что собственные значения интегральных уравнений (каковым в данном случае является плотность  $\rho$ ) могут иметь разрывы, внутри которых эти уравнения решений не имеют (см. любой учебник по теории интегральных уравнений).

Таким образом, точки  $\rho_A$  и  $\rho_B$  являются точками исчезновения решения уравнения ОЦ. В них вириальный ряд должен расходиться. В случае распределения Гиббса обнаружить эти точки нам не удалось, так как в рамках этой теории невозможно рассчитать старшие коэффициенты ряда, ответственные за возникновение особенности. В случае же ФСУ методом интегральных уравнений можно рассчитать приближенные значения вириальных коэффициентов [44]. Воспроизведем предложенный в работе [44] ход рассуждений, чтобы проиллюстрировать метод решения подобного рода задач.

Во-первых, необходимо аппроксимировать бридж-функционал (в [44] для этого использовано обобщенное замыкание Мартынова–Саркисова (MS)  $B^{(2)} = -a(\rho, \Theta)\omega^2(r)$  [28]; возможны, конечно, и другие аппроксимации). Следующий шаг — разложение в ряд по степеням плотности  $\rho$  как самого уравнения ОЦ

$$h^{[k]}(r_{12}; 0, \Theta) = C^{[k]}(r; 0, \Theta) + \sum_{i=0}^{k-1} \int_V C^{[i]}(r_{13}; 0, \Theta) \times h^{[k-1-i]}(r_{23}; 0, \Theta) d^3r, \quad k = 0, 1, \dots, \infty, \quad (46)$$

так и константы  $a(\rho, \Theta) = \sum_{k=0}^\infty \rho^k a^{[k]}(\Theta)$ , что дает

$$C^{[k]} = h^{[k]}(r; 0, \Theta) - \omega^{[k]}(r; 0, \Theta) - \sum_{i=0}^k a^{[i]}(0, \Theta) \{ \omega^2(r; 0, \Theta) \}^{[k-i]} \quad (47)$$

(здесь оператор  $[k]$  задан (17)). Начиная с  $k = 1$  эти уравнения линейны по  $C^{[k]}$  и  $h^{[k]}$  и их последовательное

решение не представляет особой проблемы. Для определения констант  $a^{[k]}(\Theta)$  в [44] использованы условия термодинамической согласованности решения. Последние могут быть получены из очевидного условия, согласно которому значения вириальных коэффициентов  $B_k$ , найденные путем подстановки  $h^{[k]}$  в формулу для давления (25), должны совпадать со значениями тех же коэффициентов, рассчитанных с помощью выражения для изотермической сжимаемости [23]

$$\frac{1}{\kappa_\Theta} = \rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_\Theta = \rho \Theta \left( 1 - \rho \int_0^\infty C^2(r) 4\pi r^2 dr \right). \quad (48)$$

На основе приведенных выше соотношений в [44] для потенциала ЛД рассчитаны несколько десятков вириальных коэффициентов  $B_k(\Theta)$ . Сопоставление первых четырех из них со значениями тех же коэффициентов, найденных методом групповых разложений, показало, что теория, основанная на ФСУ, обеспечивает удовлетворительную точность (рис. 4). Для старших коэффициентов подобное сопоставление невозможно, так как в рамках теории Гиббса их рассчитать не удастся. К сожалению, найденных коэффициентов оказалось недостаточно для того, чтобы надежно установить положение точек расходимости вириального ряда  $\rho(\Theta)$ . Как известно, последние могут быть определены с помощью признаков Коши и Даламбера:

$$\rho(\Theta) = \lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{B_k(\Theta)}, \quad \rho(\Theta) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{B_k(\Theta)}{B_{k+1}(\Theta)}. \quad (49)$$

Но подстановка в эти выражения найденных значений  $B_k(\Theta)$  всегда приводила к тому, что величина  $\rho(\Theta)$ , рассчитанная по одному признаку, отличалась от  $\rho(\Theta)$ , рассчитанной по другому признаку. Поэтому в [44] был использован метод экстраполяции, смысл которого ясен из рис. 5. В результате по экстраполированным данным удалось определить вид кривой  $\rho(\Theta)$  (рис. 6). Оказалось, что она пролегает достаточно близко к кривой конденсации пара, рассчитанной двухфазным методом. Тот факт, что она лежит несколько правее этой кривой, объяс-

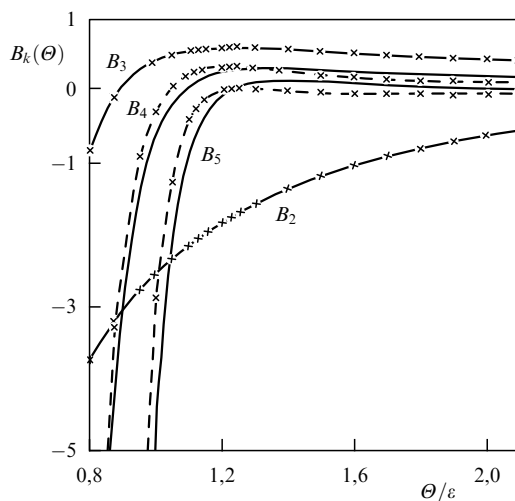


Рис. 4. Температурная зависимость первых четырех вириальных коэффициентов  $B_k(\Theta)$  для потенциала ЛД: — — результаты, полученные методом групповых разложений [45], - - - — результаты, полученные с помощью ФСУ [44].

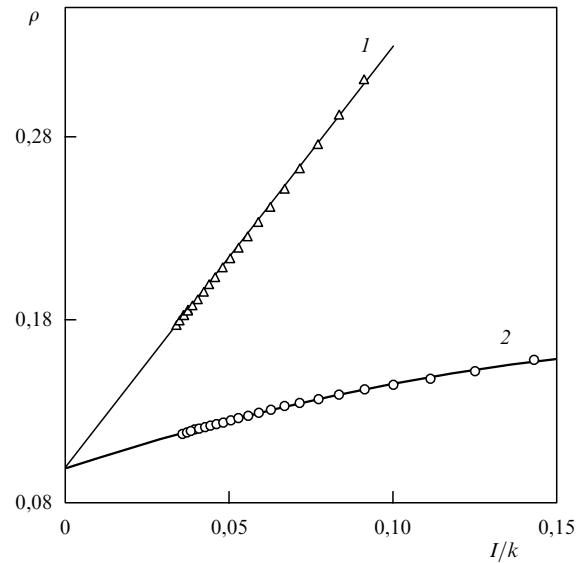


Рис. 5. Экстраполяция вириальных коэффициентов  $B_k(\Theta)$  к пределу  $1/k \rightarrow 0$ : 1 — признак Коши, 2 — признак Даламбера [44].

няется тем, что мы в данном случае имеем дело не с точным решением, а с приближенным. Интересно также, что с приближением к критической точке кривая расходимости ряда  $\rho(\Theta)$  становится более пологой, что находится в полном согласии с предсказаниями теории критических явлений.

**Общее решение уравнения Орнштейна–Цернике.** Очевидно, что правее кривой расходимости вириального ряда решение уравнения ОЦ не существует. Однако при численном решении уравнения ОЦ, причем с тем же самым замыканием, но без разложения в ряды, обнаружить исчезновение решения не удастся — оно всегда распространяется на область двухфазного состояния, где согласно приведенным выше соображениям существовать не может. Это объясняется тем, что особенность, возникающая на кривой фазового равновесия, является очень слабой и обнаружить ее при численном решении, не зная заранее, в чем она заключается, очень трудно. Здесь

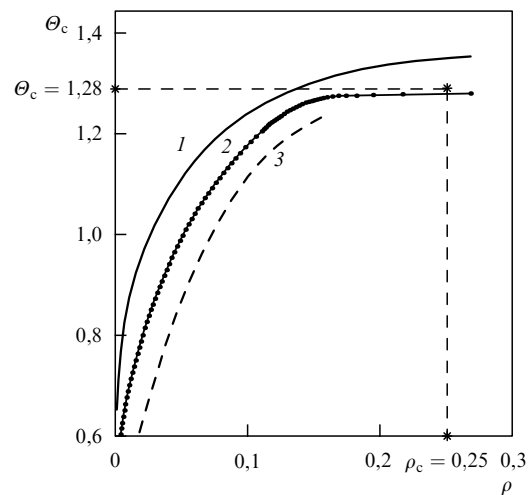


Рис. 6. Кривые конденсации пара, рассчитанные методами численного эксперимента (кривая 1 [46]) и по расходимости вириального ряда (кривая 2 [44]) и спинодаль (кривая 3 [46]).

может помочь только аналитическое исследование проблемы, которое мы начнем с получения общего решения уравнения ОЦ [47] (здесь мы кратко изложим содержание работы [47]).

Из (33) следует, что, поскольку  $\hat{h}(k) \sin(kr)k$  — четная функция  $k$  (см. (33)), то

$$\begin{aligned} rh(r) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \hat{h}(k) \sin(kr)k dk = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{h}(k) \sin(kr)k dk. \end{aligned} \quad (50)$$

Так как  $\sin(kr) \equiv -i[\exp(ikr) - \cos(kr)k]$ , где  $\cos(kr)k$  — нечетная функция, то формулу (50) с помощью (34) можно записать в виде

$$\begin{aligned} rh(r) &= \frac{1}{2i} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{h}(k) \exp(ikr)k dk = \\ &= \frac{1}{2i} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{C}(k)}{1 - \rho \hat{C}(k)} \exp(ikr)k dk. \end{aligned} \quad (51)$$

Интеграл, стоящий в правой части (51), может быть взят с помощью теории вычетов. Для этого надо перейти от действительных значений  $k$  к комплексным  $k = k' + ik''$  и замкнуть в комплексной плоскости действительную ось  $k'$ , по которой берется интеграл в (51), дугой бесконечного радиуса. После этого надо найти положение полюсов в верхней части комплексной плоскости, ограниченной сверху этой дугой, а снизу — действительной осью  $k'$ . Пусть координаты полюсов подынтегральной функции в (51) задаются значениями  $k_j = iz_j$ , где  $z_j = \alpha_j + i\beta_j$ . Тогда, очевидно, полюса подынтегральной функции в (51) будут определяться нулями знаменателя, т.е. уравнением  $1 = \rho \hat{C}(k_j)$  или, учитывая (33),

$$1 = 4\pi\rho \int_0^{+\infty} C(r) \frac{\sin iz_j r}{iz_j r} r^2 dr$$

или

$$1 = 4\pi\rho \int_0^{+\infty} C(r) \frac{\text{sh} z_j r}{z_j r} r^2 dr \quad (52)$$

(впервые оно было получено в [48]). Так как подынтегральное выражение в (51) имеет вид дроби  $\xi(k)/\psi(k)$ , где  $\xi = k\hat{C}(k) \exp(ikr)$ ,  $\psi = 1 - \rho\hat{C}(k)$ , то по теореме о вычетах

$$rh(r) = \frac{1}{2\pi} \sum_j R_j. \quad (53)$$

Вычет

$$R_j = \frac{\xi(k_j)}{\psi'(k_j)} = -\frac{k_j \hat{C}(k_j) \exp(ik_j r)}{\rho \hat{C}'(k_j)} = -\frac{iz_j \exp(-z_j r)}{\rho^2 \hat{C}'(iz_j)} \quad (54)$$

(здесь мы учли, что  $\hat{C}(k_j) = 1/\rho$ ). Окончательно находим, что

$$h(r) = - \sum_j \frac{iz_j}{2\pi\rho^2 \hat{C}'(iz_j)} \frac{\exp(-z_j r)}{r} = \sum_j A_j \frac{\exp(-z_j r)}{r}. \quad (55)$$

Так как по определению фурье-образ прямой корреляционной функции (см. (33))

$$\hat{C}(k) = 4\pi \int_0^{+\infty} C(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr, \quad (56)$$

то ее производная по  $k$

$$\hat{C}'(k) = 4\pi \int_0^{+\infty} C(r) \left( \frac{\cos kr}{k} - \frac{\sin kr}{k^2 r} \right) r^2 dr. \quad (57)$$

Положив здесь  $k = iz_j$ , получим искомое выражение для амплитуд [47]

$$\begin{aligned} A_j &= -\frac{iz_j}{2\pi\rho^2 \hat{C}'(iz_j)} = \\ &= \frac{z_j^2}{2(2\pi\rho)^2 \int_0^{+\infty} C(r) [\text{ch}(z_j r) - \text{sh}(z_j r)/z_j r] r^2 dr}. \end{aligned} \quad (58)$$

Если  $z_j$  — действительное число, то эта формула никаких исправлений не требует; если же  $z_j$  — комплексное, то в (55) и (58) надо положить  $A_j = A'_j + iA''_j$  и разделить во всех выражениях действительную и мнимую части. В конечном счете это приводит к достаточно громоздким формулам, которые мы здесь не рассматриваем, так как основную идею можно понять и с помощью уже полученных выражений — переход от действительных корней трансцендентного уравнения (52) к комплексным ничего, в сущности, в этом отношении не меняет.

**Исчезновение решений уравнения Орнштейна–Цернике.** Трансцендентное алгебраическое уравнение (52), как и всякое трансцендентное уравнение, имеет бесконечное количество корней  $z_j = \alpha_j + i\beta_j$ ,  $j = 1, 2, 3, \dots$  Об их поведении нам сейчас известно очень мало. В сущности, их исследованию была посвящена только одна работа [48], в которой эти корни исследовались в разных приближениях для системы твердых шариков с потенциалом (22), причем без какой бы то ни было связи с проблемой фазовых переходов. И тем не менее на основе этой работы можно высказать определенную гипотезу о механизме исчезновения решения уравнения ОЦ на кривых фазовых переходах первого рода.

В таблице на с. 608 приведены значения  $\alpha_j, \beta_j$ , определенные в гиперцепном приближении (HNC), в котором принимается  $B^{(2)} = 0$ , и в приближении MS, согласно которому  $B^{(2)} = -\omega^2/2$ . В [48] расчеты проводились для разных плотностей  $\tilde{\rho} = \rho\sigma^3$ , где  $\rho = N/V$  — средняя плотность числа частиц. Хорошо видно, что при всех плотностях  $\tilde{\rho}$  основная масса коэффициентов  $\alpha_j$  лежит в довольно узком интервале

$$\Delta\alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min} \quad (59)$$

(не исключено, что при более точных расчетах окажется  $\Delta\alpha = 0$ ). Но наряду с этим при больших плотностях ( $\tilde{\rho} > 0,2$ ) появляются отдельные "беглецы" из коридора  $\Delta\alpha$ , для которых абсолютное значение  $\alpha_j^*$  начинает быстро уменьшаться с ростом плотности. По всей вероятности, таких "беглецов" бесконечно много. При этом, судя по данным таблицы, "беглецом" является каждый пятый корень

$$\alpha_j^* = \alpha_{5j}, \quad (60)$$

Корни трансцендентного уравнения в приближении HNC и MS [48]

$\tilde{\rho} = 0, 1$				$\tilde{\rho} = 0, 5$				$\tilde{\rho} = 0, 9$			
HNC		MS		HNC		MS		HNC		MS	
$\alpha_j$	$\beta_j$	$\alpha_j$	$\beta_j$	$\alpha_j$	$\beta_j$	$\alpha_j$	$\beta_j$	$\alpha_j$	$\beta_j$	$\alpha_j$	$\beta_j$
4,26	0,72	3,73	1,47	3,73	0,68	4,13	0,75	2,70	1,68	3,77	1,44
4,21	2,13	3,67	2,90	3,90	2,20	4,10	2,28	3,13	2,83	3,70	2,93
4,11	3,54	3,56	4,20	3,86	3,73	4,06	3,78	2,83	4,60	3,62	4,48
3,84	4,70	3,62	5,21	3,80	5,30	4,05	5,30	2,77	5,90	3,36	6,00
4,27	5,58			<b>1,77</b>	6,00	<b>1,70</b>	5,88	<b>0,80</b>	6,92	<b>0,70</b>	6,82
										3,81	7,83
										3,50	9,41
										3,56	10,9
										3,50	12,5
										<b>1,83</b>	12,7
										3,70	14,3

Примечание: "беглецы" отмечены жирным курсивом.

причем, что любопытно, этот результат не зависит от приближения, в котором решается уравнение ОЦ<sup>5</sup>. Более того, и абсолютные значения  $\alpha_j^*$ , и соответствующие им мнимые части  $\beta_j^*$  для "беглецов" приблизительно одинаковы, тогда как значения регулярных корней  $\alpha_j$ ,  $\beta_j$ , найденные в разных приближениях, различаются довольно существенно. При этом, насколько можно судить, для "беглецов" всегда выполняется неравенство

$$\alpha_j^* < \alpha_{j+1}^* \quad (61)$$

Общая картина распределения полюсов приведена на рис. 7.

Обратимся теперь к трансцендентному уравнению (52), которое запишем в виде

$$1 = 4\pi\rho \left[ \int_0^R C(r) \frac{\text{sh} z_j r}{z_j r} r^2 dr + \int_R^\infty C(r) \frac{\text{sh} z_j r}{z_j r} r^2 dr \right]. \quad (62)$$

Согласно (32) в этом выражении  $C = h - \omega + B^{(2)}$ . Выберем в (62) значение  $R$  столь большим, чтобы при  $r > R$  потенциал  $\Phi(r)$  можно было бы считать равным нулю (напомним, что обычно потенциал  $\Phi \approx (\sigma/r)^6$  при  $r \rightarrow \infty$  и, следовательно, уже при  $r > (2 \div 3)\sigma$  условие  $\Phi = 0$  можно считать выполненным). В этом приближении  $h = \exp \omega - 1 = \sum_{j=1}^\infty \omega^j / j!$  и

$$C = \sum_{j=2}^\infty \frac{1}{j!} \omega^j - B^{(2)}. \quad (63)$$

Предположим сначала, что  $B^{(2)} = 0$ . Удерживая в (63) только главный член с  $\omega^j$  в наименьшей степени, получим, что при  $r \rightarrow \infty$  прямая корреляционная функция

$$C \rightarrow \frac{1}{2} \omega^2 \approx \frac{1}{2} [A_1^* \exp(-\alpha_1^* r)]^2. \quad (64)$$

Во втором интеграле в (62) это выражение умножается на  $\text{sh}(\alpha_j r) / \alpha_j r \approx \exp(\alpha_j r) / 2\alpha_j r$ , где  $\alpha_j$  — регулярный корень из общей группы корней, лежащих внутри  $\Delta\alpha$  (мнимой частью, описывающей осцилляции функций распределе-

ния, мы здесь для простоты пренебрегаем). Очевидно, что второй интеграл в (62) сходится только при условии

$$2\alpha_1^* > \alpha_j; \quad (65)$$

в противном случае он разойдется и станет равным бесконечности. При этом, конечно, само трансцендентное уравнение потеряет смысл. Одновременно обратится в бесконечность и интеграл, стоящий в (58) в знаменателе, поскольку он также равен

$$\int_0^\infty = \int_0^R + \int_R^\infty$$

и

$$\int_R^\infty \approx \int_R^\infty \frac{1}{2} (A^*)^2 \exp(-2\alpha_1^* r) \exp(\alpha_j r) dr. \quad (66)$$

В результате в случае плотности, при которой

$$2\alpha_{\min}^* = \alpha_j, \quad (67)$$

амплитуда  $A_j$  обратится в нуль:

$$A_j = 0 \quad (68)$$

и соответствующий член исчезнет из общей суммы  $h(r) = \sum_j A_j \exp(-\alpha_j r) / r$ . Произойдет это очень плавно и незаметно, так как расходимость возникает на максимально больших расстояниях  $r \approx 1/2\alpha_{\min}$  и происходит

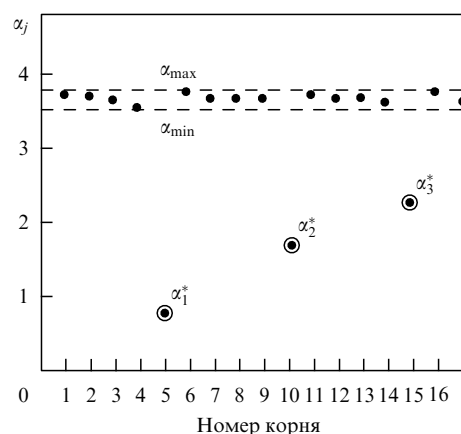


Рис. 7. Схематическое распределение корней трансцендентного уравнения (52) для системы твердых шариков при плотности  $\tilde{\rho} = 0, 9$ , рассчитанных в приближении MS [48].

<sup>5</sup> Исключением, по всей вероятности, является приближение Перкуса — Йевики, в котором "беглецы", скорее всего, вообще отсутствуют. Впрочем, это утверждение еще требует проверки.

постепенно с приближением к точке, в которой выполняется условие (67)<sup>6</sup>. Очевидно, что в регулярной группе корней вымрут сначала члены с  $\alpha_j \approx \alpha_{\max}$ , потом члены с  $\alpha_j \leq \alpha_{\max}$  и т.д., пока дело не дойдет до членов с  $\alpha_j = \alpha_{\min}$ , после чего вообще все корни регулярной группы исчезнут, в  $h(r)$  останется только один член, в котором главную роль играет сам "беглец". Но при этом окажется невозможным удовлетворить условию при  $r = 0$ , где  $h = -1$ . Поэтому плотность, при которой исчезают все регулярные корни, и есть точка исчезновения решения, т.е. точка фазового перехода.

До сих пор мы предполагали, что  $B^{(2)} = 0$ . В приближении MS, когда бридж-функционал  $B^{(2)} = -\omega^2/2$  компенсирует в разложении  $h$  квадратичный член, в разложении  $C$  по  $\omega$  главным членом, медленнее всех убывающим на бесконечности, будет член с  $\omega^3$ . В результате вместо (67) мы получим  $3\alpha_1^* = \alpha_j$ . Если бридж-функционал компенсирует в разложении  $h$  по  $\omega$  также и кубический член, то в этом равенстве вместо тройки появится четверка и т.д.

**Обсуждение.** Итак, в настоящем разделе было показано, что в локальной теории, основанной на ФСУ, можно:

а) в рамках двухфазного подхода рассчитать кривые конденсации пара и испарения жидкости  $\rho = \rho(\Theta)$  с вполне удовлетворительной точностью;

б) рассчитать старшие члены вириального ряда и показать, что в полном согласии с представлениями однофазного подхода этот ряд расходится на кривой конденсации пара;

в) анализируя асимптотическое уравнение ОЦ, установить общий критерий исчезновения решения полного уравнения ОЦ (см. (68)).

Все это позволяет наметить путь превращения однофазного подхода в реально действующий метод расчета кривых фазового равновесия. Но, что не менее важно, на этом примере мы показали, что теория, опирающаяся на ФСУ, действительно может приводить к принципиально новым результатам.

## 2.7. Метастабильные состояния

Строго говоря, сделать какие-либо заключения о неравновесных метастабильных состояниях, опираясь на выводы равновесной теории, нельзя. Единственное, о чем может идти речь, — это о некоторых особенностях перехода от термодинамически равновесного состояния к метастабильному.

**Термодинамический предел.** С макроскопической точки зрения сколько-нибудь существенного различия между равновесными и метастабильными системами нет: первые должны оставаться неизменными вечно, вторые (скажем, стекла) — сотни лет. Отличить по этому признаку первые от вторых нет никакой возможности. По сравнению с единственным характерным микроскопическим временем — временем хаотизации системы  $\tau \approx 10^{-12}$  с и вечность, и сотня лет представляются бесконечно большими величинами. В то же время статистическая механика каким-то образом отличает одно от другого, поскольку термодинамически равновесные

системы она описывает, а метастабильные нет. Возникает вопрос: благодаря чему это происходит? Каковы те ограничения, наложив которые мы тем самым автоматически исключаем метастабильные состояния из рассмотрения?

Все дело в том, что статистическая механика строится в так называемом термодинамическом пределе

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad \rho = \frac{N}{V} = \text{const}, \quad (69)$$

т.е. она по определению рассматривает только бесконечно большие тела. Переход к термодинамическому пределу в статистической механике необходим, так как только при этом ее предсказания становятся однозначными. В системах же конечного размера наряду с распределением Гиббса могут существовать и другие распределения [23], причем установить, какое из них реализуется в данном конкретном случае, невозможно, так как это зависит от той конфигурации частиц, которая случайным образом возникла в системе.

Чтобы понять, почему условие (69) играет столь важную роль в теории фазовых переходов, рассмотрим систему, в которой поддерживаются постоянными давление и температура. Вероятность нахождения такой системы в данном фазовом состоянии равна  $W \propto \exp(\Phi/\Theta)$ , где  $\Phi = N\mu$  — термодинамический потенциал системы,  $N$  — полное число частиц в ней,  $\mu$  — химический потенциал. Соответственно отношение вероятностей реализации фаз  $A$  и  $B$  в такой системе равно

$$\frac{W_A}{W_B} = \exp\left[-\frac{1}{\Theta}(\Phi_B - \Phi_A)\right] = \exp\left[-\frac{N}{\Theta}(\mu_B - \mu_A)\right]. \quad (70)$$

При любом конечном  $N$  это отношение также будет конечным и, следовательно, в принципе, система может находиться как в том, так и в другом состоянии. Но если  $N = \infty$ , ситуация меняется: при  $\mu_B > \mu_A$  отношение  $W_A/W_B \approx 0$  и, следовательно, вероятность реализации фазы  $A$  также будет равна нулю (невозможное событие), а фазы  $B$  — единице (достоверное событие). Наоборот, если  $\mu_B < \mu_A$ , то вероятность реализации фазы  $A$  будет равна единице, а фазы  $B$  — нулю. И только при  $\mu_A = \mu_B$  вероятности реализации обеих фаз  $A$  и  $B$  будут одинаковы (двухфазное состояние системы).

К такому же выводу можно прийти и другим путем. Разделим мысленно всю систему на  $N_0$  одинаковых объемов  $v_0$ , так что  $V = N_0 v_0$ . Пусть вероятность появления зародыша в  $v_0$  равна  $W_0$ . Тогда вероятность  $W = N_0 W_0$  появления хотя бы одного зародыша во всей системе (а этого достаточно для того, чтобы в ней начался фазовый переход) даже при сколь угодно малом, но конечном  $W_0$  будет равна единице благодаря тому, что  $N_0 \rightarrow \infty$  (достоверное событие). И только при  $W_0 = 0$  (состояние устойчивого термодинамического равновесия) общая вероятность  $W$  появления зародыша от  $N_0$  не зависит — она по-прежнему будет равна нулю.

Таким образом, в статистической механике, работающей с дискретной моделью вещества, переход к термодинамическому пределу делает задачу определения точек фазового перехода однозначной. В этом отношении статистическая механика существенно отличается от термодинамики, которая работает с моделью сплошной среды. В этой модели понятие "частица" может быть введено только искусственно. Обычно это делается

<sup>6</sup> Слабая расходимость вириального ряда в точках фазового перехода первого рода подчеркивалась и в работе [17], в которой на основе распределения Гиббса (а не уравнения ОЦ!) были получены точные выражения для вириальных коэффициентов решетчатого газа  $B_k(\Theta)$  при  $k \rightarrow \infty$ .

путем введения в термодинамику дополнительного постулата, согласно которому предполагается, что свободная энергия  $F$  (или какая-нибудь другая характеристическая функция системы) зависит не только от  $\rho$  и  $\Theta$ , но еще и от нескольких *макроскопических* параметров  $\xi_k$ . Пусть один из этих параметров имеет смысл полного числа частиц  $N$ . Тогда можно ввести производную  $\mu = (\partial F / \partial N)_{\rho, \Theta}$  и назвать ее химическим потенциалом. Но если мы обратимся к иерархии уравнений ББГКИ<sup>7</sup>, лежащей в основе всей статистической механики, то обнаружим, что после перехода к термодинамическому пределу она содержит только два независимых буквенных параметра —  $\rho$  и  $\Theta$ . Поэтому все остальные параметры  $\xi_k$ , в том числе и число частиц  $N$ , оказываются функциями плотности и температуры. В этом легко убедиться, если обратиться к более общему случаю реагирующих систем. В них выполняется закон действующих масс, согласно которому концентрации отдельных компонент  $N_i$  (а значит, и полное число частиц  $N = \sum_i N_i$ ) оказываются функциями  $\rho$  и  $\Theta$  [20]. Другой пример — параметр порядка, получивший широкое распространение в теории критических явлений (см. раздел 2). В случае жидкостей этот параметр отождествляется с длиной двухфазного интервала плотностей  $\Delta\rho = \rho_A(\Theta) - \rho_B(\Theta)$  (см. (7)), величина которого в статистической механике отнюдь не является произвольной — она должна быть определена или с помощью распределения Гиббса или решения ФСУ (последние, как известно, никаких  $\xi_k$  не содержат; в них входят только потенциал взаимодействия  $\Phi(r)$  и буквенные параметры  $\rho$ ,  $\Theta$ ).

Итак, в статистической механике все макроскопические параметры системы, в том числе и  $\xi_k$ , зависят от  $\rho$  и  $\Theta$ , причем эта зависимость функциональная — она определяется интегралами от функций распределения  $G^{(i)} = G^{(i)}(r; \rho, \Theta)$ , каждая из которых в свою очередь является функцией  $\rho$  и  $\Theta$ . Вместо этого в термодинамике параметры  $\xi_k$  считаются такими же независимыми переменными, как  $\rho$  и  $\Theta$ . Большей частью введение этих параметров правильно отражает сущность явления и не приводит к каким-либо заметным ошибкам или противоречиям. Пожалуй, несоответствие между термодинамикой и статистической механикой возникает только в случае метастабильных состояний: первая эти состояния описывает, вторая нет.

**Механизм потери устойчивости.** Чтобы понять механизм потери устойчивости, надо вернуться к результатам предыдущего раздела. Решение исчезает потому, что только один (из бесконечного множества) корней становится слишком маленьким и тем самым нарушает условие (68); остальные корни ведут себя вполне благополучно. Кроме того, амплитуда того корня, который "нарушает порядок", в момент нарушения обращается в нуль, так что его исчезновение происходит плавно. При численном решении этот факт легко не заметить, тем более что наименьшим корням соответствуют наибольшие расстояния, т.е. те расстояния, где все функции уже практически равны нулю. Именно поэтому попытки обнаружить точку исчезновения решения, как правило, кончаются неудачей и решение легко перескакивает в метастабильную область. На "слабую" расходимость

вириального ряда в точке фазового перехода указывает и то аналитическое решение, которое было получено в [17] для решеточной модели жидкости.

## 2.8. Summa summarum

Подведем итоги. Опираясь на термодинамику, нам удалось доказать, что однофазный подход действительно имеет право на существование. Но, как показал дальнейший анализ, реализовать его в рамках глобального подхода Гиббса невозможно. Более обнадеживающим является локальный подход, основанный на фундаментальной системе уравнений (ФСУ). Опираясь на нее, мы установили, что в полном согласии с теоремой Ли и Янга вириальные ряды расходятся на кривой конденсации пара. Кроме того, анализируя асимптотику уравнения ОЦ, удалось обнаружить один из возможных механизмов исчезновения решения. Однако говорить о том, что тем самым проблема обоснования однофазного подхода уже решена, еще рано — необходимо тщательно проверить, действительно ли указанный механизм позволяет определять точки фазовых переходов или помимо него существует еще какой-то механизм исчезновения решений. Но это — дело будущего.

## 3. Критические явления

### 3.1. Постановка задачи

В 1982 г. Вильсону была присуждена Нобелевская премия за разработку теории критических явлений, а это означает, как сказал мне один очень известный физик-теоретик, что "проблема решена, здесь больше делать нечего". Но я позволю себе не согласиться с этим утверждением.

Конечно, классическая теория Уидома–Каданова–Вильсона (УКВ) позволила в полном согласии с экспериментом рассчитать критические индексы [50]. Но экспериментаторов, работающих, скажем, с растворами, интересуют не столько критические индексы, сколько вопросы, при каких значениях концентрации и температуры в данной конкретной системе появится критическая точка, как будет вести себя система в ее окрестности, и т.д. На эти вопросы теория УКВ не дает — да и не может дать — ответа потому, что в ее основе заложено предположение, согласно которому все свойства вещества в критической точке определяются поведением частиц, находящихся друг от друга на больших расстояниях, т.е. на таких расстояниях, на которых потенциал взаимодействия  $\Phi(r) = 0$ . Но, как известно, именно потенциал определяет индивидуальные параметры вещества. Поэтому отказ от рассмотрения малых расстояний, где  $\Phi(r) \neq 0$ , автоматически исключает возможность выяснения индивидуальных особенностей критических явлений.

Не меньшие претензии к теории УКВ могут предъявить и теоретики, поскольку многие положения этой теории недостаточно обоснованы (см. ниже). Кроме того, почти все выводы классической теории критических явлений базируются на рассмотрении *дискретных* решеточных моделей типа модели Изинга, для которых вычисление распределения Гиббса может быть проведено или точно, или почти точно. В то же время жидкости относятся к классу *непрерывных* систем и перенесение на них результатов, полученных при ана-

<sup>7</sup> Сокращенное название иерархии уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона [49].



лизе дискретных решеточных моделей, невозможно без дополнительного анализа.

В конечном счете теория УКВ опирается на глобальное распределение Гиббса (хотя и не только на него, поскольку помимо этого приходится привлекать множество дополнительных гипотез). В то же время в предыдущем разделе было показано, что переход к локальному уравнению ОЦ позволяет существенно продвинуться в понимании фазовых переходов первого рода. Естественно возникает желание посмотреть, что же нового дает этот подход в случае фазовых переходов второго рода (т.е. критических явлений). Данному вопросу и посвящен этот раздел обзора.

Первая попытка описать критические явления на основе уравнения ОЦ была предпринята самими авторами этого уравнения еще в 1914 г. В дальнейшем, однако, выяснилось, что найденные ими так называемые классические критические индексы довольно сильно отличаются от тех, что дает эксперимент [51]. В свое время это никого особенно не удивляло, так как тогда считалось, что уравнение ОЦ является не столько уравнением, сколько определением прямой корреляционной функции. И если это определение оказывается бесполезным в данном конкретном случае, ну что ж, тем хуже для него. Но, как я уже писал, в 1960 г. Морита и Хироике показали, что уравнение ОЦ является прямым следствием распределения Гиббса [3] (см. также [52, 53]). А если так, то из уравнения ОЦ должны следовать в точности те же результаты, что и из распределения Гиббса. Однако доказать это долгое время никому не удавалось — уравнение ОЦ всегда приводило к классическим критическим индексам. Поэтому, подводя итоги современному состоянию теории критических явлений, М. Фишер с полным основанием мог сказать, что "...the integral equations cast essentially no light on the issue of Ising-type versus classical critical behavior" <sup>8</sup> (*Abstract submitted to the NATO Advanced Study Institute "New Approaches to Old and New Problems in Liquid State Theory", Patti Marina, Messina, Sicily, 7–17 July 1998*).

Ниже показано, что при более тщательном анализе уравнения ОЦ из него можно получить не только все результаты, следующие из теории УКВ, но и множество новых, ранее неизвестных подробностей критических явлений, причем практически без введения каких бы то ни было дополнительных гипотез. Единственной дополнительной гипотезой является аппроксимация бридж-функционала, без которой невозможен расчет критических индексов. Но, как я уже писал в разделе 2, подобная аппроксимация неизбежна не только в случае критических явлений, но и вообще при любой попытке выйти за пределы теории разреженных газов. И это утверждение справедливо независимо от того, опираемся ли мы на распределение Гиббса или на ФСУ.

### 3.2. Критические явления и термодинамика

В разделе 2 обзора исследован случай, когда условие безразличного равновесия  $(\partial P / \partial \rho)_\theta = 0$  выполняется на

конечном отрезке  $\rho_A < \rho < \rho_B$ ; теперь мы рассмотрим случай, когда

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_\theta = 0 \quad (71)$$

в одной-единственной критической точке

$$\rho = \rho_c, \quad \theta = \theta_c. \quad (72)$$

Поскольку по определению мы имеем дело только с равновесными системами, постольку последнее условие означает, что при любых других значениях  $\rho$ ,  $\theta$  система абсолютно устойчива. Поэтому для всех точек, лежащих на изотерме  $\theta_c = \text{const}$ , кроме самой критической точки, величина  $(\partial P / \partial \rho)_\theta > 0$  (см. (2)). Это совместимо с равенством (71) только при условии, что критическая точка является точкой перегиба изотермы  $P(\rho, \theta_c)$  и, следовательно, в ней

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_\theta = 0. \quad (73)$$

Так как в равновесии  $P = P(\rho, \theta)$ , то два условия (71) и (73) однозначно определяют координаты критической точки  $\rho_c$ ,  $\theta_c$  (конечно, если нам известно уравнение состояния  $P(\rho, \theta)$ ).

Посмотрим теперь, что можно сказать о свойствах вещества в критической точке, оставаясь в рамках термодинамики и феноменологического подхода.

Из термодинамической теории флуктуаций и равенства (71) следует, что в критической точке среднеквадратичная флуктуация плотности [20]

$$\eta \propto \left[ \frac{\rho}{\theta} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_\theta \right]^{-1/2} = \infty \quad \text{при} \quad \rho = \rho_c, \quad \theta = \theta_c. \quad (74)$$

Последнее означает, что флуктуации плотности из микроскопических превращаются в макроскопические с амплитудой, близкой к средней плотности  $\rho = N/V$ . Эксперимент прекрасно подтверждает этот вывод, так как в критической точке в жидкостях всегда возникает опалесценция.

Эксперимент указывает на то, что в окрестности критической точки многие параметры ведут себя неаналитическим образом (напомним, что в противоположность этому в регулярной области фазовой диаграммы все макроскопические параметры могут быть разложены в аналитический ряд Тейлора по степеням плотности [4]). Так, например, вблизи  $\rho_c$ ,  $\theta_c$  теплоемкости вещества меняются по закону

$$C_P, C_V \propto \varepsilon_\theta^{-\alpha}, \quad (75)$$

где  $\alpha \approx 0,11$  — критический индекс и  $\varepsilon_\theta = (\theta - \theta_c) / \theta_c$ ; разность плотностей газообразной и жидкой фазы — по закону

$$\Delta \rho = \rho_A - \rho_B \propto \begin{cases} 0, & \theta > \theta_c, \\ \varepsilon_\theta^\beta, & \theta < \theta_c, \end{cases} \quad (76)$$

где  $\beta \approx 0,33$  — другой критический индекс; изотермическая сжимаемость — по закону

$$\kappa_\theta \propto \varepsilon_\theta^{-\gamma}, \quad (77)$$

<sup>8</sup> Интегральные уравнения не пролили существенного света на проблему перехода от классических критических индексов к индексам типа Изинга.

где  $\gamma \approx 1,23$  — третий критический индекс; давление — по закону

$$\Delta P = P - P_c \propto \varepsilon_\rho^\delta, \quad (78)$$

где  $\delta \approx 4,6$  — четвертый критический индекс. Помимо этого можно ввести критический индекс  $\nu$ , описывающий поведение радиуса корреляции вблизи критической точки:

$$R_c \propto \varepsilon_\theta^{-\nu}, \quad (79)$$

где  $\nu \approx 0,63$ , и критический индекс  $\eta$ , описывающий асимптотику двухчастичной функции распределения:

$$G^{(2)}(r) \rightarrow 1 + A \frac{\exp(-\lambda r)}{r^{1+\eta}}, \quad (80)$$

где  $\eta \approx 0,05$ . Возможны и другие индексы (все приведенные здесь значения критических индексов определены в эксперименте для жидкостей [51]).

Путем чисто термодинамических рассуждений можно установить ряд соотношений подобия между критическими индексами [11]:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2, \quad (81)$$

$$\gamma \geq \beta(\delta - 1), \quad (82)$$

$$(2 - \eta)\nu \geq \gamma, \quad (83)$$

$$3 \frac{\delta - 1}{\delta + 1} \geq 2 - \eta \quad (84)$$

и т.д. Однако опыт указывает на то, что эти соотношения всегда выполняются в виде равенств, а не в виде неравенств (например,  $(2 - \eta)\nu = \gamma$ ). Объяснить, почему это так, термодинамика не в состоянии.

Расчет критических индексов с помощью уравнения состояния Ван-дер-Ваальса показал, что в этом приближении (которое обычно называется классическим)  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0,5$ ,  $\gamma = 1,0$ ,  $\delta = 3$ ,  $\eta = 0$ . Хотя классические индексы достаточно близки к экспериментальным, между ними все-таки имеется определенное различие.

Первая попытка построить чисто термодинамическую теорию критических явлений принадлежит Ландау [20, 54]. Стержнем этой теории является понятие *параметр порядка*  $\xi$ . Последний определяется как такой макроскопический параметр кристалла, который равен нулю в симметричной кристаллической фазе и отличен от нуля в несимметричной фазе (в случае жидкостей, очевидно, параметр порядка должен быть отождествлен с  $\Delta\rho$ :  $\xi = \Delta\rho$ , симметричная фаза — с жидкостью, лежащей выше критической изотермы, так как там  $\Delta\rho = 0$ , а несимметричная фаза — с двухфазной областью фазовой диаграммы, лежащей ниже критической изотермы (см. формулу (76) и рис. 2). Затем предполагается, что свободная энергия системы является функцией трех параметров:  $\rho$ ,  $\theta$  и  $\xi$  (т.е.  $F = F(\rho, \theta, \xi)$ ), после чего свободная энергия разлагается в ряд по  $\xi$ :

$$F = F_0 + F_2 \xi^2 + F_4 \xi^4 + \dots \quad (85)$$

Можно показать, что в этом разложении нечетные члены ряда равны нулю и что коэффициенты

$F_i(\theta) = F_{i0} + F_{i1}\varepsilon_\theta + \dots$ . Отсюда имеем уравнение состояния

$$\Delta P = \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_\theta = 2F_{21}\xi\varepsilon_\theta + \dots + 4F_{40}\xi^3 + \dots \quad (86)$$

Если теперь в этом выражении положить  $\Delta P = 0$ , то сразу найдем, что в критической точке  $\xi = \Delta\rho \propto \varepsilon_\theta^{1/2}$ , что соответствует классическому индексу. Аналогичным образом можно показать, что в рамках теории Ландау все индексы совпадают с классическими [20, 11].

Пытаясь усовершенствовать теорию Ландау, Уидом [46] показал, что если записать уравнение состояния в виде

$$\Delta P = \xi \psi(\theta, \xi^{1/\beta}), \quad (87)$$

где  $\psi$  — однородная функция степени  $\gamma$  от переменных  $\theta$  и  $\xi^{1/\beta}$ , удовлетворяющая условию

$$\psi(\lambda\theta, \lambda\xi^{1/\beta}) = \lambda^\gamma \psi(\theta, \xi^{1/\beta}), \quad (88)$$

то в полном соответствии с экспериментом во всех соотношениях подобия (81)–(94) вместо знака неравенства возникает знак равенства (подробнее об этом см. [11]).

**Обсуждение.** В настоящее время представление о параметре порядка получило широкое распространение. Поэтому стоит несколько подробнее остановиться на этом вопросе.

Как я уже писал в разделе 2.6, в последовательно статистической теории никакого параметра порядка быть не может, поскольку как распределение Гиббса, так и ФСУ никаких других макроскопических параметров, кроме  $\rho$  и  $\theta$  (и, конечно, потенциала взаимодействия  $\Phi(r)$ ), не содержит.

Посмотрим, что происходит с жидкостью при температурах  $\theta < \theta_c$ , при которых вещество находится в двухфазном состоянии (область, лежащая ниже кривой  $ACB$  на рис. 2). Как бы ни был здесь мал двухфазный интервал  $\xi = \Delta\rho$ , внутри него давление в среднем остается постоянным:  $P = \text{const}$  и, следовательно, свободная энергия системы внутри этого интервала определяется формулой  $F = V\bar{f}$ , где плотность свободной энергии  $\bar{f}$  согласно (12) является функцией объемной доли системы  $\nu$ , занимаемой одной из фаз, а отнюдь не параметра порядка  $\Delta\rho$ .

Казалось бы, на это можно возразить, что в двухфазной области вблизи критической точки всегда возникают громадные гетерофазные флуктуации, которые вносят дополнительный вклад в свободную энергию. Это действительно так. Но вклад этих флуктуаций определяется поверхностным натяжением  $\sigma$ , а не параметром порядка  $\xi = \Delta\rho$ . Действительно, чем меньше  $\sigma$ , тем интенсивнее идет процесс дробления монолитной жидкой фазы на отдельные капли и тем интенсивнее гетерофазные флуктуации<sup>9</sup>. Поэтому вряд ли исходный постулат теории Ландау (85) справедлив при  $\theta < \theta_c$ .

Таким образом, теория Ландау неприменима к жидкостям: гомофазные флуктуации, происходящие в

<sup>9</sup> Заметим, что в настоящее время ни в термодинамике, ни в статистической механике сколько-нибудь строгой теории гетерофазных флуктуаций не существует.

них при  $\Theta > \Theta_c$ , она вообще не описывает, а гетерофазные флуктуации, возникающие в двухфазной системе при  $\Theta < \Theta_c$ , она, скорее всего, описывает неправильно.

Если теперь обратиться к теории Уидома, то, как пишет Балеску (см. [11], с. 365), она является "...чисто феноменологической, термодинамической теорией, основанной на допущениях, которые не имеют фундаментального обоснования". Главное ее достоинство — это то, что "простота теории и успешные предсказания, сделанные на ее основе, стимулировали дальнейшие исследования", проводимые уже на статистическом уровне (там же). К этим исследованиям мы сейчас и переходим.

### 3.3. Критические явления и распределение Гиббса (теория Каданова – Вильсона)

При изложении теории Каданова – Вильсона я буду строго следовать той схеме, которая была предложена Балеску [11], с той единственной разницей, что при этом буду опускать все формулы (почти все ссылки в настоящем разделе также даются на эту книгу).

Развивая идеи Уидома, но уже на микроскопическом уровне, Каданов предложил гипотезу универсального подобия. Согласно этой гипотезе вблизи критической точки всю систему можно разбить на отдельные блоки и считать, что корреляция частиц внутри блока приблизительно такая же, как и между блоками. Но внутри блока корреляция, в основном, определяется потенциалом взаимодействия, тогда как на корреляцию блоков между собой этот потенциал влиять не может. Очевидно, что здесь делается очень сильное (и недоказанное) допущение, которое, однако, принципиально для всей теории, так как без него невозможно получить те же соотношения подобия, которые следуют из гипотезы подобия Уидома.

Следующим шагом является предположение Каданова, согласно которому все вещества делятся на различные классы, причем считается, что вещества данного класса ведут себя в окрестности критической точки одинаково. Фактически в этом пункте постулируется (а не доказывается!) универсальность критических индексов.

Формулы теории универсального подобия, полученные Кадановым, содержат некоторые функции, вид которых был просто угадан. Для их определения Вильсон предложил систему дифференциальных уравнений. При этом он использовал фактически те же представления о взаимодействии блоков, что и Каданов. В дальнейшем предложенная Вильсоном система получила название уравнений ренормгруппы (РГ). При ее решении Вильсон предположил, что входящие в нее функции являются аналитическими даже в критической точке. В результате ему удалось показать, как система дифференциальных уравнений с аналитическими коэффициентами может совершенно естественно приводить к критическим сингулярностям, что, конечно, является большим достижением. Но при этом оказалось, что "законы подобия весьма слабо связаны с гамильтонианом" системы, ибо, в основном, "...они отражают внутренние характеристики РГ-уравнений" ([11], с. 386). Кроме того, при решении РГ-уравнений Вильсон делает ряд приближений, смысл которых "не всегда представляется особенно ясным" ([11], с. 392). В частности, им вводится весьма смелое предположение о том, что размерность пространства  $d$  можно использовать в качестве малого параметра при

решении РГ-уравнений. Однако вся эта цепь гипотез в конечном счете приводит к тому, что найденные таким образом критические индексы оказываются удивительно точными. Подводя итоги, Балеску весьма осторожно пишет: "Теория Вильсона, возможно, не является последним словом в теории критических явлений. В его рассуждениях использовано много иногда не проверяемых приближений. Кроме того, законы подобия Вильсона могут и не быть всеобщими, хотя большой класс моделей и реальных систем, по-видимому, действительно им подчиняется... Перспективы, открываемые теорией для решения этой трудной проблемы (*т.е. проблемы построения теории критических явлений* — Г.М.) эстетически столь привлекательны, что такая теория должна быть хотя бы частично справедливой" ([11], с. 401).

**Обсуждение.** Итак, опираясь на феноменологическую гипотезу Уидома, Каданову и Вильсону удалось с помощью ряда дополнительных гипотез (иногда "весьма сильных") построить такую теорию критических явлений, которая не только устанавливает связь между различными критическими индексами, но и позволяет рассчитывать абсолютные значения этих индексов, причем в хорошем согласии с данными эксперимента. А так как эксперимент, как известно, является главным критерием правильности любой теории, то никаких сомнений в том, что теория КВ правильная, быть не может. Сомнения возникают в другом: можно ли считать эту теорию статистической? Другими словами, можно ли вывести ее соотношения из первых принципов (*т.е. из распределения Гиббса*), не вводя при этом никаких дополнительных гипотез? Ответ на этот вопрос должен быть отрицательным.

Действительно, Каданов начал с того, что в распределении Гиббса заменил реальный гамильтониан системы, зависящий от потенциала взаимодействия частиц, "блочным гамильтонианом", от потенциала вообще не зависящим. Затем Вильсон так видоизменил постановку задачи, что в результате оказалось, "что законы подобия весьма слабо связаны с гамильтонианом" (и тем самым с распределением Гиббса). Вместо этого они, в основном, "отражают внутренние характеристики РГ-уравнений", *т.е. тех уравнений, которые были введены Вильсоном в качестве дополнений к исходному распределению Гиббса*. Все это вряд ли можно назвать последовательной статистической теорией.

Вспомним, однако, что теория КВ создавалась в конце 60-х – начале 70-х годов. Тогда господствовало мнение, что любая статистическая теория обязательно должна опираться на распределение Гиббса; альтернативный путь, основанный на ФСУ, хотя в то время и был уже известен, казался чем-то крамольным, тем более, что довольно многочисленные попытки использовать уравнение ОЦ для расчета критических индексов всегда приводили к неправильным классическим значениям [50]. Но, как мы видели, распределение Гиббса дает слишком общее (глобальное) описание системы. В частности, оно явным образом не определяет понятие структуры, играющее решающую роль в теории фазовых переходов как первого, так и второго рода. Чтобы восполнить этот недостаток, Каданову пришлось волевым образом менять вид гамильтониана, учитывая тем самым изменения структуры, которые происходят в окрестности критической точки. Но этого оказалось недостаточно — Вильсону пришлось продолжить серию

волевых решений, что в конце концов и сделало теорию непоследовательной. В результате желание опираться только на первые принципы привело к фактическому отказу от них.

В отличие от этого локальный подход, опирающийся на ФСУ, оперирует с функциями распределения, как раз и определяющими структуру вещества. Поэтому, скажем, такое простое понятие, как радиус корреляции  $R_c$ , в локальной теории не надо постулировать — оно возникает само собой (обращение  $R_c$  в бесконечность было одним из постулатов теории КВ). Как мы увидим, в рамках локального подхода (который, как я уже неоднократно писал, является не менее строгим, чем глобальный подход Гиббса) удастся создать значительно более простую — как с математической, так и с физической точек зрения — и, что не менее важно, значительно более последовательную теорию критических явлений.

### 3.4. Критические явления и вириальные разложения

Критическая точка  $C$  лежит на самой вершине кривой  $OACBT$  фазовых равновесий первого рода (см. рис. 2) и, как все точки этой кривой, является особой точкой статистической суммы. Поэтому вириальный ряд на критической изотерме  $\Theta = \Theta_c$  при  $\rho = \rho_c$  должен расходиться. Однако эта расходимость имеет ряд любопытных особенностей.

Вычисляя пятый вириальный коэффициент ЛД-жидкости по формулам теории групп, в основе которой лежит распределение Гиббса, Баркер обнаружил, что из пятичленного уравнения состояния  $P = \sum_{k=0}^5 \rho^k B_k(\Theta)$  и условий (71), (73), определяющих координаты критической точки на фазовой диаграмме, следует в очень хорошем согласии с данными численного эксперимента [45]

$$\rho_c \equiv \frac{N}{V} \sigma^3 = 0,25 \pm 0,05, \quad \frac{\Theta_c}{\varepsilon} = 1,28 \pm 0,05 \quad (89)$$

(параметры  $\sigma$  и  $\varepsilon$  определены (44)). Это означает, что остальные члены вириального ряда не вносят никакой поправки к (89). Последнее возможно лишь в том случае, если они тождественно равны нулю. Но проверить эту гипотезу, оставаясь в рамках подхода Гиббса, было невозможно, так как из-за громадных технических трудностей вычислить хотя бы один следующий член ряда не удается.

В [44] эта задача решена методами теории жидкостей с помощью уравнения ОЦ (см. формулы (46)–(49)). Полученные таким образом данные подтвердили гипотезу Баркера, так как оказалось, что, по крайней мере, следующие 25 вириальных коэффициентов на критической изотерме действительно равны нулю (рис. 8), причем не только в случае потенциала ЛД, но и для потенциала прямоугольной ямы

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 < r < r_1, \\ -\Phi_0, & r_1 < r < r_2, \\ 0, & r_2 < r < \infty. \end{cases}$$

Но пятичленный полином, конечно, не может расходиться в критической точке, что, казалось бы, противоречит сделанному выше утверждению. Однако, как видно из рис. 8, с ростом номера вириального коэффициента  $k$  производная  $dB_k(\Theta)/d\Theta \rightarrow \infty$  при  $\Theta = \Theta_c$ . Поэтому условие расходимости степенного ряда Даламбера (49)

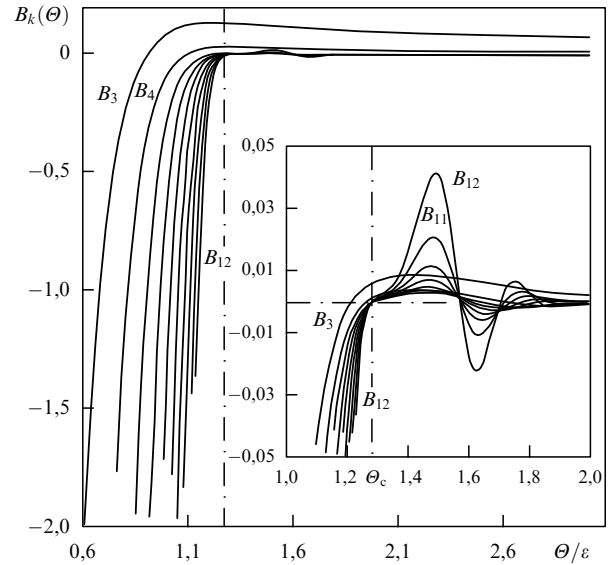


Рис. 8. Высшие вириальные коэффициенты  $B_k(\Theta)$  при  $k = 3, 4, \dots, 12$ .

можно записать в виде

$$\rho(\Theta_c) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{B_k(\Theta)}{B_{k+1}(\Theta)} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{dB_k(\Theta)/d\Theta}{dB_{k+1}(\Theta)/d\Theta} \rightarrow \frac{\infty}{\infty}.$$

Это отношение вполне может определять координату  $\rho_c$  критической точки (что, конечно, строго доказать путем численного решения уравнения ОЦ невозможно).

Надо обратить внимание еще на одну способность полученных в [44] результатов. Как следует из данных эксперимента, вблизи критической точки кривая фазовых переходов описывается формулой  $\Delta\rho \sim \varepsilon_{\Theta}^{0.33}$ , т.е. представляет собой очень плоскую параболу (см. (76)). Данные рис. 6, по крайней мере, качественно подтверждают этот результат; сделать же какие-либо количественные выводы на основе этого рисунка вряд ли можно — мала точность. В то же время координаты самой критической точки, как видно из рисунка, очень хорошо совпадают с теми значениями, которые приведены в формуле (89). Этот факт, а также указанное выше качественное согласие формы кривой с данными эксперимента заставляют думать, что координаты критической точки, рассчитанные на основе вириального разложения (см. (89)), определены более точно, чем в численном эксперименте (последний для ЛД-жидкости дает  $\rho_c = 0,34 \pm 0,02$ ,  $\Theta/\varepsilon = 1,34 \pm 0,02$ ) [49].

### 3.5. Асимптотическое уравнение Орнштейна – Цернике

Начиная с этого раздела мы приступаем к локальному описанию критических явлений на основе уравнения ОЦ. Так как все фазовые переходы (в том числе и критические явления) связаны с поведением двухчастичной функции распределения  $G^{(2)}(r)$ <sup>10</sup> на больших расстояниях, то соответствующее рассмотрение начнем с вывода асимптотического уравнения ОЦ. Прежде, однако, попытаюсь

<sup>10</sup> В дальнейшем для простоты верхние индексы <sup>(2)</sup> у функции распределения  $G^{(2)}$ , у бридж-функционала  $B^{(2)}$  и у прямой корреляционной функции  $C^{(2)}$  будем опускать.

дать более точное определение того, что я понимаю под асимптотикой.

В подавляющем большинстве случаев потенциал взаимодействия  $\Phi(r)$  убывает на больших расстояниях по закону  $\Phi \sim (\sigma/r)^6$ , где  $\sigma$  — диаметр частиц (исключение — кулоновские системы, которые мы здесь не рассматриваем). Поэтому при  $r > (2 \div 3)\sigma$  с вполне удовлетворительной точностью можно положить  $\Phi = 0$ . Учитывая это, будем считать, что асимптотика функций распределения начинается со значений  $r = R$ , где

$$\Phi(r) = \begin{cases} \Phi(r) & \text{при } r < R, \\ 0 & \text{при } r > R. \end{cases} \quad (90)$$

Это условие не накладывает каких-либо ограничений на дальнейшие результаты, так как величину  $R$  можно выбрать сколь угодно большой (но конечной).

После этого предварительного замечания обратимся к уравнению ОЦ (29а). Поместим начало координат в точку  $\mathbf{r}$ , направим ось  $z$  вдоль вектора  $\mathbf{r}_{12}$  и перейдем к сферическим координатам. В результате уравнение ОЦ принимает вид

$$h(r) = C(r) + 2\pi\rho \int_0^\infty C(r_{13})r_{13}^2 dr_{13} \int_0^\pi h(r_{23}) \sin \vartheta_{13} d\vartheta_{13},$$

где  $\vartheta_{13}$  — полярный угол между осью  $z$  и вектором  $\mathbf{r}_{13}$ ,  $r = r_{12}$  — расстояние между частицами 1 и 2. Из анализа треугольника, образованного частицами 1, 2 и 3, следует, что

$$r_{23} = \sqrt{r^2 + r_{13}^2 - 2rr_{13} \cos \vartheta_{13}}, \quad \cos \vartheta_{13} = \frac{r^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2rr_{13}}.$$

С помощью этих формул уравнение ОЦ записывается в виде

$$h(r) = C(r) + \frac{2\pi\rho}{r} \int_0^\infty C(t)t dt \int_{|r-t|}^{r+t} h(\tau)\tau d\tau$$

(здесь мы положили  $t = r_{13}$ ,  $\tau = r_{23}$ ). Чтобы избавиться от знака модуля в нижнем пределе внутреннего интеграла, продифференцируем это уравнение по  $r$ . В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \{r[h(r) - C(r)]\} &= 2\pi\rho \left[ - \int_0^r C(t)h(r-t)(r-t)t dt \right] + \\ &+ \int_0^\infty [C(r+t)h(t) + C(t)h(r+t)](r+t)t dt. \end{aligned} \quad (91)$$

Заметим теперь, что в асимптотической области

$$h(r) = \exp[\omega(r)] - 1 = \omega(r) + \dots, \quad (92)$$

$$C(r) = h(r) - \omega(r) + B(r) = \frac{1}{2!}\omega^2(r) + \dots + B(r), \quad (93)$$

причем, как следует из диаграммного разложения бридж-функционала,  $B(r)$  на больших расстояниях должен убывать не медленнее, чем  $\omega^2(r)$ . Но сейчас нас интересуют только члены, линейные по  $h \approx \omega$ , так как именно они дают главный вклад в асимптотику. Поэтому в левой части (91) прямую корреляционную функцию  $C$  можно опустить.

С учетом (92), (93) имеем также

$$\begin{aligned} \int_0^\infty [C(r+t)h(t) + C(t)h(r+t)](r+t)t dt &\approx \\ &\approx \int_0^\infty C(t)h(r+t)(r+t)t dt. \end{aligned}$$

Кроме того, запишем первый интеграл в правой части (91) в виде

$$\int_0^r C(t)h(r-t)(r-t)t dt = \int_0^{r/2} + \int_{r/2}^r.$$

Положив во втором из этих интегралов  $t' = r - t$  и перейдя к пределу  $r \rightarrow \infty$ , получим

$$\begin{aligned} \int_0^r C(t)h(r-t)(r-t)t dt &\rightarrow \int_0^\infty C(t)h(r-t)t dt + \\ &+ \int_0^\infty C(r-t)h(t)(r-t)t dt \approx \int_0^\infty C(t)h(r-t)(r-t)t dt. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в (91) и полагая  $\psi = rh(r)$ , находим искомое асимптотическое уравнение ОЦ [49]

$$\frac{d\psi(r)}{dr} = 2\pi\rho \int_0^\infty C(t)[\psi(r+t) - \psi(r-t)]t dt. \quad (94)$$

**Обсуждение.** Очевидно, что решение уравнения (94) имеет вид  $\psi = \exp(-\lambda t)$ . Подставив это выражение в (94) и сократив на экспоненту, найдем трансцендентное уравнение для определения коэффициента затухания  $\lambda$

$$1 = 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\text{sh } \lambda_j t}{\lambda_j t} t^2 dt, \quad (95)$$

в точности совпадающее с тем, которое было получено ранее при анализе общего решения уравнения ОЦ в регулярной области фазовой диаграммы (см. (52); в (95) мы заменили комплексный корень  $z_j$  на  $\lambda_j$  для того, чтобы подчеркнуть, что в дальнейшем нас будут, в основном, интересовать только действительные корни). Таким образом, именно асимптотика уравнения ОЦ определяет вид собственных функций  $h_j = A_j \exp(-\lambda_j r)/r$ , по которым строится разложение общего решения уравнения ОЦ (см. (55)). Соответственно амплитуды этого разложения  $A_j$  определяются формулой (58), которую мы, однако, запишем в виде

$$A_j = \frac{\lambda_j^5}{2(2\pi\rho)^2 \int_0^\infty C(t/\lambda_j)[\text{ch } t - \text{sh } t/t]t^2 dt}, \quad (96)$$

заменив в (58) под знаком интеграла  $r$  на  $t = \lambda_j r$ .

### 3.6. Регулярная асимптотика функций распределения <sup>11</sup> в критической области

Из формулы (48) и определения критической точки (71) следует, что в самой критической точке всегда выпол-

<sup>11</sup> Здесь и в дальнейшем под *регулярной асимптотикой* я буду понимать асимптотику функций распределения в регулярной области фазовой диаграммы, т.е. там, где реализуются абсолютно устойчивые однофазные состояния системы; поведение этой асимптотики в критической области я буду называть *вырожденным*. Как мы увидим, в критической области помимо регулярной асимптотики возникает также специфическая *критическая асимптотика*.

няется равенство

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t)t^2 dt = 0. \quad (97)$$

Очевидно, что оно совместимо с трансцендентным уравнением (95) только при условии

$$\lambda = 0, \quad R_c = \frac{1}{\lambda} = \infty, \quad (98)$$

где  $R_c$  — радиус корреляции. Поскольку при  $\lambda \rightarrow 0$  ширина коридора  $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$  (см. (59)) также стремится к нулю, то действительные части всех экспонент в общем решении уравнения ОЦ (55) оказываются практически одинаковыми и их можно вынести из-под знака суммы. В результате регулярная асимптотика общей корреляционной функции  $h(r)$  принимает вид <sup>12</sup>

$$h^{(\text{rg})}(r) \approx \omega^{(\text{rg})}(r) = A \frac{\exp(-\lambda r)}{r} \quad \text{при } \lambda \rightarrow 0. \quad (99)$$

Следующий вопрос, на который надо ответить: как ведет себя амплитуда  $A$  вырожденной регулярной асимптотики (99) с приближением к критической точке? Так как последняя определяется формулой (96), то для ответа необходимо исследовать поведение прямой корреляционной функции  $C(r)$  в критической области.

Заметим теперь, что критическая точка  $C$  лежит на кривой фазовых равновесий первого рода (см. рис. 2). Поэтому в ней, как и в любой другой точке, лежащей на кривой фазовых равновесий первого рода, регулярная компонента функции  $h(r)$  должна обращаться в нуль. Из уравнения ОЦ (29) следует, что одновременно должна обращаться в нуль и регулярная компонента прямой корреляционной функции  $C(r)$ . Однако мы знаем, что в критической точке такие параметры, как давление, химический потенциал и т.д., остаются конечными и не исчезают. Это может быть только в том случае, если в окрестности критической точки помимо регулярной составляющей появляется также специфическая критическая составляющая функций распределения. Учитывая это, положим

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

$$C^{(\infty)} = C^{(\text{rg})} + C^{(\text{c})}, \quad (100)$$

причем будем считать, что в критической точке все регулярные составляющие обращаются в нуль:

$$h^{(\text{rg})} = \omega^{(\text{rg})} = B^{(\text{rg})} + C^{(\text{rg})} = 0 \quad \text{при } \rho = \rho_c, \quad \Theta = \Theta_c. \quad (101)$$

Заметим теперь, что в (96) под знаком интеграла стоит функция  $C(t/\lambda)$ . Очевидно, что при  $\lambda \rightarrow 0$  аргумент прямой корреляционной функции  $t' = t/\lambda \rightarrow \infty$  при любом конечном  $t$ . Поэтому в (96) основной вклад дают большие расстояния, на которых, как мы видели,  $C^{(\infty)} \approx C^{(\text{c})}$ ,  $B^{(\infty)} \approx B^{(\text{c})}$ . Пусть

$$B^{(\text{c})} = Kh^\delta, \quad C^{(\text{c})} = Kh^\delta, \quad (102)$$

где  $K$  и  $\delta$  — некоторые константы (индекс  $(\infty)$  у функции  $h \approx \omega$  опускаем). На данном этапе эти соотношения можно считать гипотезой. Однако в следующих разделах мы приведем многократные подтверждения правильности этой гипотезы, а также получим формулы для определения входящих в (102) констант. И если исходить из предположения, что задача имеет единственное решение, то все эти факты можно рассматривать как доказательство гипотезы (102).

Учитывая, что в ближайшей окрестности критической точки  $h \approx A \exp(-\lambda r)/r$  и подставляя это выражение в (102), получим

$$C^{(\text{c})}\left(\frac{t}{\lambda}\right) = \lambda^\delta K \left[ A \frac{\exp(-\lambda t)}{\lambda t} \right]^\delta. \quad (103)$$

Подстановка (103) в (96) дает

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

Чтобы записать это выражение в более простом виде, положим

$$5 - \delta = \eta(1 + \delta), \quad (104)$$

где  $\eta$  — новая константа. В результате получим

$$A = \lambda^\eta A_0, \quad (105)$$

где

$$A_0(\rho, \delta) = \left[ 2(2\pi\rho)^2 K \times \int_0^\infty \exp(-\delta t) \left( \text{ch } t - \frac{\text{sh } t}{t} \right) t^{2-\delta} dt \right]^{-1/(1+\delta)} \quad (106)$$

— константа, не зависящая от  $\lambda$ .

**Обсуждение.** Посмотрим, что же мы таким образом получили. Опираясь только на асимптотическое уравнение ОЦ, а также на хорошо известное в статистической механике определение изотермической сжимаемости (48) и чисто термодинамическое определение критической точки как такой точки, в которой  $(\partial P/\partial \rho)_\Theta = 0$ , мы показали, что:

а) радиус корреляции в критической точке должен быть равен бесконечности (в теории Каданова–Вильсона этот факт постулируется);

б) амплитуда регулярной асимптотики с приближением к критической точке обращается в нуль по закону  $A = \lambda^\eta A_0$ ;

в) в сущности, обосновали хорошо известный еще со времен Ван-дер-Ваальса закон подобия, согласно которому все вещества ведут себя в окрестности критической точки подобным образом (последнее следует из того, что в окрестности критической точки, в которой  $\lambda$  достаточно мало, асимптотика двухчастичной функции распределения для всех веществ независимо от их природы имеет вид  $G \approx 1 + A \exp(-\lambda r)/r$ ).

И, наконец, я хотел бы обратить внимание на одну любопытную особенность полученных формул. Легко показать, что в (106) выражение в квадратных скобках обращается в бесконечность, как только параметр  $\delta$  становится равным 5; при  $\delta \geq 5$  амплитуда регулярной асимптотики равна нулю. Как это связано с тем, что в

<sup>12</sup> Вообще говоря, это выражение должно умножаться на некоторую функцию  $\varphi(r)$ , описывающую осцилляции функции  $h(r)$ . Но, по всей вероятности, в хорошем приближении можно считать, что  $\varphi(r) = 1$  (впрочем, этот вопрос требует специального анализа).

общем решении каждый пятый корень является "беглецом" (см. табл. на с. 608)?

### 3.7. Критическая асимптотика функций распределения

Теперь нам остается еще определить вид критической асимптотики, для чего надо снова обратиться к асимптотическому уравнению ОЦ. Будем искать его решение в виде

$$\psi(r) = D \frac{\exp(-\lambda r)}{r^\eta}, \quad (107)$$

где  $\eta$  и  $D$  — две новые константы (как мы увидим,  $\eta$  совпадает с константой, введенной в (104)). Подставив (107) в (94), получим

$$\begin{aligned} -\lambda \frac{\exp(-\lambda r)}{r^\eta} - \eta \frac{\exp(-\lambda r)}{r^{1+\eta}} = \\ = 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) \left\{ \frac{\exp[-\lambda(r+t)]}{(r+t)^\eta} - \frac{\exp[-\lambda(r-t)]}{(r-t)^\eta} \right\} t dt, \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{r^\eta} + \frac{\eta}{r^{1+\eta}} = \\ = 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{(r+t)^\eta \exp(\lambda t) - (r-t)^\eta \exp(-\lambda t)}{(r^2 - t^2)^\eta} t dt = \\ = 2\pi\rho \int_0^\infty \frac{C(t)}{(r^2 - t^2)^\eta} \{ r^\eta [\exp(\lambda t) - \exp(-\lambda t)] + \\ + \eta r^{\eta-1} [\exp(\lambda t) + \exp(-\lambda t)] t + \dots \} t dt. \end{aligned}$$

Так как  $C(t)$  — короткодействующая функция, обращающаяся в нуль практически уже при  $r > 2\sigma$  ( $\sigma$  — диаметр частиц), то интеграл в этом выражении берется по области малых расстояний  $0 \leq t \leq 2\sigma$ . Нас же в данном случае интересует область больших расстояний  $r \gg 2\sigma$ , где без существенной ошибки можно положить  $(r^2 - t^2)^\eta \approx r^{2\eta}$ . В результате с точностью до членов порядка  $1/r^{2+\eta}$  предыдущее соотношение сводится к

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

Приравняв в нем члены при одинаковых степенях  $r$ , получим два условия

$$1 = 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\text{sh}\lambda t}{\lambda t} t^2 dt, \quad 1 = 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \text{ch}(\lambda t) t^2 dt, \quad (108)$$

одновременное выполнение которых необходимо для того, чтобы (107) было решением асимптотического уравнения ОЦ. В критической области, где  $\lambda \approx 0$ , эти условия действительно совпадают. Но в регулярной области фазовой диаграммы, где  $\lambda$  отлично от нуля, решения типа (107) с  $\eta \neq 0$  невозможны, так как здесь

равенства (108) несовместимы друг с другом. Поэтому в регулярной области фазовой диаграммы критическая асимптотика, определяемая формулой (107), должна исчезать, что предполагает обращение в нуль амплитуды  $D$ .

Так как асимптотическое уравнение ОЦ линейно по отношению к неизвестной функции  $\psi$ , его общее решение, справедливое как в регулярной, так и в критической области фазовой диаграммы, можно записать в виде

$$h^{(\infty)}(r) = \lambda^\eta A_0 \frac{\exp(-\lambda r)}{r} + D \frac{\exp(-\lambda r)}{r^{1+\eta}}, \quad (109)$$

где согласно вышесказанному

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

Соотношение (109) определяет общий вид асимптотики корреляционной функции  $h$  на всей фазовой диаграмме (при этом в регулярной области главный член  $A \exp(-\lambda r)/r$  дробится на множество аналогичных членов с разными  $\lambda_k$  и  $A_k$ ; см. (62)).

**Обсуждение.** В этом разделе мы показали, что вблизи критической точки асимптотическое уравнение ОЦ порождает решения, отличные от тех, которые оно имеет в регулярной области фазовой диаграммы. Эти решения возникают автоматически, без наложения каких бы то ни было дополнительных условий — они являются следствием самого уравнения ОЦ и условия (71), определяющего координаты критической точки на фазовой диаграмме. Но найденное решение еще определено не полностью — мы не знаем амплитуды  $D$  в формуле (107), не знаем амплитуды критической прямой корреляционной функции  $K$  в формуле (102) и не знаем значения критических индексов  $\eta$  и  $\delta$ . Чтобы найти их, необходимо обратиться ко второму термодинамическому условию (73), определяющему положение критической точки на фазовой диаграмме.

### 3.8. Следствия условия $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_\theta = 0$

Прежде всего покажем, что все полученные в предыдущем разделе выражения при  $\lambda = 0$  автоматически удовлетворяют не только первому термодинамическому условию (71) (с помощью которого они, собственно, и были получены), но и второму термодинамическому условию (73), которое, однако, мы преобразуем следующим образом.

Дифференцируя обе части равенства (48) по  $\rho$ , получаем

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

где  $C_\rho = \rho(\partial C / \partial \rho)$  — новая неизвестная функция. Благодаря второму термодинамическому условию (73) и соотношению (97) это равенство в критической точке сводится к

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) t^2 dt = 0. \quad (110)$$

Очевидно, что оно полностью эквивалентно исходному условию  $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_\theta = 0$ .

Покажем теперь, что то же самое соотношение следует и непосредственно из асимптотического уравнения

ОЦ при  $\lambda \rightarrow 0$ . Для этого продифференцируем (94) по  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_\rho(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) [\psi_\rho(r+t) - \psi_\rho(r-t)] t dt = \\ = \frac{d\psi(r)}{dr} + 2\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) [\psi(r+t) - \psi(r-t)] t dt, \end{aligned} \quad (111)$$

где  $\psi_\rho = \rho(\partial\psi/\partial\rho)$ , а в правой части стоит известная функция (см. (109))

$$\psi(r) = rh^{(\infty)}(r) = A \exp(-\lambda r) + D \frac{\exp(-\lambda r)}{r^\eta}. \quad (112)$$

Подставляя первое слагаемое этого выражения (т.е.  $\exp(-\lambda r)$ ) в правую часть (111), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_\rho(r)}{dr} - 2\pi\rho \int_0^\infty C(t) [\psi_\rho(r+t) - \psi_\rho(r-t)] t dt = \\ = -\exp(-\lambda r) \left[ \lambda + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \text{sh}(\lambda t) t dt \right]. \end{aligned} \quad (113)$$

Очевидно, что в этом случае  $\psi_\rho$  также надо искать в виде  $\exp(-\lambda r)$ . После подстановки этого решения в (113) и сокращения на  $\lambda \exp(-\lambda r)$  имеем

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\text{sh}\lambda t}{\lambda t} t^2 dt = - \left( 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \frac{\text{sh}\lambda t}{\lambda t} t^2 dt \right). \quad (114)$$

Согласно (61) левая часть этого равенства равна нулю. Соответственно и правая его часть также должна быть равна нулю:

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \frac{\text{sh}\lambda t}{\lambda t} t^2 dt = 0. \quad (115)$$

Подставляя вторую составляющую функции  $\psi$  (т.е.  $\exp(-\lambda r)/r^\eta$ ) в правую часть (111), приходим к заключению, что и в этом случае асимптотическое уравнение ОЦ также удовлетворяется, но при условии

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho(t) \text{ch}(\lambda t) t^2 dt = 0. \quad (116)$$

При  $\lambda \rightarrow 0$  соотношения (115) и (116) вырождаются в одно и то же равенство (110), эквивалентное второму термодинамическому условию (73). В свою очередь, выполнение условия (110) гарантирует, что найденное в предыдущем разделе решение (109) асимптотического уравнения ОЦ (94) одновременно удовлетворяет и продифференцированному по  $\rho$  уравнению (111). Как и следовало ожидать, соотношения (115) и (116) могут быть получены и непосредственно из формул (108) путем их дифференцирования по  $\rho$ .

Перейдем теперь к определению констант  $K$  и  $\lambda$ . Заметим сначала, что, поскольку  $\psi(r)$  имеет вид суммы двух слагаемых, то и общее решение уравнения (111) должно иметь вид суммы:

$$\psi_\rho(r) = A_\rho \exp(-\lambda r) + D_\rho \frac{\exp(-\lambda r)}{r^\eta}, \quad (117)$$

где  $A_\rho$  и  $D_\rho$  — новые константы. Поскольку  $\psi_\rho = \rho(\partial\psi/\partial\rho)$ , то то же выражение может быть получено и непосредственно из (109), но при условии  $\lambda_\rho = \lambda(\partial\lambda/\partial\rho) = 0$ ,  $\lambda = \lambda(\Theta)$ . Полагая  $\lambda(\Theta) = \lambda(\Theta_c + \Delta\Theta) =$

$= \lambda(\Theta_c) + \lambda'(\Theta_c)\Delta\Theta^v$  и учитывая, что  $\lambda(\Theta_c) = 0$ , получаем известное соотношение теории критических явлений

$$\lambda(\Theta) = \text{const } \varepsilon_\Theta^v, \quad (118)$$

где  $v$  — новый критический индекс и  $\varepsilon_\Theta = (\Theta - \Theta_c)/\Theta_c$ .

Полагая  $\lambda t = t'$ , запишем равенство (115) в виде

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

Отсюда следует, что при  $\lambda \rightarrow 0$  основной вклад в интеграл дают асимптотические значения  $C_\rho(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ . Заменяя на этом основании в (115)  $C_\rho$  на  $C_\rho^{(\infty)}$ , получаем

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty C_\rho^{(\infty)}(t) \frac{\text{sh}\lambda t}{\lambda t} t^2 dt = 0. \quad (119)$$

Рассуждая аналогичным образом, можно также преобразовать (95) к виду

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C^{(\infty)}(t) \frac{\text{sh}\lambda t}{\lambda t} t^2 dt = 0. \quad (120)$$

Так как оба эти соотношения определяют значение одного и того же параметра  $\lambda$ , то они должны совпадать между собой. Это может быть только при условии, что  $C^{(\infty)}(t) = -C_\rho^{(\infty)}(t)$  или  $C^{(\infty)} = -\rho(\partial C^{(\infty)}/\partial\rho)$ . Решение этого уравнения дает

$$C^{(\infty)}(r; \rho, \Theta_c) = \frac{\rho_c}{\rho} C^{(\infty)}(r; \rho_c, \Theta_c) \equiv \frac{\rho_c}{\rho} C_c^{(\infty)}(r). \quad (121)$$

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

$$\rho \frac{\partial K}{\partial \rho} \omega^\delta + K \delta \omega^{\delta-1} \rho \frac{\partial \omega}{\partial \rho} = -K\omega^\delta. \quad (122)$$

Так как по определению  $\omega = \omega(r)$  является функцией  $r$ , а константа  $K$  от  $r$  не зависит, то равенство (122) может выполняться только при  $\omega_\rho = \rho(\partial\omega/\partial\rho) = \mu\omega$ , где  $\mu$  — некоторая новая константа (не путать с химическим потенциалом!). Подставляя  $\mu\omega(r)$  в (122) и сокращая на  $\omega^\delta$ , получаем уравнение

$$\rho \frac{\partial K}{\partial \rho} = -(1 + \mu\delta)K, \quad (123)$$

решение которого имеет вид  $K = (\rho_c/\rho)^{1+\mu\delta}$ . Подставляя это выражение в формулу (106) для  $A_0$ , находим, что  $A_0 \sim \rho^{(1-\mu\delta)/(1+\delta)}$ . Поэтому

$$A_\rho = \rho \frac{\partial A}{\partial \rho} = \lambda^\eta \rho \frac{\partial A_0}{\partial \rho} \sim -\frac{1-\mu\delta}{1+\delta} A_0 = \mu A_0. \quad (124)$$

Это равенство может выполняться только при  $\mu = -1$ . В результате окончательно имеем

$$\omega_\rho = \rho \frac{\partial \omega}{\partial \rho} = -\omega(r; \rho, \Theta_c) = \frac{\rho_c}{\rho} \omega(r; \rho_c, \Theta_c) \equiv \frac{\rho_c}{\rho} \omega^c, \quad (125)$$

$$K = \left(\frac{\rho_c}{\rho}\right)^{1-\delta}, \quad A_0 = \frac{\rho_c}{\rho} A_0^c, \quad D = \frac{\rho_c}{\rho} D^c, \quad (126)$$



откуда сразу следует, что

$$C^{(\infty)} = K\omega^\delta = \frac{\rho_c}{\rho} C^{(\infty)} \equiv \frac{\rho_c}{\rho} C_c^{(\infty)} \quad (\text{см. (121)}).$$

**Обсуждение.** В этом разделе мы, опираясь только на асимптотическое уравнение ОЦ и второе термодинамическое условие (73), получили следующие результаты:

а) показали, что обращение радиуса корреляции  $R_c$  в бесконечность приводит к тому, что оба условия, определяющие координаты критической точки на фазовой диаграмме, выполняются одновременно;

б) установили, что радиус корреляции  $R_c = 1/\lambda$  в критической точке является функцией только температуры  $\Theta$ ;

в) нашли значение константы  $K = (\rho_c/\rho)^{1-\delta}$  в формуле  $C^{(\infty)} = K\omega^\delta$ , которая оказалась функцией только плотности  $\rho$ , и

г) определили зависимость констант  $A_0$  и  $D$  от плотности  $\rho$  (см. ту же формулу (126)). Однако значения констант  $A_0^c$  и  $D^c$  в этих формулах мы пока что не нашли.

### 3.9. Соотношения подобия

Покажем теперь, что соотношения подобия могут быть получены непосредственно из уравнения ОЦ без привлечения каких бы то ни было дополнительных гипотез. С этой целью рассмотрим уравнение ОЦ, записанное в пространстве волновых векторов (см. (33), (34))

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) \frac{\sin \lambda t}{\lambda t} t^2 dt = \left[ 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\sin \lambda t}{\lambda t} t^2 dt \right]^{-1}. \quad (127)$$

Поскольку большим расстояниям  $r \rightarrow \infty$  соответствуют значения  $\lambda \rightarrow 0$ , то разлагая  $\sin \lambda t$  в ряд по  $\lambda$  и ограничиваясь первым не исчезающим членом, запишем левую часть (127) в виде

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) \frac{\sin \lambda t}{\lambda t} t^2 dt \rightarrow 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) t^2 dt \approx \approx 4\pi\rho \int_0^\infty h^{(\infty)}(t) t^2 dt, \quad (128)$$

где мы опустили 1 и заменили  $h$  на  $h^{(\infty)}$ , потому что интеграл  $\int_0^\infty h^{(\infty)}(t) t^2 dt$  расходится на верхнем пределе при  $\lambda \rightarrow 0$  (последнее из-за того, что в критической точке изотермическая сжимаемость обращается в бесконечность (см. (35)). Так как  $h^{(\infty)}$  задано (109), то подставив определяемое этой формулой выражение под знак интеграла в (128), получим

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(t) \frac{\sin \lambda t}{\lambda t} t^2 dt \rightarrow \rightarrow 4\pi\rho_c [A_0^c + D^c \Gamma(2-\eta)] \frac{\lambda^\eta}{\lambda^2}, \quad (129)$$

где  $\Gamma(z) = \int_0^\infty \exp(-\xi) \xi^{z-1} d\xi$  — гамма-функция Эйлера. Соответственно, переходя в правой части (127) к пределу  $\lambda \rightarrow 0$ , запишем

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

Согласно (97) выражение, стоящее здесь в квадратных скобках, равно нулю и поэтому

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

Здесь с учетом (109) и (126)

$$C^{(\infty)} = K\omega^\delta = \frac{\rho_c}{\rho} \lambda^{\delta(1+\eta)} \frac{\exp(-\delta t)}{t^{\delta(1+\eta)}} (t^\eta A_0^c + D^c)^\delta, \quad t' = \lambda t. \quad (130)$$

В результате после несложных преобразований имеем

$$\left[ 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(t) \frac{\sin \lambda t}{\lambda t} t^2 dt \right]^{-1} \rightarrow \frac{1}{4\pi\rho_c S_c} \frac{\lambda^{5-\delta(1+\eta)}}{\lambda^2}, \quad (131)$$

где

$$S_c = \int_0^\infty \exp(-\delta t) (t^\eta A_0^c + D^c)^\delta t^{5-\delta(1+\eta)} \frac{dt}{t} \quad (132)$$

и  $5 - \delta(1 + \eta) > 0$ . Приравнявая (129) и (131) и сокращая на  $\lambda^{-2}$ , получаем

$$4\pi\rho_c [A_0^c + D^c \Gamma(2-\eta)] \lambda^\eta = \frac{1}{4\pi\rho_c S_c} \lambda^{5-\delta(1+\eta)}. \quad (133)$$

Это равенство возможно только при условии, что показатели экспонент в левой и правой частях (133) совпадают, т.е. когда  $\eta = 5 - \delta(1 + \eta)$  или, что более привычно,

$$2 - \eta = 3 \frac{1 - \delta}{1 + \delta}. \quad (134)$$

Последнее соотношение совпадает с (84) при замене знака  $\geq$  на знак  $=$ . Это и доказывает правильность сделанного ранее утверждения, согласно которому введенная с помощью (104) константа  $\eta$  имеет смысл критического индекса. Кроме того, из (133) следует, что

$$A_0^c + D^c \Gamma(2-\eta) = \frac{1}{(4\pi\rho_c)^2 S_c}, \quad (135)$$

где согласно (106) и (126)

$$A_0^c = \left[ 2(2\pi\rho_c)^2 \int_0^\infty \exp(-\delta t) \left( \text{cht} - \frac{\text{sh}t}{t} \right) t^{2-\delta} dt \right]^{-1/(1+\delta)}. \quad (136)$$

Так как  $A_0^c = A_0^c(\delta)$ , а в  $S_c = S_c(\delta, \eta)$  индекс  $\eta$  может быть выражен через  $\delta$  с помощью соотношения (134), то (135) имеет смысл трансцендентного уравнения, определяющего амплитуду критической асимптотики  $D^c$  как функцию  $\delta$ ; от  $\Theta$  амплитуда  $D^c = D^c(\delta)$  не зависит.

С помощью уравнения ОЦ помимо (134) можно получить еще несколько соотношений подобия. Например, поскольку изотермическая сжимаемость  $\kappa_\Theta$  определяется формулой (48), постольку из (131) следует, что при  $\lambda \rightarrow 0$

$$\kappa_\Theta \rightarrow \frac{1}{4\pi\rho_c S_c \Theta} \lambda^{-(2-\eta)}. \quad (137)$$

Но по определению  $\kappa_\Theta \sim \varepsilon_\Theta^{-\gamma}$ , где  $\gamma$  — новый критический индекс. Но так как  $\lambda \sim \varepsilon_\Theta^\nu$  (см. (118)), то  $\kappa_\Theta \sim \lambda^{-(2-\eta)} \sim \varepsilon_\Theta^{-\nu(2-\eta)} \sim \varepsilon_\Theta^{-\gamma}$ , и, следовательно,

$$\gamma = \nu(2 - \eta). \quad (138)$$

Это также хорошо известное соотношение подобия. Аналогичным образом можно получить и некоторые другие соотношения (возможно, все). Можно, однако, рассуждать по-другому.

Мы получили из первых принципов по крайней мере два соотношения подобия (134) и (138), которые в точности совпадают с теми, которые следуют из гипотезы подобия Уидома (87) и (88). Тем самым мы подтвердили правильность этой гипотезы. Поэтому теперь, опираясь на нее, мы можем рассчитать все остальные соотношения подобия в точности так, как это делал сам Уидом.

**Обсуждение.** В этом разделе мы вывели некоторые соотношения между критическими индексами непосредственно из асимптотического уравнения ОЦ, подтвердив тем самым гипотезу подобия Уидома (но не Каданова!). Кроме того мы получили попутно уравнение (135), определяющее амплитуду критической асимптотики  $D = (\rho_c/\rho)D^c$  (см. формулы (109) и (126)), и установили, что амплитуда изотермической сжимаемости в окрестности критической точки зависит от амплитуды не только регулярной асимптотики  $A$ , но и критической асимптотики  $D$ . Этот результат важен постольку, поскольку он показывает, что, хотя регулярная асимптотика вырождается в окрестности критической точки, тем не менее пренебрегать ее вкладом в термодинамические функции нельзя.

### 3.10. Критическое уравнение Орнштейна–Цернике

Если теперь повнимательней присмотреться к полученным выше соотношениям, можно заметить, что с помощью асимптотического уравнения ОЦ (94) и двух условий (71) и (73), определяющих положение критической точки на фазовой диаграмме, мы нашли значения почти всех неизвестных параметров теории, *за исключением* критического индекса  $\delta$  (а значит, и остальных критических индексов, которые с помощью соотношений подобия выражаются через  $\delta$ ). Этот источник информации (т.е. асимптотическое уравнение ОЦ) исчерпан: по всей вероятности, с его помощью получить что-нибудь существенно новое уже невозможно. Поэтому для расчета конкретных значений критических индексов остается только обратиться к *полному* уравнению ОЦ (29а), которое в отличие от асимптотического уравнения описывает поведение функций распределения и на больших, и на малых расстояниях. Другими словами, надо предположить, что конкретные значения всех критических индексов определяются поведением функции распределения на *малых* расстояниях. Подобное утверждение уже само по себе крамольно, так как общепризнано, что критические индексы определяются большими расстояниями [11, 50]. Но если подойти к этой проблеме с позиций локальной статистической механики, то окажется, что ничего удивительного в нем нет. Действительно, из формул (52) и (58), определяющих вид асимптотики в регулярной области фазовой диаграммы, следует, что значения  $\lambda$  и  $A$  выражаются через интегралы от прямой корреляционной функции  $C(r)$ ,

заданной, как известно, только на малых расстояниях. Таким образом, в регулярной области фазовой диаграммы малые расстояния  $r < R_\Phi$ , где только потенциал  $\Phi$  и отличен от нуля, формируют асимптотику в области больших расстояний  $r > R$ , т.е. там, где  $\Phi = 0$ . Этот результат можно рассматривать как следствие основного постулата статистической механики Гиббса, согласно которому потенциал взаимодействия  $\Phi$  определяет *все* свойства вещества, поскольку

$$G \sim \exp \left[ -\frac{1}{\Theta} \sum \Phi_{i,j} \right].$$

Очевидно, что этот постулат должен действовать и в критической области. А из этого следует, что значения *всех* критических индексов должны определяться видом потенциала  $\Phi$ , т.е. малыми расстояниями  $r < R$ . Именно поэтому значения критических индексов при локальном подходе могут быть найдены только с помощью полного уравнения ОЦ (29а).

Можно привести и иные соображения. Решающая роль малых расстояний просматривается и в других формулах статистической механики. Например, согласно формуле (27) внутренняя энергия  $e$ , приходящаяся на одну частицу, равна

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

и, следовательно, теплоемкость при постоянном объеме

$$c_V = \left( \frac{\partial e}{\partial \Theta} \right)_\rho = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty \frac{\Phi(r)}{\Theta} \times \\ \times \exp \left[ -\frac{\Phi(r)}{\Theta} + \omega(r) \right] \left[ \frac{\Phi(r)}{\Theta} + \Theta \frac{\partial \omega(r)}{\partial \Theta} \right] 4\pi r^2 dr. \quad (139)$$

Стоящий здесь под знаком интеграла потенциал взаимодействия  $\Phi(r) = 0$  при  $r > R$ . Поэтому в (27) и (139) интегралы берутся только по области малых расстояний  $r < R$ , область больших расстояний вклада в  $c_V$  не дает. В то же время известно, что теплоемкость  $c_V$  в критической точке имеет особенность (см. (75))

$$c_V \sim \varepsilon_\Theta^{-\alpha}, \quad (140)$$

где  $\alpha \approx 0,11$  — критический индекс. Так как формула (139) является строгим следствием постулатов статистической механики, то очевидно, что значение критического индекса  $\alpha$  определяется поведением функции распределения на малых расстояниях.

Можно привести и другой пример. Давление  $P$ , как известно, связано с функцией распределения формулой (25)

$$P = \rho \Theta - \frac{1}{6} \rho \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} G(r) 4\pi r^2 dr.$$

Она также предполагает, что величина  $P$  определяется областью малых расстояний  $r < R$ . В то же время в критической области для давления справедливо выражение

$$P(\rho, \Theta) = P(\rho_c, \Theta_c) + \text{const } \varepsilon_\rho^\delta, \quad (141)$$

где  $\varepsilon_p = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ . Отсюда следует, что и индекс  $\delta$  формируется на малых расстояниях. В рамках классической теории критических явлений эти факты не имеют объяснений. Но с точки зрения локального подхода они вполне естественны, так как этот подход предполагает, что *все* свойства вещества определяются малыми расстояниями  $r < R$ .

Итак, чтобы рассчитать конкретные значения критических индексов, надо обратиться к полному уравнению ОЦ (29а). Но, как я уже отмечал, оно *практически* незамкнуто. Поэтому к нему необходимо добавить уравнение замыкания (что типично для теории жидкостей вообще). Но в данном случае произвол в выборе уравнения замыкания ограничен тем, что согласно условию (102) в самой критической точке асимптотика прямой корреляционной функции определяется формулой

$$C^{(\infty)}(r) = \omega^\delta(r) \quad (142)$$

(напомню, что согласно (126) константа  $K = 1$  при  $\rho = \rho_c$ ). В данном случае произвол возникает только в способе экстраполяции этого выражения на малые расстояния  $r < R$ . Простейшее предположение, которое можно сделать, — считать, что формула (142) справедлива на любых расстояниях  $0 \leq r \leq \infty$ . Тогда критическое уравнение ОЦ принимает вид

$$h(r) = \omega^\delta(r) + \rho \int_V \omega^\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_3|) h(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) d^3r_3. \quad (143)$$

Это уравнение содержит неизвестный критический индекс  $\delta$ , для определения которого мы должны воспользоваться соотношением

$$1 - 4\pi\rho \int_0^\infty \omega^\delta(r) r^2 dr = 0, \quad (144)$$

являющимся следствием термодинамического условия (97), определяющего положение критической точки на фазовой диаграмме, и уравнения замыкания (142). И если окажется, что равенство (144) выполняется лишь приближенно, мы должны будем слегка подправить замыкание (142) на малых расстояниях. И снова я должен подчеркнуть, что подобная процедура типична для теории жидкостей.

### 3.11. Summa summarum

Теперь уже можно сравнить два подхода: один — глобальный, основанный на распределении Гиббса, другой — локальный, основанный на уравнении ОЦ. Прежде всего отметим, что всюду, где критические параметры жидкости были определены двумя способами одновременно, результаты оказались одними и теми же; каких-либо расхождений между ними обнаружить не удалось, что еще раз подтверждает эквивалентность обоих подходов. Но в то же время между ними есть и одно принципиальное различие: все, что в глобальном подходе *постулируется* (например, обращение радиуса корреляции в бесконечность, универсальность асимптотики функции распределения и т.д.), при локальном подходе *выводится* из первых принципов (т.е. из уравнения ОЦ). Тем самым локальный подход как бы подводит базис под те гипотезы, которые были использованы Кадановым и Вильсоном при построении своей

теории. При этом он позволяет по-новому взглянуть на некоторые из них.

Центральной из этих гипотез является гипотеза Каданова об универсальном подобии всех систем в критической точке, на основе которой реальный гамильтониан, зависящий от потенциала взаимодействия частиц, заменяется блочным, не зависящим от вида потенциала. Мы видели, что на больших расстояниях функции распределения всех веществ *независимо* от вида потенциала имеют одну и ту же асимптотику (с точностью до значений констант  $A_0$  и  $D$ , которые у различных веществ могут быть разными; см. формулу (108)). Если поставить себе задачу описывать только те эффекты, которые определяются асимптотикой функций распределения, тогда подобная замена вполне обоснована. Но многие эффекты (в том числе и конкретные значения критических индексов) существенно зависят от поведения функций распределения на малых расстояниях (см. раздел 3.10). При их рассмотрении, конечно, нельзя переходить к блочному гамильтониану. В то же время при локальном подходе постулат об универсальности функций распределения заменяется значительно более мягким предположением об универсальной асимптотике прямой корреляционной функции (см. (142)). При этом на поведение  $C(r)$  на малых расстояниях накладывается только одно дополнительное условие (144), заменяющее в данном случае условия термодинамической согласованности решения. Оказывается, что этого достаточно для того, чтобы на больших расстояниях асимптотика функции распределения также была универсальной. Но в то же время никаких ограничений на общую зависимость функций распределения от потенциала этот постулат не накладывает (подобная зависимость, как мы видели, может появиться только на малых расстояниях).

Следующий принципиальный шаг — вычисление критических индексов. Поскольку в теории Каданова — Вильсона проводится замена исходного гамильтониана блочным, не зависящим от потенциала, постольку в этой теории приходится вводить РГ-уравнения, не имеющие под собой статистического обоснования (в статистической механике не могут существовать уравнения, не зависящие от потенциала взаимодействия; исключением является только теория идеального газа). При локальном же подходе РГ-уравнения заменяются уравнением ОЦ, которое, конечно, содержит потенциал в качестве одного из параметров. В результате возникает новая проблема: если РГ-уравнения не зависят от потенциала, то и определяемые ими критические индексы автоматически будут универсальными. В то же время не ясно, как поведут себя решения уравнения ОЦ. Не исключено, что в этом случае какая-то зависимость критических индексов от потенциала появится; это, впрочем, требует специального анализа.

Хорошо известно, что критические индексы практически одинаковы как в жидкостях, так и в кристаллах [51]. Если в теории Каданова — Вильсона эта универсальность просто постулируется (путем введения единого блочного описания как жидкостей, так и кристаллов), то при локальном подходе она требует определенного пояснения. Фактически это пояснение уже было дано в разделе 2.5, в котором мы рассматривали понятие структуры. Коротко оно сводится к следующему. Кристаллическое состояние вещества всегда описывается фундаментальной системой двух уравнений (28), (29), определяющей

две функции распределения —  $G^{(1)}$  и  $G^{(2)}$ , первая из которых описывает симметрию кристаллической решетки, а вторая — взаимную корреляцию частиц, сидящих в соседних узлах решетки. Соответственно  $G^{(1)}$  определена во всем (бесконечном) объеме кристалла, тогда как  $G^{(2)}$  отлична от единицы только на малых расстояниях (поскольку корреляция возникает только между ближайшими соседями). В критической точке радиус корреляции в кристаллах возрастает до бесконечности точно так же, как и в жидкостях, а одна и та же причина порождает одно и то же следствие — возникновение бесконечных флуктуаций.

В современной теории критических явлений важную роль играет критерий Гинзбурга, который фактически определяет границы критической области как области, в которой флуктуации играют определяющую роль [55]. Вместо этого при локальном подходе естественным образом возникает другой критерий, целиком основанный на полученных выше результатах. Действительно, обратимся к формуле (109), описывающей асимптотику корреляционной функции и в критической, и в регулярной области. Будем считать, что граница между этими областями пролегает при значении  $\lambda = \tilde{\lambda}$ , при котором оба члена в (109) дают одинаковый вклад при  $r = \sigma$ , где  $\sigma$  — диаметр частиц. Отсюда сразу находим

$$\tilde{\lambda} = \left( \frac{D}{\sigma^\eta A_0} \right)^{1/\eta} \approx \left( \frac{D}{\sigma^\eta A_0} \right)^{20} \quad (145)$$

(здесь мы для оценки воспользовались эмпирическим значением  $\eta \approx 0,05 = 1/20$ ; см. формулу (80)). Так как практический интерес представляет не столько параметр  $\tilde{\lambda}$ , сколько параметр  $\varepsilon_\theta = (\theta - \theta_c)/\theta_c$ , то учитывая, что  $\lambda \sim \varepsilon_\theta^v$  (см. формулу (118)), получим

$$\tilde{\varepsilon}_\theta \approx \left( \frac{D}{\sigma^\eta A_0} \right)^{1/v\eta} \approx \left( \frac{D}{\sigma^\eta A_0} \right)^{32} \quad (146)$$

(здесь мы учли, что  $v \approx 0,63$ ; см. (79)). Так как  $\sigma^{1/20} \approx 1$ , то граница между регулярной и критической областями, в основном, определяется отношением  $D/A_0$ . Очевидно, что физический смысл условия (146) тот же, что и критерия Гинзбурга.

Определяемая с помощью (146) критическая область, как правило, очень невелика. В то же время, как известно, влияние критической точки распространяется на весьма значительную область фазовой диаграммы. Объясняется это тем, что в этой квазикритической области фазовой диаграммы значения параметра  $\lambda_{\max}$  все еще достаточно малы. Поэтому, хотя здесь уже можно пренебречь вкладом критической асимптотики, тем не менее коридор для регулярной асимптотики

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$$

остается весьма узким. В результате этого все константы  $\lambda_k \approx \lambda$ . Вынося на этом основании  $\exp(-\lambda r)$  в (55) из-под знака суммы, получаем почти универсальную асимптотику

$$\omega^{(\infty)} \approx A \frac{\exp(-\lambda r)}{r}. \quad (147)$$

Можно думать, что, пока эта приближенная формула достаточно хорошо описывает асимптотику корреля-

ционных функций, до тех пор в регулярной области фазовой диаграммы выполняются законы подобия, одинаковые для всех жидкостей. Но, конечно, вдали от критической точки, где набор корней трансцендентного уравнения  $\lambda_k$  может быть индивидуальным для каждого вещества, ни о каком подобии не может быть и речи. По всей вероятности, именно этим объясняются неудачи всевозможных попыток получения универсального уравнения состояния, справедливого для всех веществ и для всей регулярной области фазовой диаграммы, берущих начало от классической работы Ван-дер Ваальса.

И, наконец, последнее. При температуре  $\theta < \theta_c$  система является двухфазной (см. рис. 2). Подобные состояния не описываются ни однофазным распределением Гиббса (см. раздел 2.3), ни уравнением ОЦ, которое в этом интервале плотностей не имеет решений (см. раздел 2.5). Поэтому для описания вещества ниже критической температуры, строго говоря, не годятся ни теория Вильсона, ни локальный подход, развитый на основе уравнения ОЦ. Здесь нужны какие-то новые идеи.

#### 4. Заключение

Настоящий обзор посвящен проблеме фазовых переходов. Поэтому естественно, что фазовые переходы в нем рассматривались в первую очередь. Но не менее важно и другое. В нем было показано, что проблема фазовых переходов не может быть решена в рамках глобального подхода Гиббса — необходим переход к локальному описанию, основанному на фундаментальной системе уравнений (ФСУ). Это отнюдь не означает отказ от основных положений статистической механики, так как локальный подход является столь же строгим следствием ее постулатов, как и глобальный подход Гиббса (хотя многие и сомневаются в этом). Частично я обосновал это утверждение в разделе 2.5; здесь же я хочу подвести итоги дискуссии об эквивалентности двух подходов. Эта проблема, как мне кажется, имеет достаточно общее значение.

В основе классической статистической механики лежит система уравнений Ньютона, описывающая движение каждой из молекул данного вещества в отдельности. Путем тождественных математических преобразований эта система превращается сначала в уравнение Лиувилля, а затем в иерархию уравнений ББГКИ. В равновесных системах функции распределения не зависят от времени, в результате чего более общая неравновесная иерархия ББГКИ вырождается в равновесную иерархию. Распределение Гиббса оказывается решением последнего из уравнений этой иерархии, а ФСУ представляет собой свертку всей равновесной иерархии в систему двух интегральных уравнений для одно- и двухчастичной функции распределения. Поскольку ни в том, ни в другом случаях никаких приближений или упрощений не делается, постольку и распределение Гиббса, и ФСУ являются строгим следствием исходных уравнений Ньютона (подробно этот круг вопросов был рассмотрен мной в [2]). На этих фактах и основывается мое утверждение об эквивалентности обоих подходов.

Но эквивалентность подходов отнюдь не означает их тождественность. Каждый подход имеет свои преимущества, позволяет раскрыть свою особую сторону явлений, каждый имеет свою область применимости.

В сущности, равновесная статистическая механика должна решить четыре основные задачи:

- 1) обосновать законы термодинамики,
- 2) научиться рассчитывать структуру и
- 3) термодинамические параметры вещества, а также
- 4) определять положение кривых фазовых равновесий на фазовой диаграмме.

Первая из этих задач была с блеском решена Гиббсом на основе предложенного им распределения, дающего глобальное описание системы. Для этой цели можно, конечно, использовать и локальный подход, но соответствующее доказательство будет значительно менее эффективным и красивым.

Задача определения самого понятия "структура вещества" может быть решена только в рамках локального подхода; в теории Гиббса такого понятия нет. Расчет структуры конкретного вещества также может быть проведен в рамках локального подхода на основе ФСУ. Но распределение Гиббса в настоящее время позволяет провести такой расчет более эффективно (я имею в виду метод Монте-Карло). Однако следует помнить, что в методе Монте-Карло мы имеем дело не с глобальным подходом Гиббса в чистом виде, а с некоторой "смесью" подходов. В этом методе расчеты всегда ведутся не для всей системы, содержащей  $N \approx \infty$  частиц, а лишь для малых подсистем, состоящих из нескольких сотен или тысяч частиц. Это, по существу, уже является отходом от идеи глобального описания Гиббса. И, что не менее важно, при всех расчетах де-факто используется аппарат функций распределения, лежащий в основе локального подхода (ср. формулы (18) и (25), а также (26) и (27)).

Про третью задачу можно сказать то же самое, что и про вторую, так как после того, как проведен расчет структуры, термодинамические параметры вещества находятся простым взятием квадратур.

Наконец, при решении четвертой задачи основная роль принадлежит локальному подходу. Причин этому несколько. Во-первых, само понятие "фазовый переход" означает, что в этом процессе происходит изменение структуры вещества, а, как я уже писал, представление о структуре органично возникает в локальном подходе и совершенно чуждо подходу Гиббса. Во-вторых, все фазовые переходы связаны с возникновением флуктуаций бесконечно больших размеров (вспомним, что зародыш новой фазы, находящийся в равновесии с материнской фазой, должен иметь бесконечный радиус). Все это указывает на то, что здесь мы должны исследовать одновременное поведение очень большого числа частиц, что сделать в методе Гиббса очень сложно. В то же время при локальном подходе для этого достаточно исследовать асимптотику функции распределения, что не представляет особых трудностей.

Если теперь попытаться подвести итоги по проблеме собственно фазовых переходов, то можно сказать, что сейчас открываются новые возможности в области теории как фазовых переходов первого рода, так и критических явлений. Этот результат, пожалуй, является главным.

Автор благодарен В.И. Ролдугину за плодотворные дискуссии, а также признателен Российскому фонду фундаментальных исследований, без финансовой поддержки которого эта работа не могла бы быть выполнена.

## Список литературы

1. Ornstein L S, Zernike F *Proc. Kon. Akad. Wet.* **17** 793 (1914)
2. Мартынов Г А *УФН* **166** 1105 (1996)
3. Morita T, Hiroike K *Prog. Theor. Phys.* **23** 1003 (1960); **25** 537 (1961); Hiroike K *Prog. Theor. Phys.* **24** 317 (1960)
4. Lee T D, Yang C N *Phys. Rev.* **87** 410 (1952)
5. Huang K *Statistical Mechanics* (New York: Wiley, 1963)
6. Haymet A D J *Prog. Solid State Chem.* **17** 1 (1986)
7. Laird B B, Mc-Coy J D, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **87** 5449 (1987)
8. Van Hove L *Physica* **15** 951 (1949)
9. Uhlenbeck G E, Ford G W *Lectures in Statistical Mechanics* (Providence, Rhode Island: American Mathematical Society, 1963) [Уленбек Дж, Форд Дж Лекции по статистической механике (М.: Мир, 1965)]
10. Baxter R J *J. Chem. Phys.* **49** 2770 (1968)
11. Balescu R *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (New York: Wiley, 1975) [Балеску Р Равновесная и неравновесная статистическая механика (М.: Мир, 1978)]
12. Baus M J *Stat. Phys.* **48** 1129 (1987)
13. Martynov G A, Sarkisov G N *Phys. Rev. B* **42** 2504 (1990)
14. Мартынов Г А, Саркисов Г Н *Кристаллография* **34** 541, 545 (1989)
15. Замалин В М, Норман Г Э, Филинов В С *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике* (М.: Наука, 1977)
16. Скрипов В П *Метастабильные состояния и фазовые переходы* (Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997)
17. Isakov S N *Commun. Math. Phys.* **95** 427 (1984)
18. Walas S M *Phase Equilibrium in Chemical Engineering* (Sydney: Butterworth Pub., 1985) [Уэйлес С М Фазовые равновесия в химической технологии Т. 1 (М.: Мир, 1989)]
19. Аграфонов Ю В, Мартынов Г А *Теор. и мат. физика* **90** 113 (1992)
20. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
21. Климонтович Ю Л *Статистическая физика* (М.: Наука, 1982)
22. Климонтович Ю Л *Статистическая теория открытых систем* (М.: ТОО "Янус", 1995)
23. Martynov G A *Classical Statistical Mechanics* (Fundamental Theories of Physics, Vol. 89) (Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1997)
24. Абросимов Б Г, Аринштейн Э А, Назин Г И *Изв. вузов. Сер. Физика* (9) 134 (1969); (7) 150 (1969)
25. Percus J K, Yevick G J *Phys. Rev.* **110** 1 (1958)
26. Lebowitz J L, Percus J K *J. Phys. Rev.* **144** 251 (1966)
27. Madden W G, Rice S A *J. Chem. Phys.* **72** 4208 (1980)
28. Martynov G A, Sarkisov G N *Mol. Phys.* **49** 1495 (1983)
29. Rogers F J, Young D A *Phys. Rev. A* **30** 999 (1984)
30. Zerah G, Hansen J J *J. Chem. Phys.* **84** 2336 (1986)
31. Duh D-M, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **97** 7716 (1992)
32. Duh D-M, Haymet A D J *J. Chem. Phys.* **103** 2625 (1995)
33. Duh D-M, Henderson D J *J. Chem. Phys.* **104** 6743 (1996)
34. Henderson D, Sokolowski S J *J. Chem. Phys.* **103** 7541 (1995)
35. Llano-Restrepo M, Chapman W G J *J. Chem. Phys.* **100** 5139 (1994)
36. Martynov G A, Vompe A G *Phys. Rev. E* **47** 1012 (1993)
37. Vompe A G, Martynov G A *J. Chem. Phys.* **100** 5244 (1994)
38. Weeks J D, Chandler D, Andersen H C *J. Chem. Phys.* **54** 5237 (1971)
39. Наберухин Ю И *ЖСХ* **22** (6) 62 (1981)
40. Medvedev N N *J. Phys. Cond. Mat.* **2** 9145 (1990)
41. Bernal J D *Proc. R. Soc. London Ser. A* **280** 299 (1964)
42. Lotfi A, Vrabec J, Fisher J *Mol. Phys.* **76** 1319 (1992)
43. Panagiotopoulos A Z *Int. J. Thermophys.* **15** 1057 (1994)
44. Vompe A G, Martynov G A *J. Chem. Phys.* **106** 6095 (1997)
45. Barker J A, Leonard P J, Pompe A J *J. Chem. Phys.* **44** 4206 (1966)
46. Widom B J *J. Chem. Phys.* **43** 3898 (1965)
47. Evans R, Leote de Carvalho R J, Hoyie D C *J. Chem. Phys.* **100** 591 (1994)
48. Martynov G A, Sarkisov G N *J. Chem. Phys.* **93** 3445 (1990)
49. Martynov G A *Fundamental Theory of Liquids* (Bristol, Philadelphia, New York: A. Hilger, 1992)
50. Domb C *The Critical Point* (London: Taylor & Francis, 1996)

- |   |   |
|---|---|
| 51. Анисимов М А <i>Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах</i> (М.: Наука, 1987) | 53. Martynov G A <i>Mol. Phys.</i> <b>42</b> 329 (1981)         |
| 52. Мартынов Г А <i>ТМФ</i> <b>22</b> 85 (1975)   | 54. Landau L D <i>Phys. Z. Sowjetunion</i> <b>11</b> 545 (1937) |
|   | 55. Гинзбург В Л <i>ФТТ</i> <b>2</b> 2031 (1960)                |

## The problem of phase transitions in statistical mechanics

**G.A. Martynov**

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences*

*Leninskiĭ prosp. 31, 117915 Moscow, Russian Federation*

*Tel. (7-095) 125-35 04*

*E-mail: martynov@lmm.phyche.msk.su*

The first part of this review deals with the one-phase approach to the statistical theory of phase transitions. This approach is based on the assumption that a phase transition of the first kind is due to the loss of stability by the host phase. We demonstrate that it is practically impossible to find the coordinates of the points of phase transition using this criterion in the framework of the global Gibbs theory which describes the state of the entire macroscopic system. On the basis of Ornstein–Zernicke equation we formulate the local approach that analyzes the state of matter inside the correlation sphere of radius  $R_c \approx 10\text{\AA}$ . This approach is proved to be as rigorous as the Gibbs theory. In the context of the local approach we formulate the criterion that allows finding the points of phase transition without calculating the chemical potential and the pressure of the second concurrent phase. In the second part of the review we consider phase transitions of the second kind (critical phenomena). Based on the global Gibbs approach, the Kadanov–Wilson theory of critical phenomena is analyzed. Again we use the Ornstein–Zernicke equation to formulate the local theory of critical phenomena. With regard to experimentally observable quantities this theory yields precisely the same results as the Kadanov–Wilson theory; secondly, the local approach allows predicting many previously unknown details of critical phenomena, and thirdly, the local approach paves the way towards constructing a unified theory of liquids that will describe the behavior of matter not only in the regular part of the phase diagram, but also at the critical point and in its neighborhood.

PACS numbers: **05.70.–a**, **64.60.–i**, **64.70.–p**, **81.60.–s**

Bibliography — 55 references

*Received 18 March 1998, revised 19 January 1999*