

# ФАЗОВА І КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА ІОННИХ ПЛИНІВ

О.В. ПАЦАГАН, І.М. МРИГЛОД

Інститут фізики конденсованих систем НАН України  
(Вул. Свєтцицького, 1, Львів 79011)

УДК 538.9  
©2010

Понад п'ятнадцять років тривають активні експериментальні та теоретичні дослідження фазових переходів і критичної поведінки іонних плинів. У значній мірі вони були стимульовані суперечливими результатами експериментальних спостережень, що виявили три типи критичної поведінки в іонних плинах: класичну, ізингоподібну та проміжну (кросоверного типу). Використання методів аналітичної теорії ускладнювалося тим, що навіть для найпростішої моделі іонного плинину – так званої обмеженої примітивної моделі (restricted primitive model – RPM) – розрахунок фазової діаграми і параметрів критичної точки газ–рідина є зовсім нетривіальною задачею. Не менш драматичною через визначальну роль далекодієвих кулонівських взаємодій виявилася історія використання до таких систем методів комп'ютерного моделювання. Лише недавно було доведено, що критична поведінка RPM належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга із надзвичайно вузькою асимптотичною областю. Внаслідок цього при врахуванні короткодійних взаємодій у цій моделі важливу роль відіграють ефекти кросовера. З іншого боку, при описі реальних іонних плинів необхідно враховувати ефекти асиметрії у зарядах та розмірах іонів, а також роль розчинника. У цій роботі зроблено огляд основних результатів майже двадцятирічної історії досліджень фазової і критичної поведінки іонних систем із домінуючою кулонівською взаємодією.

4.2. *Теоретичні дослідження критичної поведінки RPM*

4.3. *Ефективний гамільтоніан RPM в околі критичної точки газ–рідина*

4.4. *Кореляції заряд–заряд у моделях іонного плинину*

4.5. *Кросоверна поведінка моделі іонного плинину з короткодійними взаємодіями*

5. **Фазова поведінка асиметричних моделей іонного плинину: примітивні моделі із зарядовою асиметрією**

6. **Висновки**

## 1. Вступ

Іонні плини, до яких належать розплави солей, розчини електролітів та іонні рідини належать до переліку центральних об'єктів досліджень у таких галузях науки, як хімічна фізика і фізична хімія, електрохімія, хімічна інженерія і науки про Землю. Ці системи оточують нас у повсякденному побуті і є складовою частиною біологічних систем.

Важливість теоретичного вивчення термодинамічних властивостей іонних систем, включаючи їх фазову поведінку, зроста останніми роками у зв'язку з отриманням нових іонних рідин, що належать до матеріалів так званої “зеленої хімії” і які створюють передумови для переходу до чистого способу проведення хімічних процесів. Нові іонні рідини залишаються рідинами при кімнатній температурі і мають такі фізичні властивості, які роблять їх дуже перспективними у ролі розчинників для хімічної промисловості. Зокрема вони є хорошими розчинниками для багатьох неорганічних і органічних матеріалів, мають зникаючо малий тиск пари (низьку леткість), широку рідинну область, є термічно стійкими аж до 200 °С. Вони є інертними до повітря і води, не змішуються із низкою органічних розчинників і можуть виступати в ролі неводних полярних альтернатив для двофазних систем. Вони також відносно недорогі і порівняно легко синтезуються [1]. Можливості різномані-

## ЗМІСТ

### 1. Вступ

### 2. Історія проблеми

### 3. Фазова діаграма RPM

3.1. *Критична точка газ–рідина: комп'ютерний експеримент*

3.2. *Критична точка газ–рідина: теорія середнього поля*

3.3. *Критична точка газ–рідина: теорія KSSHЕ*

3.4. *Перехід до іонного кристала: мезоскопічна польова теорія*

3.5. *Метод колективних змінних: зв'язок з іншими теоріями*

### 4. Критична поведінка “кулонівських” систем

4.1. *Критична поведінка RPM: комп'ютерний експеримент*



Рис. 1. Потенційні області застосування іонних рідин

тного застосування іонних рідин проілюстровано на рис. 1 [2].

Фундаментальний аспект теоретичних досліджень іонних плиннів полягає у необхідності врахування далекодіючої природи кулонівських взаємодій, оскільки у більшості випадків така взаємодія між частинками є домінуючою. Особливий інтерес становлять тут критичні властивості і фазова поведінка. Так, у системах із далекодіюною взаємодією можна було б очікувати класичну (середньопольову) критичну поведінку. З іншого боку – добре відомо, що далекодіюні взаємодії у розчинах електролітів екрануються при скінчених концентраціях іонів. Якою ж є критична поведінка у системах, де електростатична взаємодія відіграє основну роль? Пошук однозначної відповіді на це та інші питання, що стосуються фазової поведінки іонних плиннів, триває уже понад 15 років.

Нині добре встановленим є той факт, що обидва типи критичних точок рідина–газ і рідина–рідина (або плин–плин) у сумішах нейтральних компонент із домінуючими короткодійними взаємодіями належать до класу універсальності моделі Ізинга. Це означає, що в околі критичної точки характерною є така поведінка параметра порядку:

$$\varphi = \pm B_0 \tau^\beta (1 + B_1 \tau^\Delta + \dots). \quad (1)$$

Тут  $\varphi$  – це відхилення густини чи концентрації від критичного значення вздовж кривої співіснування,  $\tau = |T - T_c|/T$ ,  $T$  і  $T_c$  – це, відповідно, температура і критична температура. Перший доданок в (1) являє асимптотичну критичну границю, тоді як другий і наступні доданки описують поправки до цієї границі.  $\beta = 0,325(5) \pm 0,002$ ,  $\Delta = 0,52 \pm 0,02$  – універсальні критичні індекси тривимірної моделі Ізинга. На момент, коли питання критичної поведінки не-

іонних плиннів і їх сумішей було однозначно вирішено, дискусія щодо критичної поведінки іонних систем тільки започаткувалася.

Ця стаття має оглядовий характер і містить результати, що стосуються фазової та критичної поведінки іонних плиннів, які було отримано впродовж останніх 20-ти років. План цього огляду такий. У другому розділі висвітлено історію проблеми. Третій розділ присвячено фазовій поведінці найпростішої моделі іонного плинну – обмеженій примітивній моделі (restricted primitive model – RPM). Тут наведено короткий підсумок результатів, отриманих методами комп'ютерного моделювання, проте основну увагу приділено теоретичним підходам, зокрема середньопольовим теоріям, таким як теорія Дебая–Гюккеля і середньосферичне наближення та їх модифікації, а також недавно розвинутим теоріям, що використовують методи функціонального інтегрування. Застосування цих теорій продемонстровано на конкретних прикладах (критична точка газ–рідина і фазовий перехід до іонного кристала). Четвертий розділ присвячено критичній поведінці “кулонівських” систем. Мова іде як про результати, отримані методами комп'ютерного експерименту, так і про теоретичні дослідження проблеми, зокрема про оцінки температури Гінзбурга, побудову ефективного гамільтоніана та поведінку кореляційної функції заряд–заряд поблизу критичної точки газ–рідина. У п'ятому розділі зроблено огляд результатів, що отримані різними методами для параметрів критичної точки газ–рідина для примітивної моделі із зарядовою асиметрією. У шостому розділі підведено підсумки, а також окреслено основні проблеми, які потребують подальших досліджень.

## 2. Історія проблеми

Інтерес до фазових діаграм і критичних явищ в іонних плинах був викликаний суперечливими результатами експериментальних спостережень [3], що стосувались критичної поведінки цих систем. Дискусію було розпочато у 1972 р. роботою Бубака і Франка [4], у якій автори повідомили про якісно відмінну поведінку деяких іонних плиннів порівняно із випадком неіонних систем. Авторами роботи [5] було спостережено стрімкий кросвер із середньопольової до ізінгівської поведінки поблизу критичної точки розчинення у розчині Na в рідкому аміаку. Пізніше таку ж поведінку для цієї системи було підтверджено точнішими експериментами [3]. У 1990 р. Піцер і співробітники [6] знову повідомили про класичну критичну поведінку для синтезованої “симетричної” органічної

солі  $N_{2226}B_{2226}$  (триетил *n*-гексил амоній–триетил *n*-гексилборит) у дифениловому ефірі з  $\beta \simeq 0,48$  в інтервалі  $10^{-4} \geq \tau \leq 10^{-1}$ . Іншими авторами у 1992 р. було знову підтверджено класичну поведінку у цій системі [3]. У 1993 р. у своїй оглядовій роботі Левелт Сенгерс і Гівен (див. роботу [3] і список посилань у ній) підсумували, що станом на біжучий момент виявлено три типи критичної поведінки іонних плинів, а саме: ізингоподібна, класична і поведінка кросоверного типу. Відповідно іонні плинні було умовно поділено на два основні класи:

– “*сольвофобні*” системи, у яких електростатичні сили не є визначальними у формуванні критичної поведінки (з розчинниками, що характеризуються, як правило, великим значенням діелектричної сталості), а їх критична поведінка належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. До цих систем належить більшість слабо дисоційованих водних розчинів органічних субстанцій поблизу критичної точки розчинення. Спільною рисою цих сумішей є те, що розчинена речовина складається з досить великих органічних молекул. Прикладами таких систем можуть бути водні розчини іонних систем  $C_3H_7COOH$ ,  $(C_2H_5)_3N$ ,  $(C_2H_{11})_4NBr$  [3];

– “*кулонівські*” системи, у яких фазове розшарування визначається в основному кулонівськими взаємодіями (для розчинника є характерною низька діелектрична стала). Представниками цього класу є суміші складних (часто органічних) солей з неводними розчинниками поблизу критичної точки розчинення, наприклад,  $N_{2226}^+B_{2226}^-$  у дифениловому ефірі [6].

Фактично робота [3] започаткувала активне вивчення характеру критичної і фазової поведінки іонних плинів. Серед експериментальних робіт слід відзначити роботи Нараяна і Піцера [7–9], роботи Анісімова зі співавторами [10, 11] та роботи німецьких вчених Шроера, Вейнгартнера, Віганд та ін. [12–17], які досліджують критичну поведінку іонних плинів уже більше 15-ти років.

Результати експериментальних досліджень можна коротко підсумувати таким чином: переважна більшість експериментів передбачають, що критична точка газ–рідина і рідина–рідина в іонних плинах належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. Експерименти, зокрема експерименти Піцера, в яких раніше спостерігалася середньопольова критична поведінка, не були відтворені у пізніших роботах [13]. Водночас у деяких експериментах, зокрема на системі  $Na-NH_3$ , досить близько до критичної точки спостерігали кросовер до середньопольової поведінки [16, 17].

Базовою моделлю для теоретичного вивчення іонних систем, включаючи розчини електролітів, розплавлені солі та колоїди, є так звана обмежена примітивна модель (RPM), у якій іонний плин моделюється як електронейтральна бінарна суміш заряджених твердих сфер однакового діаметра, що знаходяться у безструктурному діелектричному середовищі. Потенціал попарної взаємодії у цій моделі має вигляд

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{\epsilon r}, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad q_\alpha = \pm q, \quad (2)$$

де  $\sigma$  – діаметр твердої сфери;  $q_\alpha$  – заряд іона сорту  $\alpha$ ;  $\epsilon$  – діелектрична стала. Нижче будемо використовувати безрозмірні температуру і густину, масштабуючи термічну енергію  $k_B T$  в одиницях максимальної глибини кулонівського потенціалу на контакті,  $\varepsilon = q^2/\epsilon\sigma$ , а густину через величину виключеного об’єму:  $T^* = k_B T \epsilon \sigma / q^2$ ,  $\rho^* = \rho \sigma^3$ . Виявилось, що незважаючи на відносну простоту, ця модель має зв’язок з експериментальними спостереженнями. Зокрема відомим є той факт, що фазові переходи рідина–рідина у багатьох розчинах одновалентних (1:1) низькоплавких солей в органічних розчинниках із низькою діелектричною сталою загалом узгоджуються з даними для критичних параметрів, що передбачені за допомогою RPM [12] (див. рис. 2).

Вперше існування критичної точки газ–рідина в RPM було передбачено в роботі Стіллінжера і Ловетта наприкінці 60-х рр. [18], де автори представили лише схематичну фазову діаграму. У 1970 р. існування критичної точки в цій моделі було підтверджено результатами, отриманими методом Монте-Карло (МК) [19]. Проте отримані значення для критичних параметрів ( $T_c^* \approx 0,095$ ,  $\rho_c^* \approx 0,17$ ) не можна було вважати надійними внаслідок коротких часів моделювання і відносно малу кількість частинок (32 частинки, що явно фігурували в розрахунках). У 1976 р. Стелл, Ву і Ларсен [20], використовуючи різні наближення для надлишкової вільної енергії Гельмгольца, остаточно підтвердили існування в RPM фазового розділення у розведену однорідну іонну фазу (збіднену іонами) і густу однорідну іонну фазу (збагачену іонами), аналогічного до фазового переходу газ–рідина у простих плинах із такими координатами критичної точки:  $T_c^* \approx 0,085$  і  $\rho_c^* \approx 0,01$ . Подальші теоретичні дослідження критичної точки газ–рідина в RPM продовжилися у 90-х рр. минулого століття.

Слід зазначити, що аналітичні теоретичні дослідження критичної точки газ–рідина для найпростішої моделі іонного плинну значною мірою спіралі-

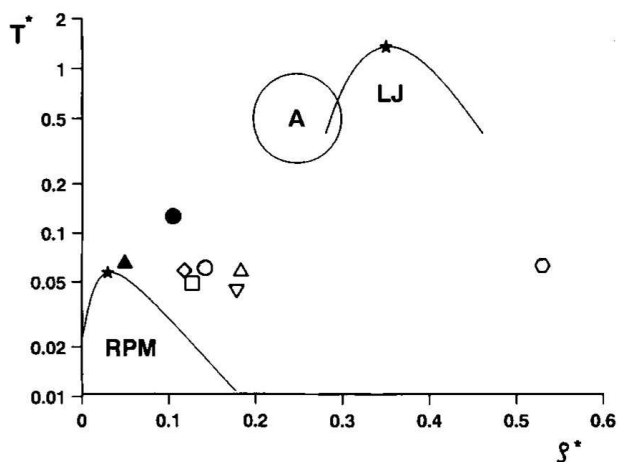


Рис. 2. Критичні точки обмеженої примітивної моделі електроліту і плинну Леннарда-Джонса порівняно з експериментальними даними: (○)  $\text{Bu}_4\text{NPic} + 1\text{-chloroheptane}$ ; (△)  $\text{Bu}_4\text{NPic} + \text{tridecanol}$ ; (▽)  $\text{Bu}_4\text{NPic} + \text{hexadecanol}$ ; (□)  $\text{Et}_3\text{HexN} + \text{Et}_3\text{HexB} + \text{diphenylether}$ ; (◇)  $\text{KI} + \text{SO}_2$ ; (▲)  $\text{NaCl}$ ; (●)  $\text{Na} + \text{NH}_3$ ; (шестикутник)  $\text{Et}_3\text{NH}_3\text{NO}_3 + n\text{-octanol}$ . Коло з буквою А показує місце знаходження критичних точок розчинення (верхньої і нижньої) у водних розчинах солей тетраалкіл аміаку. Рисунок взято з роботи [12]

ся на середньопольові теорії. Тут можна виділити два основні наближені підходи, а саме: узагальнену теорію Дебая-Гюккеля (ДГ), що розвивалася в роботах М. Фішера із співавторами [21–23], і підхід, що ґрунтується на середньосферичному наближенні (ССН), який представлений у роботах Дж. Стелла [24, 25]. Останнім часом фазову і критичну поведінку RPM почали вивчати також за допомогою функціональних методів, серед яких слід відзначити теоретико-польовий підхід, що використовує перетворення Габбарда-Стратоновича, так звану теорію KSSHE, запропоновану Ж.-М. Кайольом [26], мезоскопічну польову теорію, запропоновану А. Цях і Дж. Стеллом [27], а також теорію, що використовує метод колективних змінних (КЗ) [28].

Теоретичні дослідження фазової і критичної поведінки іонних плиннів було направлено насамперед на вирішення фундаментальних проблем, серед яких – обчислення параметрів критичної точки газ-рідина для RPM, дослідження термодинамічної поведінки моделі у близькому околі критичної точки, а також знаходження її повної фазової діаграми. При побудові повної фазової діаграми RPM аналіз стабільності системи показав [27, 29, 30], що у ній може відбуватися ще один фазовий перехід між зарядово-невпорядкованою і зарядово-впорядкованою фазами

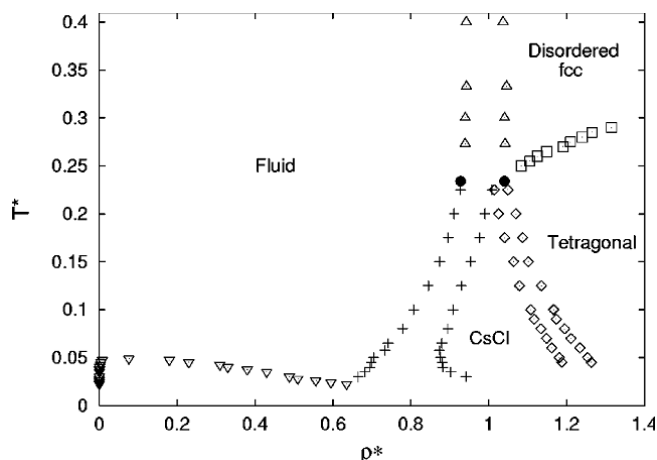


Рис. 3. Повна фазова діаграма RPM у площині  $T^* - \rho^*$ . Рисунок взято з роботи [32]

вздовж так званої  $\lambda$ -лінії. Проте існування  $\lambda$ -лінії у неперервній RPM досі не підтверджено методами комп'ютерного моделювання. Натомість у комп'ютерному експерименті [31–33] було знайдено перехід до іонного кристала типу CsCl при вищих значеннях густини (див. рис. 3).

З іншого боку, для того щоб зрозуміти фазову і критичну поведінку реальних іонних плиннів, важливим є дослідження складніших моделей, які враховують, зокрема, асиметрію у розмірах і зарядах, короткодійне притягання тощо. Останнім часом саме такі моделі все частіше стають об'єктом цікавості теоретиків.

### 3. Фазова діаграма RPM

#### 3.1. Критична точка газ-рідина: комп'ютерний експеримент

Хоча перша спроба отримання параметрів критичної точки для RPM у комп'ютерному експерименті (з використанням методу МК за постійного тиску) мала місце у 1970 р. [19], активні дослідження у цій області продовжились лише у 90-х роках минулого століття [34–44]. У цих дослідженнях, що використовували різні модифікації методу МК, було підтверджено існування в RPM фазового переходу газ-рідина, що спостерігається при дуже низьких температурах і густинах. При цьому виявилось, що крива співіснування газ-рідина має сильно асиметричну форму порівняно з відповідною кривою для простого плинну. Слід відзначити, що значення, отримані для параметрів критичної точки впродовж майже де-

сяти років, зазнавали суттєвих змін у процесі вдосконалення методів комп'ютерного моделювання, що активно розвивалися. Лише з використанням методу скінченно-мірного скейлінгу [45, 46] в межах методу МК у великому канонічному ансамблі вдалося досягти потрібної точності в обчисленні критичних показників і критичних параметрів. Різними групами було отримано такі результати для критичних параметрів:  $T_c^* = 0,0490 \pm 0,0003$ ,  $\rho_c^* = 0,070 \pm 0,005$  [41],  $T_c^* = 0,0488 \pm 0,0002$ ,  $\rho_c^* = 0,080 \pm 0,005$  [39],  $T_c^* = 0,0492 \pm 0,0003$ ,  $\rho_c^* = 0,062 \pm 0,005$  [40]. Найновішими є значення:  $T_c^* = 0,05069(2)$ ,  $\rho_c^* = 0,0790(25)$ , що отримано з використанням “тонкої” дискретизації і нової схеми “неупередженої” скінченно-мірної екстраполяції [47], а також –  $T_c^* = 0,04917 \pm 0,00002$ ,  $\rho_c^* = 0,080 \pm 0,005$ , розраховані із застосуванням методу скінченно-мірного скейлінгу, який доповнювався гістограмним перенормуванням [48]. Як бачимо, усі недавні числові результати добре узгоджуються між собою.

### 3.2. Критична точка газ–рідина: теорія середнього поля

**Узагальнена теорія Дебая–Гюккеля.** Важливим поступом у розумінні природи іонних систем, особливо розчинів сильних електролітів, стала теорія Дебая–Гюккеля (ДГ) [49], запропонована у 1923 р. Ця теорія виявилася успішною для опису поведінки іонних систем при малих густинах (так званий граничний закон ДГ). Менш відомою є повна теорія ДГ, що враховує скінченність розмірів іонів, що моделюються твердими сферами з діаметром  $\sigma$ . Хронологічно можна виділити декілька етапів у спробах узагальнення повної теорії ДГ, як і середньосферичного наближення (ССН) (про що буде йти мова нижче) в контексті вивчення фазової поведінки RPM. Усі аспекти цих досліджень добре висвітлені Левіном і Фішером у роботі [23]. Коротко зупинимося на основних ідеях роботи [23]. Автори спочатку розглянули вираз для вільної енергії Гельмгольца,  $\bar{f} = -F/Vk_B T$ , в наближенні теорії ДГ, доповнивши його вільною енергією ідеального газу:

$$\bar{f}(T, \rho) = \bar{f}^{\text{id}}(T, \rho) + \bar{f}^{\text{DH}}(T, \rho), \quad (3)$$

де

$$\bar{f}^{\text{id}}(T, \rho) = \rho (1 - \ln[\rho \Lambda^3(T)/\xi(T)]) \quad (4)$$

– вільна енергія ідеального газу,

$$\bar{f}^{\text{DH}}(T, \rho) = [\ln(1+x) - x + \frac{1}{2}x^2]/4\pi\sigma^3 \simeq$$

$$\simeq \frac{\kappa_D^3}{12\pi} (1 - \frac{3}{4}x + \frac{3}{5}x^2 + \dots) \quad (5)$$

– це вільна енергія ДГ електронейтральної системи заряджених твердих сфер, де  $\kappa_D^2 = 4\pi \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} q_{\alpha}^2 / \epsilon k_B T$  – квадрат оберненого радіуса Дебая,  $x = \kappa_D \sigma$ ,  $\rho = \rho_+ + \rho_-$ ,  $\rho_{\alpha}$  – густина іонів сорту  $\alpha$ ,  $\xi(T)$  – внутрішня конфігураційна статистична сума (у випадку RPM  $\xi(T) = \xi = 1$ ). На основі виразу (3) неважко знайти значення для критичних параметрів:  $T_c^* = \frac{1}{16} \simeq 0,0625$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,00497$ . Ускладнення моделі шляхом урахування наявності твердого кору в наближенні другого віріального коефіцієнта ( $B^{HC2V} = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$ ) дещо змінює значення параметрів критичної точки [23]:  $T_c^* \simeq 0,06133$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,004551$ , проте критична густина залишається все ж значно меншою від результатів, отриманих методами комп'ютерного моделювання.

Подальший розвиток теорії йшов шляхом ускладнення моделі, а саме через включення у модель поряд із вільними іонами іонних пар (так званих диполів Б'єррума). Теорія Дебая–Гюккеля–Б'єррума (ДГБ) [50] приводить до такого ж результату для критичної температури, що і теорія ДГ, але суттєво покращує значення сумарної критичної густини ( $\rho_c^* = 0,045238$ ). Проте отримана в межах цієї теорії крива співіснування має нефізичну (бананоподібну) форму. Потрібно також відзначити, що врахування твердого кору на рівні наближення вільного об'єму в рамках цієї теорії, приводить до погіршення результатів. З іншого боку, врахування диполь-іонної взаємодії в теорії ДГБ (ДГБ–ДІ) дозволяє виправити форму кривої співіснування, хоча при цьому дещо погіршуються результати для критичної густини. Так, у роботі [23] отримано  $T_c^* \simeq 0,0574$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,0277$  без урахування твердого кору і  $T_c^* \simeq 0,0554$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,0259$  з урахування твердого кору в наближенні вільного об'єму, що відповідає об'ємоцентричній упаковці.

**Середньосферичне наближення і його модифікації.** Інша група теорій середньосферичного типу ґрунтується на середньосферичному наближенні (ССН), у якому для тривимірної RPM можна отримати аналітичний розв'язок. На відміну від теорії ДГ, ССН забезпечує самоузгоджений опис твердосферної частини потенціалу взаємодії: коли заряди зникають, ССН переходить у відоме наближення Перкуса–Євіка (ПЄ) для твердих сфер [51]. У ССН іонний внесок у густина вільної енергії Гельмгольца, що отримується через рівняння для внутрішньої енергії, має такий вигляд [52]:

$$\bar{f}^{\text{MSA}}(T, \rho) = [2 + 6x + 3x^2 - 2(1 + 2x)^{\frac{3}{2}}]/12\pi\sigma^3 \simeq$$

$$\simeq \frac{\kappa^3}{12\pi} \left[ 1 - \frac{3}{4}x + \frac{3}{4}x^2 - \dots \right]. \quad (6)$$

Тут використано такі ж позначення, як і у виразах (4),(5). Якщо до виразу (6) додати вільну енергію ідеального газу ( $f = f^{\text{id}} + f^{\text{MSA}}$ ), то можна отримати такі значення для параметрів критичної точки:  $T_c^* \simeq 0,0858$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,0398$ . ССН з урахуванням твердого кору в наближенні вільного об'єму (як для випадку об'ємоцентричної ґратки) дає  $T_c^* \simeq 0,08212$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,0221$ . Значення критичних параметрів у межах так званого повного ССН, яке враховує твердий кор у наближенні ПЄ, є такими:  $T_c^* = 0,079$ ,  $\rho_c^* = 0,014$  [24].

Простота ССН передбачає, що його можна покращити, подібно до того, як це було зроблено в теорії ДГ, шляхом включення у теорію ефектів, пов'язаних із асоціацією. Додавання ефектів спарювання Б'єррума до ССН із урахуванням твердого кору в наближенні вільного об'єму дає для критичних параметрів значення  $T_c^* \simeq 0,08237$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,03307$  і розумну форму для кривої співіснування [24].

Ебелінг і Гріго [53] запропонували природне і точніше визначення асоціації, ніж Б'єррум. Воно ґрунтується на формулюванні мінімізаційної умови на вільну енергію по відношенню до іонної густини  $\rho_\alpha$ , де  $\alpha = +, -$ . З урахуванням асоціації за Ебелінгом ССН дає для критичних параметрів значення  $T_c^* \simeq 0,08368$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,018$  і знову ж таки розумну форму кривої співіснування.

У роботах [54, 55] для вивчення фазової поведінки RPM також було застосовано підходи, що враховують асоціацію. Зокрема в [55], використовуючи формалізм Вертхайма для рівняння Орнштейна–Церніке, а також підхід, що є комбінацією “зв'язаного” ССН із простою інтерполяційною схемою, яка ґрунтується на термодинамічній теорії збурення Вертхайма, було обчислено координати критичної точки та крива співіснування газ–рідина для чотирьох різних констант асоціації. Отримані результати показують, що збільшення константи асоціації веде до пониження критичної температури і підвищення критичної густини, а також кращого узгодження з результатами комп'ютерного моделювання.

Отже, явне врахування ефектів асоціації приводить до деякого покращання кількісних оцінок для критичних параметрів RPM, зокрема критичної густини. Проте слід зауважити, що в RPM кластери утворюються в результаті дуже сильного кулонівського притягання між різнойменними іонами, коли вони наближаються один до одного. Очевидно, що цей сильно

нелінійний ефект не може бути добре описаний у межах лінійних теорій, таких як теорія ДГ і ССН.

Варто також наголосити, що обидві теорії ДГ і ССН є теоріями середньопольового типу і тому не можуть коректно описати критичну поведінку, зокрема почислити критичні індекси.

### 3.3. Критична точка газ–рідина: теорія KSSHE

Зовсім недавно у роботах [26, 56] було запропоновано теоретико-польовий підхід (теорія KSSHE) до опису класу примітивних моделей (РМ) іонних плиннів, що враховують наявність  $m$  сортів заряджених твердих сфер. Іони сорту  $\alpha$  характеризуються своїм діаметром  $\sigma_\alpha$  і електростатичним зарядом  $q_\alpha$ , а розчинник описується тільки діелектричною сталою у потенціалах взаємодії і, таким чином, його молекулярна структура не враховується явно. Також припускається, що для розчину виконується умова електронейтральності. У випадку двокомпонентної системи позитивних і негативних іонів однакового діаметра і однакового за величиною заряду РМ переходить у RPM.

Потенціал попарної взаємодії для  $m$ -компонентної РМ можна записати як суму двох внесків:

$$U_{\alpha\beta}(r) = v_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(r) + v_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r), \quad (7)$$

потенціалу твердих сфер  $v_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(r)$  та потенціалу кулонівської взаємодії  $v_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r)$ .

Використовуючи перетворення Стратоновича–Габбарда, в [56] отримано точне представлення для функціоналу великої статистичної суми (ВСС) моделі з потенціалом взаємодії (7) у вигляді

$$\Xi[\nu_\alpha] = \langle \Xi_{\text{HS}}[\{\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha\}] \rangle_{v_c}. \quad (8)$$

Тут  $\Xi_{\text{HS}}[\{\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha\}]$  – ВСС суміші твердих сфер у присутності локального хімічного потенціалу  $\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha$ , а  $\langle \dots \rangle_{v_c}$  позначає гаусове усереднення щодо дійсного скалярного поля  $\varphi(\mathbf{r})$ , спряженого до зарядової густини. У виразі (8) також використано такі позначення: польова змінна  $\phi_\alpha(1)$  є спряженою до локальної густини частинки сорту  $\alpha$ ;  $\bar{\nu}_\alpha = \nu_\alpha + \nu_\alpha^s$ , де  $\nu_\alpha = \beta\mu_\alpha$  – безрозмірний хімічний потенціал частинки сорту  $\alpha$ ,  $\nu_\alpha^s$  описує власну енергетичну частину для іона сорту  $\alpha$ , яка у випадку частинок скінченних розмірів (неточкових) є позитивно визначеною скінченною величиною.

Ввівши в дію KSSHE (ефективний гамільтоніан)

$$\mathcal{H}[\varphi] = \frac{1}{2} \langle \varphi | v_c^{-1} | \varphi \rangle - \ln \Xi_{\text{HS}}[\{\bar{\nu}_\alpha + i\phi_\alpha\}], \quad (9)$$

можна записати  $\Xi$  у звичному для теорії поля вигляді

$$\Xi[\nu_\alpha] = \mathcal{N}_{v_c}^{-1} \int \mathcal{D}\varphi \exp(-\mathcal{H}[\varphi]), \quad (10)$$

де

$$\mathcal{N}_{v_c} \equiv \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(-\frac{1}{2}\langle\varphi|v_c^{-1}|\varphi\rangle\right)$$

і використано позначення Дірака

$$\begin{aligned} \langle\varphi|A|\varphi\rangle &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2) \equiv \\ &\equiv \varphi(1)A(1, 2)\varphi(2). \end{aligned}$$

Польова змінна  $\varphi(1)$  пов'язана зі змінною  $\phi_\alpha(1)$  через співвідношення згортки  $\phi_\alpha(1) = \beta^{1/2}q_\alpha\tau_\alpha(1, 1')\varphi(1')$ , де передбачається інтегрування за координатою  $1'$ .  $\tau_\alpha(r)$  задає сферично-симетричний розподіл заряду всередині твердої сфери із  $\tau_\alpha(r) = 0$  для  $r \geq \sigma_\alpha/2$ , а  $v_c^{-1}$  – це оператор, обернений до оператора  $v_c(1, 2) = 1/r_{12}$ .

На основі (9),(10) у роботі [56] було отримано петльове розвинення і обчислено вільну енергію Гельмгольца для однорідної зарядово-асиметричної РМ ( $\sigma_+ = \sigma_- = \sigma$ ) у наближенні середнього поля, в однопетльовому (гаусовому) і у двопетльовому наближенні. При цьому показано, що

$$\begin{aligned} \beta f(\{\rho_\alpha\}) &= \beta f^{(0)}(\{\rho_\alpha\}) + \beta f^{(1)}(\{\rho_\alpha\}) + \\ &+ \beta f^{(2)}(\{\rho_\alpha\}) + \dots, \end{aligned} \quad (11)$$

де  $f^{(0)}$  – це вільна енергія в наближенні середнього поля:

$$\beta f^{(0)}(\{\rho_\alpha\}) = \beta f_{\text{HS}}(\{\rho_\alpha\}) - \frac{\beta}{2}\rho_\alpha q_\alpha^2 v_c(0), \quad (12)$$

$f^{(1)}$  – вільна енергія в однопетльовому наближенні:

$$\beta f^{(1)}(\{\rho_\alpha\}) = \beta f^{(0)}(\{\rho_\alpha\}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + \beta[\rho_\alpha q_\alpha^2] \tilde{v}_c(k)), \quad (13)$$

а  $f^{(2)}$  – вільна енергія у двопетльовому наближенні:

$$\begin{aligned} \beta f^{(2)}(\{\rho_\alpha\}) &= \beta f^{(1)}(\{\rho_\alpha\}) - \frac{\beta^2}{4}[\rho_\alpha q_\alpha^2]^2 \int d\mathbf{r} \times \\ &\times h_{\text{HS},\rho}(r)\Delta^2(r) + \frac{\beta^3}{12}[\rho_\alpha q_\alpha^3]^2 \int d\mathbf{r}\Delta^3(r). \end{aligned} \quad (14)$$

У (12)–(14) використано такі позначення:  $\tilde{v}_c(k) = 4\pi\tilde{\tau}^2(k)/k^2$ ,  $h_{\text{HS},\rho}(r)$  – парна кореляційна функція однокомпонентного плинну твердих сфер при загальній густині  $\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha$  і  $\Delta(r)$  – пропагатор, фур'є-образ якого має вигляд

$$\tilde{\Delta}(k) = \frac{\tilde{v}_c(k)}{1 + \beta\rho_\alpha q_\alpha^2 \tilde{v}_c(k)}.$$

Тут також передбачається підсумовування за індексами, що повторюються.

У роботі [26] було розглянуто також різні схеми регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору, зокрема: а) наближення оптимізованих хаотичних фаз, що збігається з ССН. У цьому випадку потенціал  $v_c(r)$  має вигляд [52]:

$$v_c(r) = \begin{cases} \frac{B}{\sigma} \left(2 - \frac{Br}{\sigma}\right), & r < \sigma, \\ \frac{1}{r}, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (15)$$

де

$$B = \frac{x^2 + x - x(1 + 2x)^{1/2}}{x^2}, \quad x = \kappa\sigma; \quad (16)$$

б) оптимізоване середньопольове (ОСП) наближення, запропоноване в [56] із

$$v_c(r) = \begin{cases} \frac{2\sigma - r}{\sigma^2}, & r < \sigma, \\ \frac{1}{r}, & r \geq \sigma; \end{cases} \quad (17)$$

в) регуляризація Вікса–Чандлера–Андерсона (ВЧА) [57]:

$$v_c(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma}, & r < \sigma, \\ \frac{1}{r}, & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (18)$$

У роботі [26] на основі виразів для вільної енергії в одно- та двопетльовому наближенні (формули (12)–(14)) здійснено систематичний аналіз залежності критичної температури і критичної густини для РМ від способу регуляризації потенціалу взаємодії всередині твердого кору. Результати для RPM представлено в табл. 1.

Як видно з таблиці, двопетльове наближення дає зовсім незначне пониження критичної температури порівняно з однопетльовим наближенням для регуляризацій кулонівського потенціалу всередині твердого кору, що відповідають ОСП і ВЧА (див. (17),(18)).

У випадку регуляризації, що відповідає ССН (див. (15),(16)), критична температура у двопетльовому наближенні навіть дещо зростає порівняно з однопетльовим наближенням, що є свідченням незастосовності цієї регуляризації у двопетльовому наближенні. Щодо критичної густини, то її значення є вищим у двопетльовому наближенні, хоча залишається все ж значно меншим від значень, що отримані у комп'ютерному експерименті.

Також у роботі [26] у двопетльовому наближенні отримано критичні параметри газ-рідина для РМ із зарядовою асиметрією. Результати для випадку регуляризації ОСП наведено на рис. 6 і 7 і будуть обговорюватися в розділі 5.

Підсумовуючи, слід зауважити, що петльове розвинення для вільної енергії (11)–(14) може бути застосоване для формулювання “покращеної” теорії середнього поля. Ці результати, вочевидь, не враховують критичних флуктуацій і тому не можуть претендувати на коректний опис критичних індексів. Крім того, поправки до середньопольової вільної енергії, що отримуються в результаті петльового розвинення (11), стають розбіжними у критичній точці. Вище і нижче критичної температури  $f^{(n)}$  при  $n \rightarrow \infty$  прямує асимптотично до точної вільної енергії [58].

### 3.4. Перехід до іонного кристала: мезоскопічна польова теорія

У роботах [27, 59] запропоновано ще один варіант теоретико-польового опису РМ – так звану мезоскопічну польову теорію. У ній вводиться два типи флуктуюючих полів:  $\eta(\mathbf{x}) = \rho^*(\mathbf{x}) - \rho_0^* = \rho_+^*(\mathbf{x}) + \rho_-^*(\mathbf{x}) - \rho_0^*$  і  $\phi(\mathbf{x}) = \rho_+^*(\mathbf{x}) - \rho_-^*(\mathbf{x})$ , де поле  $\eta(\mathbf{x})$  описує відхилення від найбільш ймовірного значення густини загального числа частинок, а поле  $\phi(\mathbf{x})$  – відхилення від найбільш ймовірного значення зарядової густини. Зірочкою позначено безрозмірні величини, і одиницею об'єму служить  $\sigma^3$ , де  $\sigma$ , як і раніше, є діаметром твердої сфери;  $\phi$  – густина заряду в одиницях  $e/\sigma^3$ ,

**Т а б л и ц я 1.** Результати одно- і двопетльового наближень для критичної температури  $T_c^*$  і критичної густини  $\rho_c^*$  обмеженої примітивної моделі (однопетльове наближення –  $T_{c,1}^*$  і  $\rho_{c,1}^*$ , двопетльове наближення –  $T_{c,2}^*$  і  $\rho_{c,2}^*$ ) при різних регуляризаціях кулонівського потенціалу всередині твердого кору [26]

| Тип регуляризації | $T_{c,1}^*$ | $\rho_{c,1}^*$ | $T_{c,2}^*$ | $\rho_{c,2}^*$ |
|-------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| ОСП               | 0,1150      | 0,01834        | 0,1133      | 0,0316         |
| ВЧА               | 0,08446     | 0,00880        | 0,08428     | 0,0137         |
| ССН               | 0,07858     | 0,01449        | 0,07993     | 0,01722        |

а  $e$  – елементарний заряд. Система в цілому є електронейтральною. Тоді поля  $\eta(\mathbf{x})$  і  $\phi(\mathbf{x})$  є термічно збуджені з густиною ймовірності [27, 59, 60]:

$$p[\phi, \eta] = \Xi^{-1} \exp(-\beta \Delta \Omega^{\text{MF}}[\phi, \eta]),$$

де

$$\Xi = \int D\eta \int D\phi e^{-\beta \Delta \Omega^{\text{MF}}}$$

– константа нормування, а  $\Delta \Omega^{\text{MF}}[\phi, \eta] = \Omega^{\text{MF}}[\phi, \rho^*] - \Omega^{\text{MF}}[0, \rho_0^*]$ . Припускається, що великий термодинамічний потенціал  $\Omega^{\text{MF}}[\phi, \rho^*]$  має мінімум для  $\phi = 0$  і  $\rho^* = \rho_0^*$ . Залежність  $\Omega^{\text{MF}}[\phi, \rho^*]$  апроксимується в теорії за допомогою виразу [27, 59, 60]:

$$\Omega^{\text{MF}}[\phi, \rho^*] = F_h[\phi, \rho^*] + U[\phi] - \mu \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}),$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал іона ( $\mu_+ = \mu_- = \mu$ ),

$$F_h[\phi, \rho^*] = \int d\mathbf{x} f_h(\phi(\mathbf{x}), \rho^*(\mathbf{x}))$$

– вільна енергія Гельмгольца для системи твердих сфер, що вибирається у наближенні локальної густини:  $f_h(\phi(\mathbf{x}), \rho^*(\mathbf{x})) = f_h(\phi, \rho^*)$ . Електростатичну енергію  $U[\phi]$  представлено у вигляді

$$\beta U[\phi] = \frac{\beta^*}{2} \int d\mathbf{k} \tilde{\phi}(\mathbf{k}) \tilde{V}(k) \tilde{\phi}(-\mathbf{k}),$$

де  $\tilde{V}(k)$  – фур'є-образ кулонівського потенціалу  $v_c(x)$ . У випадку малих полів  $\eta(\mathbf{x})$  і  $\phi(\mathbf{x})$  функціонал  $\Delta \Omega^{\text{MF}}[\phi, \eta]$  можна записати у вигляді

$$\Delta \Omega^{\text{MF}}[\phi, \eta] = \Omega_2[\phi, \eta] + \Omega_{\text{int}}[\phi, \eta], \quad (19)$$

де гаусова частина великого термодинамічного потенціалу  $\Omega_2[\phi, \eta]$  має таку форму:

$$\beta \Omega_2[\phi, \eta] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{k} \tilde{\phi}(\mathbf{k}) \tilde{C}_{\phi\phi}^0(k) \tilde{\phi}(-\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{k} \tilde{\eta}(\mathbf{k}) \tilde{C}_{\eta\eta}^0(k) \tilde{\eta}(-\mathbf{k}). \quad (20)$$

Тут  $\tilde{C}_{\phi\phi}^0(k) = (\rho_0^*)^{-1} + \beta^* \tilde{V}(k)$  і  $\tilde{C}_{\eta\eta}^0(k) = (\rho_0^*)^{-1} - c_h(\rho_0^*)$  – це, відповідно, прямі кореляційні функції заряд-заряд і густина-густина в наближенні середнього поля. Слід відзначити, що квадратична форма в (20) є симетричною у змінних  $\eta(\mathbf{x})$  і  $\phi(\mathbf{x})$  тільки



у випадку зарядово-симетричної примітивної моделі, якою, зокрема, є RPM.

Частина термодинамічного потенціалу  $\Omega_{\text{int}}$  записується у вигляді ряду

$$\Omega_{\text{int}}[\phi, \eta] = \sum_{2m+n>2} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{2m} \int d\mathbf{x}_1 \dots \times \int d\mathbf{x}_n \frac{\gamma_{2m,n}}{(2m)!n!} \phi(\mathbf{r}_1) \dots \phi(\mathbf{r}_{2m}) \eta(\mathbf{x}_1) \dots \eta(\mathbf{x}_n), \quad (21)$$

де  $\gamma_{2m,n}$  позначає відповідну похідну від вільної енергії системи твердих сфер  $f_h$  (див. [59]):

$$\gamma_{2m,n} = \beta \left. \frac{\partial^{2m+n} f_h}{\partial \phi^{2m} \partial \rho^{*n}} \right|_{\phi=0, \rho^*=\rho_0}. \quad (22)$$

Використовуючи функціональне представлення (19)–(22), було досліджено, зокрема, фазову і критичну поведінку ґраткових версій RPM (LRPM) залежно від параметра дискретизації, співвідношення між електростатичними взаємодіями і короткодійним притяганням [27, 59–65]. Крім того, в наближенні середнього поля проаналізовано кореляційні функції заряд-заряд і густина-густина для іонної моделі з короткодійними взаємодіями [59, 66]. Нещодавно в межах цього ж підходу почалися дослідження фазової поведінки сильно асиметричних іонних систем [67]. Особливої уваги заслуговують результати, присвячені дослідженню переходу до іонного кристала в RPM. На цих результатах зупинимось більш детально.

Повна фазова діаграма RPM, що поряд із фазовим розшаруванням в однорідні розведену і густу фази з відповідною критичною точкою типу газ-рідина включає також фазовий перехід плин-тверде тіло, була вперше теоретично передбачена в [18, 68]. Згодом фазова рівновага рідина-тверде тіло у найпростішій моделі електроліту вивчалася методом функціоналу густини в [69], де було показано, що при низьких температурах найбільш енергетично вигідним є формування структури типу кристала CsCl, а при високих температурах стійкою стає гранецентрична структура з хаотично розміщеними катіонами та аніонами. Така фазова поведінка була підтверджена пізніше в комп'ютерному експерименті [31–33] (див. рис. 3). Слід відзначити, що на відміну від кристалів із щільною упаковкою густина переходу рідина-іонний кристал демонструє значну залежність від температури.

Додатково до фазових переходів, що спостерігалися у комп'ютерному експерименті, в межах різних

теоретичних підходів було виявлено також лінію неперервних фазових переходів ( $\lambda$ -лінію) [24, 27, 29, 30, 68, 70]. Виняток становить ССН (чи його аналоги), що не передбачає існування  $\lambda$ -лінії [24]. Вздовж  $\lambda$ -лінії кореляційна довжина заряд-заряд розбігається. У деяких теоріях, що описують ґраткові версії RPM,  $\lambda$ -лінія відокремлена від фазового переходу першого роду трикритичною точкою [27, 59, 71, 72]. Однак в [68] ця лінія трактувалася як нефізична. Зауважимо, що положення  $\lambda$ -лінії на фазовій діаграмі є вкрай чутливим до способу регуляризації кулонівського потенціалу всередині твердого кору, що може вказувати на тісний зв'язок факту появи  $\lambda$ -лінії із наближеннями, які використовувалися в різних теоріях [30, 56]. З іншого боку, в [70] зроблено припущення, що розбіжна кореляційна довжина може вказувати також на можливість кристалізації, проте не було запропоновано кількісних аргументів, які б підтвердили ці припущення. Тому питання про роль  $\lambda$ -лінії у наближених середньопольових теоріях, як і сам факт її існування у RPM, залишалися донедавна відкритими.

З іншого боку, слід відзначити, що поблизу  $\lambda$ -лінії, де  $\tilde{C}_{\phi\phi}^0(k = k^*) \approx 0$ , у функціоналі (19)–(22) стають важливими доданки, що описують флуктуації вищих порядків, ніж гаусовий. У результаті кореляційна функція заряд-заряд, отримана з урахуванням цих доданків, може значно відрізнятись від результатів, знайдених у гаусовому наближенні, а  $\lambda$ -лінія зазнати значного зсуву. Крім того, згідно з теорією Ландау-Бразовського [73], якщо на лінії спінодалі фур'є-образ кореляційної функції заряд-заряд  $\tilde{G}(k) = \tilde{C}_{\phi\phi}^{-1}(k) \rightarrow \infty$ , то перехід стає флуктуаційно-індукованим фазовим переходом першого роду, хоча наближення середнього поля передбачає неперервний фазовий перехід.

У роботах [74, 75], використовуючи теоретико-польовий формалізм, вивчали вплив флуктуацій зарядової густини на фазову поведінку RPM. Внески від флуктуацій враховували в межах узагальненої теорії Бразовського [73], яка виявилася успішною під час опису фазового переходу та структури в м'якій речовині [76, 77]. Важливою спільною рисою м'яких та іонних кристалів є те, що впорядкування у цих системах не є результатом щільного пакування частинок, а спричиняється в основному ефектами взаємодії.

Для того щоб дослідити вплив флуктуацій на фазовий перехід у зарядо-впорядковану фазу, в [74] розглядався функціонал ВСС, що має вигляд (19)–(22). Перехід до зарядо-впорядкованої фази пов'язаний із

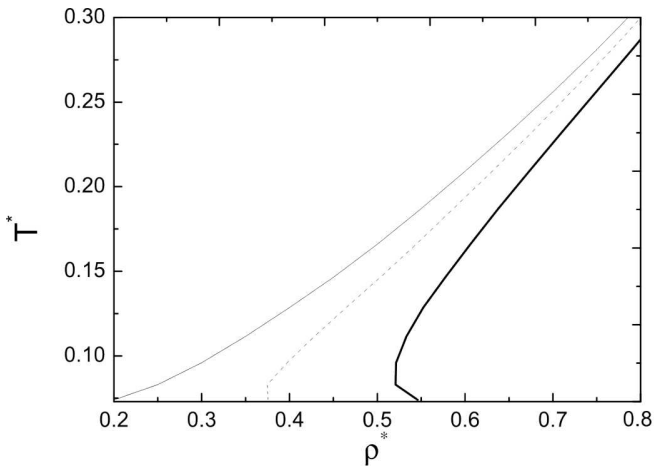


Рис. 4. Температура при фазовому переході першого роду в теорії  $\phi^6$  як функція середньої густини  $\rho^*$  у різних наближеннях (модель RPM). Суцільна лінія відповідає наближенню середнього поля, пунктирна і товста лінії отримані, відповідно, з врахуванням першої і другої флуктуаційних поправок [74]

флуктуаціями зарядової густини, що описуються полями  $\phi(\mathbf{r})$ . Тоді ефективний гамільтоніан у наближенні моделі  $\phi^6(\mathbf{r})$  можна подати у вигляді

$$\beta\mathcal{H}_{eff}[\phi] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi(\mathbf{r}) C_{\phi\phi}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') + \frac{A_4}{4!} \int d\mathbf{r} \phi^4(\mathbf{r}) + \frac{A_6}{6!} \int d\mathbf{r} \phi^6(\mathbf{r}). \quad (23)$$

У [74] отримано явний вигляд коефіцієнтів  $A_4$  і  $A_6$  у випадку, коли система твердих сфер описується у наближенні Карнагана–Старлінга [51]. Застосовуючи теоретико-польовий аналіз, запропонований Бразовським [73], і самоузгоджене однопетльове наближення Гартрі [78], узагальнене в [65] на випадок моделі “ $\phi^6$ ”, у роботі [74] отримано явний вираз для великого термодинамічного потенціалу, що є функцією температури і густини, а також функціоналом профілю зарядової густини у впорядкованій фазі  $\bar{\phi}(\mathbf{r})$ . Для фіксованих значень густини і температури значення великого термодинамічного потенціалу у впорядкованій фазі визначалося з умови мінімуму щодо  $\bar{\phi}(\mathbf{r})$ . Такий підхід дозволив розрахувати великий термодинамічний потенціал неупорядкованої та впорядкованої фаз і розрахувати температуру фазового переходу першого роду з умови рівності термодинамічних потенціалів обох фаз.

Використовуючи описане вище наближення, було показано [74], що врахування флуктуацій приво-

дить до того, що  $\lambda$ -лінія неперервних фазових переходів зникає, а натомість виникає флуктуаційно-індукований фазовий перехід першого роду до зарядовпорядкованої фази. На рис. 4 показано залежність температури фазового переходу першого роду між рідиною і зарядовпорядкованою фазою від середньої густини, що отримана в наближенні моделі  $\phi^6$ . Кількісні параметри отриманих кривих залежать від використаних при розрахунку наближень, проте спостерігається чітка тенденція до зміщення кривої в область більших густин, що цілком корелює із даними комп’ютерного моделювання для RPM [32]. Крім того, подібно до [32], у вищих наближеннях теоретичні результати демонструють аномальний характер залежності густини кристала при співіснуванні фаз від температури, що проявляється у наявності області зростання густини зі зменшенням температури в області низьких температур. Це свідчить про те, що в RPM під час плавлення при низьких температурах відбуваються значні зміни об’єму. Для вищих значень температури спостерігається звична поведінка, коли густина співіснування для кристала із структурою типу CsCl зростає зі зростанням температури, що також підтверджується результатами комп’ютерного експерименту [32].

### 3.5. Метод колективних змінних: зв’язок з іншими теоріями

Ідеї методу колективних змінних (КЗ) були сформульовані у 50-х рр. минулого століття [79–81], а потім метод здобув свій подальший розвиток у роботах І.Р. Юхновського зі співавторами, зокрема при вивченні фазового переходу 2-го роду [82, 83]. В основі методу КЗ лежать концепція колективних координат, що властиві фізичній системі, яка розглядається, та інтегральна тотожність, що дозволяє отримати точне функціональне представлення для конфігураційної частини множника Больцмана [84, 85]. Метод КЗ у своєму застосуванні до неперервних систем використовує також ідею системи відліку (СВ), яка є фундаментальною в теорії рідин.

У роботі [28], використовуючи ідеї методу КЗ, сформульовано теорію для загального випадку багатоконпонентного іонного плинку. Тут обмежимося розглядом часткового випадку асиметричної за зарядами та розмірами двокомпонентної системи, до складу якої входить  $N_1$  частинок сорту 1 і  $N_2$  частинок сорту 2. Іони сорту  $\alpha = 1$  характеризуються діаметром твердої сфери  $\sigma_1$  і електростатичним зарядом  $q_1 = +q_0$ , а частинки сорту  $\alpha = 2$  – діаметром  $\sigma_2$  і ма-

ють протилежний заряд  $q_2 = -zq_0$ , де  $z$  – множник, що характеризує асиметрію в зарядах. Випадок  $z = 1$  при  $\sigma_1 = \sigma_2$  відповідає RPM. Припускається, що міжчастинковий потенціал попарної взаємодії має вигляд

$$U_{\alpha\beta}(r) = \phi_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(r) + \phi_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r) + \phi_{\alpha\beta}^{\text{SR}}(r), \quad (24)$$

де  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{HS}}(r)$  – потенціал взаємодії між двома адитивними твердими сферами з діаметрами  $\sigma_\alpha$  і  $\sigma_\beta$ , який може розглядатися в межах формалізму системи відліку (СВ);  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r)$  – потенціал Кулона:  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r) = q_\alpha q_\beta / \epsilon r$ , а  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{SR}}(r)$  – потенціал короткодійної взаємодії. Система містить як негативні, так і позитивні іони, однак при цьому виконується умова електронейтральності  $\sum_{\alpha=1}^m q_\alpha c_\alpha = 0$ , де  $c_\alpha$  – концентрація іонів сорту  $\alpha$ . Далі будемо розглядати випадок, коли діаметри твердих сфер мало відрізняються між собою. Тоді потенціал короткодійної взаємодії  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{SR}}(r)$  можна представити у вигляді суми двох доданків:  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{SR}}(r) = \phi_{\alpha\beta}^{\text{R}}(r) + \phi_{\alpha\beta}^{\text{A}}(r)$ , де  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{R}}(r)$  враховує асиметричне м'яке відштовхування. Для  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{R}}(r)$  припускається існування фур'є-образу. Потенціал  $\phi_{\alpha\beta}^{\text{A}}(r)$  описує короткодійне притягання ван-дер-ваальсівського типу.

Для цієї моделі в [86] отримано точний вираз для функціонального представлення ВСС у формі

$$\Xi[\nu_\alpha] = \int \mathcal{D}\rho \mathcal{D}Q \mathcal{D}\omega \mathcal{D}\gamma \exp(-\mathcal{H}[\nu_\alpha, \rho, Q, \omega, \gamma]), \quad (25)$$

де для дії (ефективного гамільтоніана)  $\mathcal{H}[\nu_\alpha; \rho, Q, \omega, \gamma]$  маємо

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\nu_\alpha; \rho, Q, \omega, \gamma] = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \tilde{\Phi}_{NN}(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \tilde{\Phi}_{QQ}(k) \times \right. \\ & \times Q_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}} + 2\tilde{\Phi}_{NQ}(k) \rho_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}} \left. \right] - i \sum_{\mathbf{k}} (\omega_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} + \gamma_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}}) - \\ & - \ln \Xi_{\text{HS}}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega - iq_\alpha \gamma], \end{aligned}$$

а КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  і  $Q_{\mathbf{k}}$  описують, відповідно, флуктуації густини загального числа частинок і густини заряду. Змінні  $\omega_{\mathbf{k}}$  і  $\gamma_{\mathbf{k}}$  є спряженими до КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$  і  $Q_{\mathbf{k}}$  відповідно. Коефіцієнти  $\tilde{\Phi}_{AB}(k)$  ( $A, B = N, Q$ ) мають вигляд

$$\tilde{\Phi}_{NN}(k) = \frac{1}{(1+z)^2} \left[ z^2 \tilde{\Phi}_{11}^{\text{SR}}(k) + 2z \tilde{\Phi}_{12}^{\text{SR}}(k) + \tilde{\Phi}_{22}^{\text{SR}}(k) \right],$$

$$\tilde{\Phi}_{QQ}(k) = \frac{1}{(1+z)^2} \left[ \tilde{\Phi}_{11}^{\text{SR}}(k) - 2\tilde{\Phi}_{12}^{\text{SR}}(k) + \tilde{\Phi}_{22}^{\text{SR}}(k) \right] +$$

$$+ \tilde{\Phi}^{\text{C}}(k),$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{NQ}(k) = & \frac{1}{(1+z)^2} \left[ z \tilde{\Phi}_{11}^{\text{SR}}(k) + (1-z) \tilde{\Phi}_{12}^{\text{SR}}(k) - \right. \\ & \left. - \tilde{\Phi}_{22}^{\text{SR}}(k) \right], \end{aligned} \quad (26)$$

де  $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{X\dots}(k) = \frac{\beta}{V} \tilde{\phi}_{\alpha\beta}^{X\dots}(k)$ ,  $\tilde{\phi}_{\alpha\beta}^{X\dots}(k)$  – фур'є-образи відповідних потенціалів взаємодії.

$\Xi_{\text{HS}}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega - iq_\alpha \gamma]$  – це ВСС двокомпонентної системи твердих сфер із ренормалізованими хімічними потенціалами

$$\bar{\nu}_\alpha = \nu_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha}^{\text{SR}}(k) + \frac{q_\alpha^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}^{\text{C}}(k)$$

у присутності локального поля

$$\psi_\alpha(r_i) = -i\omega(r_i) - iq_\alpha \gamma(r_i).$$

Саме двокомпонентна система твердих сфер формує так звану систему відліку (СВ).

Записуючи КЗ як у [86]:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \bar{\rho} \delta_{\mathbf{k}} + \delta \rho_{\mathbf{k}}, \quad Q_{\mathbf{k}} = \bar{Q} \delta_{\mathbf{k}} + \delta Q_{\mathbf{k}},$$

$$\omega_{\mathbf{k}} = \bar{\omega} \delta_{\mathbf{k}} + \delta \omega_{\mathbf{k}}, \quad \gamma_{\mathbf{k}} = \bar{\gamma} \delta_{\mathbf{k}} + \delta \gamma_{\mathbf{k}},$$

де величини з рискою позначають середньопольові значення відповідних КЗ,  $\ln \Xi_{\text{HS}}[\bar{\nu}_\alpha - i\omega - iq_\alpha \gamma]$  можна представити у вигляді кумулянтного розкладу:

$$\begin{aligned} \ln \Xi_{\text{HS}}[\dots] = & \sum_{n \geq 0} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{i_n \geq 0} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \times \\ & \times \mathfrak{M}_n^{(i_n)}(k_1, \dots, k_n) \delta \gamma_{\mathbf{k}_1} \dots \delta \gamma_{\mathbf{k}_{i_n}} \times \\ & \times \delta \omega_{\mathbf{k}_{i_n+1}} \dots \delta \omega_{\mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}. \end{aligned} \quad (27)$$

У (27)  $n$ -й кумулянт  $\mathfrak{M}_n^{(i_n)}(k_1, \dots, k_n)$  є лінійною комбінацією фур'є-образів парціальних  $n$ -частинкових зв'язаних кореляційних функцій, а  $\delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n}$  – символ Кронекера.

Після підстановки (27) у (25) отримуємо явний вираз для функціоналу ВСС у формі

$$\Xi = \Xi_{\text{MF}} \int \mathcal{D}\delta\rho \mathcal{D}\delta Q \mathcal{D}\delta\omega \mathcal{D}\delta\gamma \exp \left\{ -\frac{1}{2!} \times \right.$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{\mathbf{k}} \left[ \tilde{\Phi}_{NN}(k) \delta \rho_{\mathbf{k}} \delta \rho_{-\mathbf{k}} + 2 \tilde{\Phi}_{NQ}(k) \delta \rho_{\mathbf{k}} \delta Q_{-\mathbf{k}} + \right. \\ & \left. + \tilde{\Phi}_{QQ}(k) \delta Q_{\mathbf{k}} \delta Q_{-\mathbf{k}} - i(\delta \omega_{\mathbf{k}} \delta \rho_{\mathbf{k}} + \delta \gamma_{\mathbf{k}} \delta Q_{\mathbf{k}}) \right] + \\ & + \sum_{n \geq 2} \sum_{i_n \geq 0} \mathcal{H}_n^{(i_n)}(\delta \omega, \delta \gamma), \end{aligned} \quad (28)$$

з використанням якого можна розвивати теорію збурень, наприклад, у вигляді петльових розвинень.

Слід відзначити, що обчислення кореляційних функцій СВ є окремою задачею. У випадку системи твердих сфер однакового діаметра, що характеризуються локальним хімічним потенціалом вигляду  $\bar{\nu}_\alpha - i\bar{\omega} - iq_\alpha \bar{\gamma}$  для кумулянтів отримуємо такі рекурентні формули [28]:

$$\mathfrak{M}_n^{(0)}(k_1, \dots) = \tilde{G}_n(k_1, \dots), \quad (29)$$

$$\mathfrak{M}_n^{(1)}(k_1, \dots) = 0, \quad (30)$$

$$\mathfrak{M}_n^{(2)}(k_1, \dots) = q_\alpha^2 c_\alpha \tilde{G}_{n-1}(k_1, \dots), \quad (31)$$

$$\mathfrak{M}_n^{(3)}(k_1, \dots) = q_\alpha^3 c_\alpha \tilde{G}_{n-2}(k_1, \dots), \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_n^{(4)}(k_1, \dots) &= 3 [q_\alpha^2 c_\alpha]^2 \tilde{G}_{n-2}(k_1, \dots) + \\ &+ (q_\alpha^4 c_\alpha - 3 [q_\alpha^2 c_\alpha]^2) \tilde{G}_{n-3}(k_1, \dots), \end{aligned} \quad (33)$$

де  $\tilde{G}_n(k_1, \dots, k_n)$  – фур'є-зображення  $n$ -частинкової зв'язаної кореляційної функції (так званого  $n$ -частинкового структурного фактора) однокомпонентної системи твердих сфер. У (29)–(33) передбачається підсумовування за індексами, що повторюються.

Як видно з (29)–(33), зарядова асиметрія проявляється, починаючи з кумулянта  $\mathfrak{M}_3^{(3)}$ . Очевидно, що у випадку зарядово-симетричної моделі ( $z = 1$ ) вирази (29)–(33) значно спрощуються, так для прикладу,  $\mathfrak{M}_n^{(3)} \equiv 0$ .

Встановимо тепер зв'язок теорії, що використовує ідеї методу КЗ, з іншими теоріями, які застосовувалися для дослідження систем із далекодійними взаємодіями. Для цього розглянемо РМ із зарядовою асиметрією, якій відповідає такий частковий випадок у функціональному інтегралі (25):

$$\tilde{\Phi}_{NN}(k) = 0, \quad \tilde{\Phi}_{NQ}(k) = 0, \quad \tilde{\Phi}_{QQ}(k) = \tilde{\Phi}^C(k). \quad (34)$$

Обмежуючись у (28) тільки гаусовими внесками ( $n \leq 2$ ), отримуємо відомий вираз для вільної енергії в наближенні хаотичних фаз (або, іншими словами, в однопетльовому наближенні):

$$\beta f_{\text{RPA}} = \beta f_{\text{MF}} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + \kappa_{\text{D}}^2 \phi^C(k)), \quad (35)$$

де  $f_{\text{MF}}$  – вільна енергія в наближенні середнього поля і  $\kappa_{\text{D}}^2 = 4\pi\rho\beta q_0^2 z$ . У випадку точкових зарядів з (35) отримуємо граничний закон ДГ. З іншого боку, використання в (35) оптимізованої регуляризації для потенціалу Кулона всередині твердого кору (див. (15),(16)) приводить до вільної енергії у ССН.

Розглянемо тепер точне представлення для ВСС (25) за умови (34), коли дія в (25) не включає прямої взаємодії між модами загальної густини. Тоді інтегрування за  $\delta \rho_{\mathbf{k}}$  та  $\delta \omega_{\mathbf{k}}$  стає тривіальним і приводить після інтегрування за КЗ  $\delta Q_{\mathbf{k}}$  до виразу для дії (9), що був отриманий у межах теорії KSSHE.

У випадку двокомпонентної моделі іонного плинну, для якої потенціал попарної взаємодії задається рівнянням (24) при умові  $\phi_{11}^{\text{SR}}(r) = \phi_{22}^{\text{SR}}(r) = \phi_{12}^{\text{SR}}(r) = \phi^{\text{SR}}(r)$  і  $q_1 = |q_2|$  ( $z = 1$ ) з (26), отримуємо

$$\tilde{\Phi}_{NN}(k) = \tilde{\Phi}^{\text{SR}}(k), \quad \tilde{\Phi}_{NQ}(k) = 0,$$

$$\tilde{\Phi}_{QQ}(k) = \tilde{\Phi}^C(k). \quad (36)$$

Зауважимо, що це найпростіша модель іонного плинну або RPM, доповнена короткодійною взаємодією.

У [87] показано, що використання ряду наближень у точному функціональному представленні (25) для моделі (36), приводить до формулювання мезоскопічної польової теорії, яка була запропонована Цях і Стеллом. У частковому випадку RPM ( $\phi^{\text{SR}}(r) = 0$ ) отримуємо результати, що збігаються із виразами (19)–(22).

Отже, використовуючи метод КЗ із виділеною СВ, отримано точне функціональне представлення для великої статистичної суми асиметричної двокомпонентної суміші з короткодійними і далекодійними (кулонівськими) взаємодіями. Продемонстровано зв'язок запропонованої теорії з іншими теоріями, зокрема із загальновідомими теоріями ДГ і ССН, а також теоріями, що використовують функціональні методи і були запропоновані порівняно недавно – теорією KSSHE і мезоскопічною теорією Цях і Стелла. Зауважимо, що останні також мають низку обмежень, які легко подолати у методі колективних змінних.

#### 4. Критична поведінка “кулонівських” систем

Принцип універсальності критичної точки ґрунтується на далекодійній природі флуктуацій параметра порядку в околі фазового переходу другого роду. Поблизу критичної точки кореляційна довжина критичних флуктуацій стає настільки великою, що мікроскопічні деталі короткодійних міжчастинкових взаємодій перестають бути суттєвими. Вважається, що всі тривимірні системи, які характеризуються скалярним параметром порядку та короткодійним потенціалом взаємодії  $U(r)$  належать до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. Було показано [21, 24], що якщо представити залежність міжчастинкового потенціалу взаємодії від відстані  $r$  у вигляді  $U(r) \sim r^{-p}$ , то для потенціалів з  $p > 4,97$  потрібно очікувати ізінгівську критичну поведінку, а для потенціалів з  $p < 4,5$  – поведінку типу середнього поля. Для переважної більшості плинів та їх сумішей типовою є короткодійна міжчастинкова взаємодія з показником  $p = 6$ ; їхня критична поведінка належить до ізінгівського класу універсальності. Оскільки кулонівські потенціали з  $p = 1$  належать до класу суттєво далекодійних, то можна було б припустити, що іонні плинні, в яких домінуючу роль відіграє електростатична взаємодія (так звані “кулонівські” системи), мають демонструвати класичну критичну поведінку. Проте, з іншого боку, відомо, що в таких системах ефективний потенціал середньої сили, завдяки екрануванню, стає короткодійним. Отже, критична поведінка “кулонівських” систем не є *a priori* відомою.

Проблема критичної поведінки іонних плинів із домінуючою кулонівською взаємодією інтенсивно вивчалася як експериментально, так і теоретично. У цьому розділі представлено стислий огляд історії досліджень критичної поведінки “кулонівських” систем, що проводилися за допомогою методів аналітичної теорії і комп’ютерного експерименту. Основну увагу приділено теоретичним результатам, які дозволяють пояснити експериментальні спостереження.

##### 4.1. Критична поведінка RPM: комп’ютерний експеримент

Сучасні дослідження параметрів критичної точки газ–рідина за допомогою методів комп’ютерного моделювання здійснюються, як правило, з використанням методу скінченно-мірного скейлінгу, доповненого ідеєю змішування полів [88, 89]. Цей підхід, який ще називається підходом Брюса–Вілдінга, неявно ви-

користовує припущення, що модель, яка розглядається, належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга. Природно, що він в основному використовувався і при дослідженні критичної точки в RPM впродовж останніх десяти років [38, 40, 41, 44, 48]. У той же час, у роботі [42] було запропоновано аналіз скінченно-мірного скейлінгу без використання припущення про ізінгівський характер критичної поведінки, так званий “неупереджений” скінченно-мірний скейлінг. Тут отримано такі оцінки для коефіцієнта універсального моменту Віндера  $Q^* \simeq 0,63 \pm 0,01$  і критичного показника кореляційної довжини  $\nu \simeq 0,66 \pm 0,03$  для плинну твердих сфер, що взаємодіють із потенціалом типу прямокутної ями. Ці значення добре узгоджуються із відповідними величинами, що відомі для тривимірної моделі Ізинга ( $Q^* \simeq 0,623$ ,  $\nu \simeq 0,63$ ). У роботі [47] методом МК у великому канонічному ансамблі досліджено ґраткову версію RPM (LRPM) з використанням екстраполяційного методу “неупередженого” скінченно-мірного скейлінгу. Автори показали, що LRPM з параметром дискретизації  $\zeta = 5$  ( $\zeta = \sigma/a_0$ , де  $a_0$  – стала ґратки) демонструє критичну точку газ–рідина при  $T_c^* = 0,05069 \pm 0,00002$ ,  $\rho_c^* = 0,079 \pm 0,0025$ . Розраховані в цій роботі ефективна сприйнятливості і кореляційні показники, а також інші універсальні характеристики однозначно вказують на критичну поведінку, що належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга.

У роботі [48] обчислено ізохорну питому теплоємність  $C_V$ , але отримані результати відрізнялись від тих, які можна було б очікувати для систем з ізінгівською критичною поведінкою. Нагадаємо, що при наближенні до критичної точки ізінгівського типу,  $C_V$  має розбігатися як  $|T - T_c|^{-\alpha}$  із  $\alpha \simeq 0,11$ . У комп’ютерному експерименті, де розмір системи завжди залишається скінченим, теплоємність  $C_V$  має, звичайно, максимум, який зсувається, зростає за висотою і вужчає зі зростанням розміру системи. У дослідженнях [48] виявлено лише зсув і слабке звуження піка.

У роботі [43] для LRPM, використовуючи флуктуаційну формулу і метод МК у великому канонічному ансамблі з  $\zeta = 5$ , обчислено теплоємність  $C_V$ . Отримані результати вказують на критичну поведінку ізінгівського типу. Фактично вздовж критичної ізохори (точніше в її близькому околі,  $\rho^* = 0,068$ )  $C_V$  демонструє  $N$ -залежні максимуми відразу нижче  $T_c$ . Ці спостереження значно відрізняються від результатів, отриманих раніше методом МК в канонічному ансамблі [90, 91], а також результатів, опублікованих у [48]. У роботі [91] також розраховували теплоємність

$C_V$ , використовуючи паде-апроксиманту для вільної енергії, але вздовж критичної ізохори жодного піка не було виявлено.

Для того щоб внести ясність у ці суперечливі результати, Дауб, Кемп і Пейті здійснили детальний аналіз питомої теплоємності при сталому об'ємі для найпростіших моделей електроліту: неперервної RPM і ґраткової LRPM, застосовуючи метод МК як для канонічного (NVT-МС), так і великого канонічного (GCMC) ансамблів [92]. У результаті цього дуже скрупульозного дослідження зроблено такі висновки: системи RPM і LRPM мають ідентичну поведінку в межах одного ансамблю; обчислення  $C_V$  для малих систем, як у межах GCMC так і NVT-МС, не можуть бути надійною базою для твердого висновку стосовно критичної поведінки.

Результати, отримані Кімом і Фішером [93] в межах методу МК із “неупередженим” скінченно-мірним скейлінгом у великому канонічному ансамблі на ґратках з різним ступенем дискретизації  $\zeta = 5-20$  засвідчують, що критична поведінка RPM належить до класу універсальності 3D моделі Ізинга. Тут також було розраховано параметри критичної точки і отримано:  $T_c^* \simeq 0,04933$ ,  $\rho_c^* \simeq 0,075$ .

Отже, незважаючи на низку суперечливих результатів, що були отримані за допомогою методів комп'ютерного моделювання впродовж майже десяти років, найновіші результати в цій області переконливо вказують на належність критичної поведінки RPM до ізингівського класу універсальності.

#### 4.2. Теоретичні дослідження критичної поведінки RPM

**Температура Гінзбурга.** Аналіз експериментальних результатів, що стосуються критичної поведінки іонних плиннів, наводить на думку, що асимптотична критична область у “кулонівських” системах може бути набагато вужчою, ніж у “сольвофобних” системах, для яких приблизна оцінка критичної області становить  $\tau \lesssim 10^{-2}$ . Гіпотезу малості асимптотичної критичної області “кулонівських” систем можна перевірити шляхом оцінки температури Гінзбурга  $t_G$  для примітивних моделей іонних плиннів. Цей критерій відомий у літературі як критерій Леванюка–Гінзбурга [94, 95], або просто як критерій Гінзбурга. Відповідно до критерію Гінзбурга слід розрізняти два граничних типи критичної поведінки плиннів: ізингівську поведінку для  $\tau \ll t_G$ , де критичні флуктуації відіграють вирішальну роль; середньопольову поведінку для  $\tau \gg t_G$ , де ефекти критичних флуктуацій стають не-

важливими, а також область кросовера, коли  $\tau$  і  $t_G$  є величинами однакового порядку. Слід зауважити, що для неіонних плиннів критерій Гінзбурга дає розумну оцінку для області температур, у якій має місце кросовер.

Для того щоб визначити температуру Гінзбурга, потрібно оцінити коефіцієнт [96]:

$$E_{LG} = \frac{|\int_V d^d \mathbf{r} G(r)|}{\int_V d^d \mathbf{r} [m(r)]^2},$$

де  $V = [\xi(T)]^d$  – кореляційний об'єм, а  $G(r)$  – парна зв'язана кореляційна функція густина–густина. Теорія Ландау застосовна, якщо  $E_{LG}$  є малим. З умови  $E_{LG} \ll 1$  можна отримати оцінку для температури Гінзбурга в термінах коефіцієнтів розкладу Ландау, а саме [97, 98]:

$$t_G \simeq \frac{9u_4^2}{8\pi^2 c_2} \left( \frac{\sigma}{b_2} \right)^6, \quad (37)$$

де  $c_2$  і  $u_4$  – відповідно, коефіцієнти біля другого і четвертого степеня; а  $b_2^2$  – коефіцієнт біля квадрата градієнта;  $\sigma$  – діаметр твердої сфери.

Температура Гінзбурга (37) визначає нижню межу температурної області, у якій (на критичній ізохорі) є застосовною теорія Ландау. Числовий множник у (37) є, до певної міри, довільним, і в літературі використовували різні його числові значення (див. [99, 100]).

Спроби обчислити температуру Гінзбурга  $t_G$  для обмеженої примітивної моделі (RPM) було зроблено у роботах [97, 98, 100, 101]. У [97] критерій Гінзбурга досліджено, використовуючи узагальнене середньосферичне наближення (УССН). Коефіцієнт біля квадрата градієнта було обчислено з формули

$$b_2^2 = \frac{\rho}{6} \int dr r^2 c(r),$$

де  $c(r) = (c_{++}(r) + c_{+-}(r))/2$  – пряма кореляційна функція густина–густина у критичній точці. При цьому для температури Гінзбурга отримано значення, що є типовими для звичайного плинну. Зокрема автори провели порівняння з результатами розрахунків для моделі твердих сфер, що взаємодіють через потенціал прямокутної ями (модель ТСПЯ) з  $\lambda = 1, 5$ , де  $\lambda$  – ширина ями.

Аналогічні дослідження проводили також Фішер і Лі [98]. При цьому RPM розглядали в межах узагальненої теорії ДГ [23], а для обчислення величини  $b_2$  автори розвинули теорію ДГ на випадок просторово-неоднорідної системи. Із застосуванням стандартної

теорії ДГ (без урахування іонного спарення, див. (3)) було отримано [98] такі значення для коефіцієнтів ефективного гамільтоніана:

$$c_2 = 1/64\pi, \quad u_4 = 1/3072\pi,$$

$$b_2^2/a^2 = \left(1 + \frac{20}{3} \ln 2 - 6 \ln \frac{7}{3}\right) / 64\pi.$$

Також були розраховані коефіцієнти розкладу Ландау для RPM з урахуванням іонного спарювання в межах теорії ДГБ та взаємодії диполь-іон (ДГБ+ДІ). У результаті виявилось, що температура Гінзбурга лежить в інтервалі від  $10^{0,3}$  до  $10^{1,4}$  і є значно більшою, ніж для звичайного плинину, що моделювався системою ТСПЯ. Результати цих досліджень наведено у табл. 2.

На відміну від цих результатів, Шроер і Вейс [100] в межах підходу, який ґрунтується на теорії Ван-дер-Ваальса для визначення поверхневого натягу, знайшли температуру Гінзбурга для RPM, що є за величиною на два порядки меншою за температуру Гінзбурга, яка типова для звичайного плинину. З іншого боку, застосування розширеної теорії Ван-дер-Ваальса, основною відмінністю якої є включення до розгляду залежності парної функції розподілу від густини [101], привело до результатів для температури Гінзбурга, що узгоджуються із результатами Фішера і Лі.

В усіх описаних вище теоріях, на відміну від випадків неіонних і неполярних плиннів, результати є дуже чутливими до наближень, що використовуються при розрахунках коефіцієнта  $b_2$ . Це пов'язано з тим, що у випадку неіонних систем доданок  $\phi(r) = \phi_{++}(r) + \phi_{--}(r) + 2\phi_{+-}(r)$  є домінуючим, а в РМ іонних систем він зникає [17].

Підсумовуючи, можна стверджувати, що в межах вищезгаданих теорій не вдалося пояснити кросоверну поведінку іонних плиннів, яка спостерігається на експерименті. Пояснення цьому факту можна шукати як

**Т а б л и ц я 2.** Температура Гінзбурга  $t_G$  і критичні параметри для моделі ТСПЯ (в наближенні хаотичних фаз) і для RPM у наближеннях УССН, ДГ, ДГБ, ДГБ+ДІ (пояснення аббревіатур подано у тексті)

| Теорія | $T_c^*$ | $\rho_c^*$ | $t_G$ |
|--------|---------|------------|-------|
| ТСПЯ   | 1,2667  | 0,2457     | 1,57  |
| УССН   | 0,07858 | 0,01448    | 1,08  |
| ДГ     | 0,0625  | 0,004974   | 12,90 |
| ДГБ    | 0,0625  | 0,0451     | 12,9  |
| ДГБ+ДІ | 0,0574  | 0,0277     | 5,3   |

у не цілком виправданих наближеннях, що використовувались у цих теоріях, так і, очевидно, у спрощенні самої моделі, що вивчалася.

### 4.3. Ефективний гамільтоніан RPM в околі критичної точки газ-рідина

Згідно з гіпотезою універсальності різні системи, що описуються поблизу критичної точки ефективним гамільтоніаном однакової симетрії, демонструють однаково критичну поведінку. Тому знання структури ефективного гамільтоніана – важливий момент для розуміння критичної поведінки системи. Більше того, існує чітка кореляція між структурою ефективного гамільтоніана і відповідним класом універсальності.

В [102] у рамках теорії, що використовує метод КЗ, вперше строго отримано ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау-Вільсона (HGLW) для RPM, записаний у просторі КЗ  $\rho_{\mathbf{k}}$ , що пов'язані з параметром порядку. Показано, що

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{GLW}} = & a_1 \rho_0 - \frac{1}{2! \langle N \rangle} \sum_{\mathbf{k}} a_2(k) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \\ & + \frac{1}{3! \langle N \rangle^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} a_3(\dots) \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3} + \\ & + \frac{1}{4! \langle N \rangle^3} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} a_4(\dots) \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \rho_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4}. \end{aligned} \quad (38)$$

Усі коефіцієнти гамільтоніана (38) складаються з двох частин: внеску, який залежить виключно від характеристик СВ через  $n$ -частинкові структурні фактори СВ у довгохвильовій границі (див. рівняння (29)–(33) при  $\mathfrak{M}_n^{(3)} \equiv 0$ ), і внесків змішаного типу, що мають структуру ряду за структурними факторами заряд-заряд, які виникають внаслідок інтегрування за КЗ  $Q_{\mathbf{k}}$ . Зокрема для коефіцієнта біля другого степеня КЗ, що описують флуктуації густини, отримуємо вираз

$$a_2(k) = \bar{a}_{2,0} + \frac{1}{2} k^2 a_{2,2} + \dots \quad (39)$$

$$a_{2,2} = \frac{1}{2 \langle N \rangle} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{G}_{QQ}(q) \frac{\partial^2 \tilde{G}_{QQ}(q)}{\partial q^2} + \dots,$$

де  $\tilde{G}_{QQ}(q)$  – структурний фактор заряд-заряд, розрахований у гаусовому наближенні. Потрібно зауважити, що  $\tilde{G}_{QQ}(q)$  залишається гладкою функцією поблизу критичної точки газ-рідина, і на границі малих

хвильових векторів  $q$  веде себе так:

$$\tilde{G}_{QQ}(q) = \frac{q^2}{q^2 + \kappa_D^2}.$$

Як видно з (39), врахування зарядових кореляцій приводить до появи додаткового внеску  $a_{2,2}$  у коефіцієнт  $a_2(k)$ , який описує ефективне притягання короткодійного характеру. У результаті отриманий гамільтоніан Гінзбурга–Ландау–Вільсона набуває вигляду, що є типовим для класу моделей типу тривимірної моделі Ізинга в зовнішньому магнітному полі. На цій основі в [102] зроблено остаточний висновок, що критична поведінка моделі поблизу критичної точки газ–рідина належить до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга.

#### 4.4. Кореляції заряд-заряд у моделях іонного плинну

Одне з важливих питань, що стосується критичної поведінки іонних плиннів, є поведінка двочастинкової зв'язаної кореляційної функції заряд-заряд  $G_{QQ}(r)$  поблизу критичної точки газ–рідина, де флуктуації густини розбігаються, а поведінка фур'є-образу (зв'язаної) кореляційної функції густина–густина  $G_{NN}(r)$  має типові особливості [99]:

$$\tilde{G}_{NN}(k=0; T, \rho_c) \sim \tau^{-\gamma}, \quad \tilde{G}_{NN}(k; T_c, \rho_c) \sim \frac{1}{k^{2-\eta}}.$$

Пошуку відповіді на це питання, яке, у свою чергу, тісно пов'язане з питанням про виконання правил Стіллінжера–Ловетта (СЛ) [18] у критичній точці газ–рідина, було присвячено цілу низку робіт [24, 103–105]. Зокрема у роботі [104] вивчали клас моделей, що мають точний розв'язок, а саме: симетрична і несиметрична версії іонної ґраткової моделі з однаковими за величиною зарядами іонів. Було показано, що в першому випадку двочастинкові кореляції заряд-заряд залишаються короткодійними, і обидва правила СЛ задовільняються як далеко від критичної точки, так і в самій критичній точці. Для випадку несиметричної моделі виявлено, що друге правило СЛ не виконується у критичній точці.

Для того щоб відповісти на питання, якою є поведінка кореляційної функції заряд-заряд у критичній точці, в [105] досліджували неперервну асиметричну (у розмірах та зарядах) модель іонного плинну з потенціалом взаємодії (24). Тут у наближенні хаотичних фаз було отримано такий вираз для  $G_{QQ}(r)$  на кри-

тичний ізохорі:

$$\tilde{G}_{QQ}(k) = \frac{k^2}{4\pi\beta q_0^2} \left( 1 - \frac{k^2}{\kappa_D^2} \right) + \frac{(\tilde{\Phi}_{NQ}(0))^2 k^4}{16\pi^2 q_0^4} \frac{1}{a(k^2 + \xi^{-2})} + \mathcal{O}(k^6), \quad (40)$$

де  $\xi$  – кореляційна довжина густина–густина;  $\kappa_D^2$  – квадрат оберненого ефективного радіуса Дебая,  $\kappa_D^2 = \kappa_D^2 / (1 + \beta \tilde{\Phi}_{QQ}(0) \rho z)$ , а  $a$  – величина, залежна від параметрів моделі, критичної густини і критичної температури. Рівняння (40) справджується як далеко, так і поблизу критичної точки за малих  $k$ .

Поза критичною точкою ( $T > T_c, \rho = \rho_c$ ) з рівняння (40) отримуємо

$$\tilde{G}_{QQ}(k) \sim k^2 / 4\pi\beta q_0^2,$$

а це означає, що обидва правила СЛ задовільняються. Цей результат узгоджується з результатами, отриманими у [106] в наближенні хаотичних фаз.

У загальному випадку у критичній точці ( $T = T_c, \rho = \rho_c$ )  $\xi^{-1} = 0$  і  $\tilde{G}_{QQ}(k)$  набуває вигляду

$$\tilde{G}_{QQ}(k) = k^2 \left( \frac{1}{4\pi\beta q_0^2} + \frac{(\tilde{\Phi}_{NQ}(0))^2}{16\pi^2 q_0^4} \frac{1}{a} \right) + \mathcal{O}(k^4). \quad (41)$$

Як видно з (41), у випадку симетричної моделі ( $\tilde{\Phi}_{NQ} = 0$ ) обидва правила СЛ задовільняються. Проте для асиметричного іонного плинну ( $\tilde{\Phi}_{NQ} \neq 0$ ) друге правило СЛ порушується, що підтверджено результатами інших авторів, які було отримано у середньопольових теоріях.

Водночас є очевидним, що вивчення поведінки кореляційної функції заряд-заряд у критичній точці вимагає врахування флуктуаційних поправок вищого порядку, ніж гаусовий, що, в свою чергу, передбачає вихід за межі наближення хаотичних фаз. Проведене у [105] феноменологічне узагальнення рівняння (40) на основі врахування законів скейлінгу, дозволило отримати вираз

$$\tilde{G}_{QQ}(k) = \frac{k^2}{4\pi\beta q^2} + \mathcal{O}(k^{2+\eta}), \quad (42)$$

де  $\eta$  – малий критичний індекс. Рівняння (42) дозволило авторам зробити передбачення, що друге правило СЛ буде виконуватися також для асиметричних моделей і в критичній точці, якщо належним чином врахувати флуктуації.



**4.5. Кросоверна поведінка моделі іонного плинну з короткодійними взаємодіями**

Хоча, як можна судити з експериментальних спостережень [14, 17], фазові діаграми газ–рідина і рідина–рідина деяких електролітів (зокрема одновалентних (1:1) електролітів, що належать до “кулонівських” систем) можуть бути зведені до вигляду фазової діаграми RPM, очевидно, що застосовність цієї моделі до опису реальних іонних плиннів є сильно обмеженою. Для того, щоб наблизити цю модель до реальних систем, необхідно враховувати ефекти асиметрії у розмірах та зарядах компонентів, а також враховувати короткодійні взаємодії. Експериментальні результати показують, що для “кулонівських” систем типовою є набагато вужча область кросоверного режиму порівняно з неіонними системами [16]. Зокрема для системи Na–NH<sub>3</sub> [5] (див. також [7, 9, 10]) виявлено дуже вузьку область температур, у якій спостерігається кросовер. Аналіз експериментальних даних для різних іонних розчинів підтвердив, що такі системи у своїй більшості демонструють чітко фіксований кросовер (чи принаймні тенденцію до кросовера) від ізингівського типу критичної поведінки в асимптотично близькій до критичної точки ділянці до середньопольової поведінки, що спостерігається при збільшенні відстані від критичної точки [11].

Якщо розглядати реальний іонний плин у контексті його критичної поведінки, то цікаво дослідити гру коротко- і далекодійних взаємодій. Зокрема питання, яке тут природно виникає, стосується впливу співвідношення між короткодійною (ван-дер-ваальсівською) і далекодійною (кулонівською) взаємодіями на таку неуніверсальну характеристику, як розмір критичної області. Експериментально це питання вивчено в роботах Вейнгартнера, Шроера та інших [14], де було здійснено системне дослідження іонної рідини на прикладі іонної системи тетра-*n*-бутил амоній пікрат (Bu<sub>4</sub>NPic), розчинником для якої служили спирти (10 спиртів) із діелектричними сталими, що змінювались від 3,6 (1-тетрадеканол) до 16,8 (2-пропанол). При цьому для спирту з найнижчим значенням діелектричної сталої спостерігалася “кулонівська” границя для критичних параметрів. Водночас, коли діелектрична стала розчинника зростала, було відзначено неперервну тенденцію від “кулонівського” механізму фазового розділення до “некулонівського”. Крім того, виявлено, що у випадку розчинів Bu<sub>4</sub>NPic в 1-алканолах, температура верхніх критичних точок розчинення лінійно зростає зі зменшенням діелектричної сталої розчинника (зі зростанням довжини

ланцюга алканола). Експериментальні дані для критичних точок і діелектричних сталих для розчинів Bu<sub>4</sub>NPic в 1-алканолах наведено в табл. 3.

Вперше питання кросовера в іонних плинах із конкуренцією короткодійних і далекодійних взаємодій досліджувалося теоретично в роботі Мореїра, Тело да Гама і Фішера в 1999 році [107]. Автори використали ґраткову модель плинну, що демонструє критичну поведінку типу тривимірної моделі Ізинга. Додатково в цій моделі враховували симетричну електростатичну взаємодію. Автори розраховували ефективний гамільтоніан моделі поблизу критичної точки та використали критерій Гінзбурга для вивчення кросовера між середньопольовою і ізинґоподібною поведінкою. Температуру Гінзбурга було обчислено для різних значень параметра іонності ( $\mathcal{I} = |q_1 q_2| / k_B T \epsilon \sigma$ ), що визначає інтенсивність кулонівської взаємодії по відношенню до короткодійної. Отримані результати продемонстрували слабку залежність температури Гінзбурга від іонності, що знову ж таки погано узгоджується з експериментом.

Аналогічну задачу, що мала на меті дослідити температуру Гінзбурга в залежності від відношення інтенсивностей коротко- і далекодійних взаємодій, розглядали у роботі [108] для випадку неперервної зарядово-асиметричної системи із взаємодією, що описується (24) за умови  $\phi_{++}^{SR}(r) = \phi_{--}^{SR}(r) = \phi_{+-}^{SR}(r)$ . Без кулонівської взаємодії у такій моделі існує критична точка газ–рідина, що однозначно належить до класу універсальності моделі Ізинга. Використовуючи перетворення Габбарда–Стратоновича, в цій роботі було отримано функціональне представлення для великої статистичної суми системи в термінах двох полів, спряжених, відповідно, до загальної густини і зарядової густини. У результаті відінтегрування зарядової підсистеми було отримано явний вираз для ефективного гамільтоніана Гінзбурга–Ландау–Вільсона моделі в околі критичної точки газ–рідина

**Т а б л и ц я 3.** Експериментальні параметри критичних точок (критична температура  $T_c$ , критична масова доля  $w_c$ ) і відповідні діелектричні сталі  $\epsilon$  для розчинів Bu<sub>4</sub>NPic в 1-алканолах [14]

| Розчинник      | $\epsilon(T_c)$ | $T_c/K$ | $w_c$  |
|----------------|-----------------|---------|--------|
| 1-octanol      | 9,5             | 298,55  | 0,336  |
| 1-nonanol      | 7,9             | 308,64  | 0,325  |
| 1-decanol      | 6,4             | 318,29  | 0,3152 |
| 1-undecanol    | 5,4             | 326,98  | 0,303  |
| 1-dodecanol    | 4,7             | 335,91  | 0,2951 |
| 1-tridecanol   | 4,3             | 342,35  | 0,284  |
| 1-tetradecanol | 3,6             | 351,09  | 0,2721 |

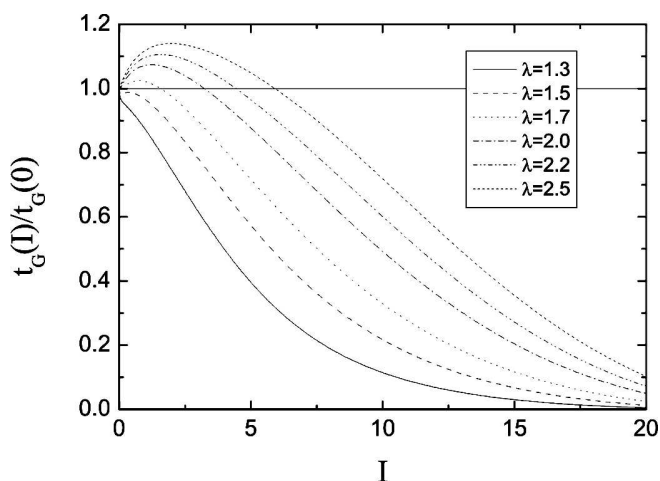


Рис. 5. Коефіцієнт  $t_G(I)/t_G(0)$  як функція іонності при різних значеннях  $\lambda$  ( $\rho = \rho_c$ )

з коефіцієнтами, що враховують кореляційні ефекти вищого порядку ( $n \leq 4$ ). Подібно до того як в [107], ці коефіцієнти мають вигляд розкладів за степенями іонності  $\mathcal{I}$ .

На основі отриманих виразів для коефіцієнтів ефективного гамільтоніана (в наближенні  $\mathcal{I}^2$ ) було обчислено температуру Гінзбурга  $t_G$  залежно від параметра іонності для моделі заряджених твердих сфер однакового діаметра, що взаємодіють через потенціал прямокутної ями з шириною  $\lambda$ . Для того щоб дослідити вплив конкуренції коротко- і далекодійних сил, крім іонності, змінювався ще й параметр  $\lambda$ . На рис. 5 показано залежність нормалізованої температури Гінзбурга  $t_G(\mathcal{I})/t_G(0)$ , де  $t_G(0) = t_G(\mathcal{I} = 0)$  – температура Гінзбурга модельного плинку без електростатичної взаємодії, від іонності при різних значеннях  $\lambda$ . Як видно з рис. 5, отримана залежність температури Гінзбурга від параметра іонності, подібно до [107], має немонотонний характер. Слід також зауважити, що в розглянутому наближенні тільки вираз для хімічного потенціалу явно залежить від величини електростатичних зарядів. Для того щоб отримати зарядову залежність інших термодинамічних величин, необхідно врахувати в ефективному гамільтоніані члени вищого ніж  $\mathcal{I}^2$  порядку.

Порівняння результатів, отриманих у роботі [108] для температури Гінзбурга залежно від параметра іонності (при  $\lambda = 1, 5$ ) з експериментальними даними для температури кросовера  $t_x$ , а також з результатами роботи Морейра та ін. для ґраткової моделі, наведено у табл. 4. Системи (а)–(с) відповідають однаковим іонним сортам  $\text{Vc}_4\text{NPic}$  з розчинниками, що від-

різняються діелектричними сталими. Як видно, числові оцінки для температури Гінзбурга, отримані в роботі [108], демонструють добре якісне і задовільне кількісне збігання з експериментальними даними для розчину солі  $\text{Vc}_4\text{NPic}$  в  $n$ -алканолах, що підтверджує експериментальні спостереження про суттєвий вплив конкуренції сольвофобних і кулонівських взаємодій на температурну область кросоверного режиму. Зокрема, це вказує на те, що зростання іонності при зменшенні діелектричної сталості, приводить до зменшення області кросовера і, відповідно, до звуження асимптотичної критичної області, де має місце ізингівська критична поведінка.

Зауважимо, що адекватний теоретичний опис ефектів кросовера став можливим лише за умови коректного врахування кореляційних ефектів вищих порядків. Слід відзначити, що сильну залежність температури Гінзбурга від концентрації електроліту було продемонстровано також у роботі [109].

### 5. Фазова поведінка асиметричних моделей іонного плинку: примітивні моделі із зарядовою асиметрією

Останнім часом особлива увага приділяється вивченню впливу зарядової асиметрії на критичну точку газ–рідина. При цьому іонний плин описується РМ із зарядовою асиметрією, для якої потенціал взаємодії має вигляд (24), (26) за умови (34). Для критичної температури і критичної густини використовуються такі безрозмірні величини:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad \varepsilon = \frac{zq^2}{\epsilon\sigma}, \quad \rho^* = \rho\sigma^3. \quad (43)$$

Т а б л и ц я 4. Експериментально отримана температура кросовера  $t_x$  для низки іонних систем (взята з роботи [107]): (а) тетра- $n$ -бутиламоній пікрат ( $\text{Vc}_4\text{NPic}$ ) в 1-тридеканолі; (б)  $\text{Vc}_4\text{NPic}$  в 1-додеканолі; (с)  $\text{Vc}_4\text{NPic}$  в 75% 1-додеканол плюс 25% 1,4-бутандіол; (д)  $\text{Na}$  в  $\text{NH}_3$ ; (е) тетра- $n$ -пентиламоній бромід у воді і редукована температура Гінзбурга, обчислена теоретично в роботі [107] ( $t_G^\dagger$ ) і в роботі [108] ( $t_G^\diamond$ ). Випадок (ф) відповідає плинку нейтральних частинок

| Система | Іонність, $\mathcal{I}$ | $t_x$                      | $t_G^\dagger$ | $t_G^\diamond$       |
|---------|-------------------------|----------------------------|---------------|----------------------|
| (а)     | 17,9                    | $\sim 10^{-3}$             | $\sim 0,712$  | $2,7 \cdot 10^{-3}$  |
| (б)     | 16,8                    | $\sim 0,9 \cdot 10^{-2}$   | $\sim 0,717$  | $0,38 \cdot 10^{-2}$ |
| (с)     | 8,9                     | $\sim 3 \cdot 10^{-2}$     | $\sim 0,777$  | $2,5 \cdot 10^{-2}$  |
| (д)     | 6,97                    | $\sim 0,6 \cdot 10^{-2}$   | $\sim 0,807$  | $3,7 \cdot 10^{-2}$  |
| (е)     | $\sim 1,4$              | $\mathcal{O}(\mathcal{I})$ | 1             | $\sim 0,09$          |
| (ф)     | 0                       | $\mathcal{O}(\mathcal{I})$ | 1             | $\sim 0,09$          |

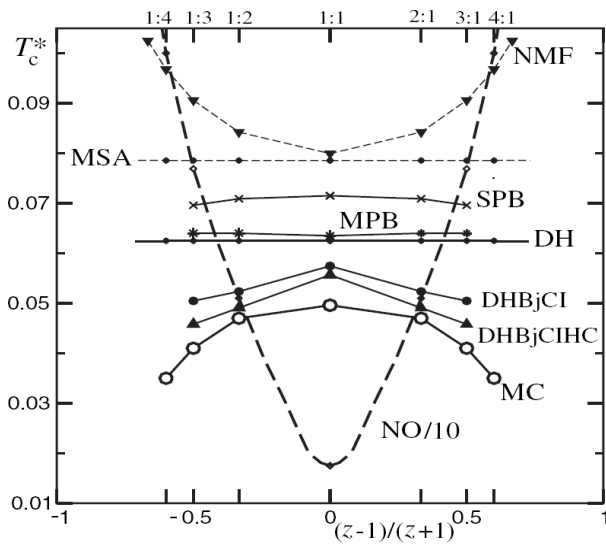


Рис. 6. Безрозмірна критична температура для зарядово-асиметричної 1:z примітивної моделі: метод МК (MC) [114–116]; теорія Дебая–Гюккеля (DH); теоретико-польові підходи [113] (з множителем 1/10) і ОСП (NMF) [26]; ССН (MSA) [52]; симетрична (SPB) та модифікована (MPB) теорії Пуассона–Больцмана [111, 112]; теорія ДГБ–КІ–ТК з урахуванням твердого кору (DHBjCIHC) і без нього (DHBjCI) [117]

Моделювання методом МК, здійснене для РМ із зарядовою асиметрією, показало, що ця модель має критичну точку газ–рідина. При цьому критична температура моделі знижується зі зростанням параметра зарядової асиметрії  $z$ , а критична густина при цьому різко зростає [110].

Щодо теорії, то, на жаль, результати, які отримані в межах звичайної теорії ДГ і ССН для безрозмірних критичних параметрів (43), не залежать від  $z$ . Результати, отримані в межах інших теоретичних підходів, є такими. Симетрична теорія Пуассона–Больцмана [111] передбачає якісно правильний хід як для критичної температури, так і для критичної густини, проте характер зміни цих величин не узгоджується з результатами комп'ютерного моделювання. Модифіковане наближення Пуассона–Больцмана [112], яке можна вважати наступним кроком у розвитку теорії, що мав би давати надійніші результати, приводить до якісно неправильної поведінки для критичної температури, демонструючи її незначне підвищення зі збільшенням  $z$ .

Зарядово-асиметричну модель вивчали також у межах теоретико-польових підходів, зокрема, теорії KSSHE [26] і теорії, запропонованої Нетцом і Орландом [113]. Проте результати, отримані при цьому, є такими, що навіть на якісному рівні не узгоджуються

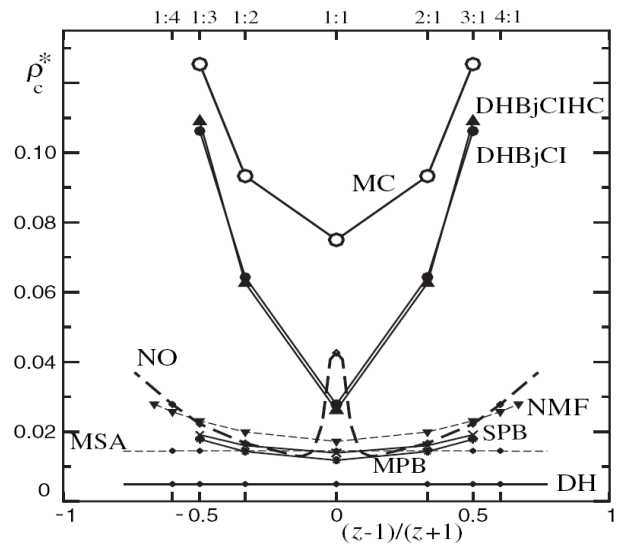


Рис. 7. Безрозмірна критична густина для зарядово-асиметричної 1:z примітивної моделі. Позначення ті ж, що і на рис. 6

із даними МК [110]. Зокрема критична температура, обчислена в роботі [26] на основі вільної енергії у двопетльовому наближенні (див. рівняння (11)–(14)), зростає із ростом  $z$  (критична густина має поведінку, яка узгоджується з результатами МК). Зауважимо також, що у роботі Нетца і Орланда [113] теоретико-польовий аналіз застосовувався до системи точкових заряджених частинок, а ефект твердого кору розглядався опосередковано шляхом обрізання верхньої границі в інтегралах за хвильовим вектором. Крім того, теорію збурень будували виключно на флуктуаціях густини заряду.

З іншого боку, в роботі [110] було розвинуто підхід (теорія ДГБ–КІ), що є узагальненням на випадок  $z \neq 1$  теорії ДГБ–ДІ, запропонованої раніше для РРМ. Припускаючи існування в системі заряджених і нейтральних кластерів (димерів, тримерів і тетрамерів залежно від величини  $z$ ), а також враховуючи взаємодію кластер-іон (КІ), автори отримали залежність критичної температури і критичної густини від  $z$  для  $z = 2$  і  $z = 3$ , яка якісно узгоджується із результатами комп'ютерного моделювання. Слід відзначити, однак, що ця теорія, як і у випадку РРМ, є дуже чутливою до наближень, які використовуються для опису твердого кору. Зокрема включення у розгляд вільної енергії системи твердих сфер у наближенні вільного об'єму (теорія ДГБ–КІ із врахуванням твердого кору – теорія (ДГБ–КІ–ТК)) погіршує кількісні результати для критичної густини. На рис. 6 і 7, взятих зі статті [110], підсумовано результати для за-

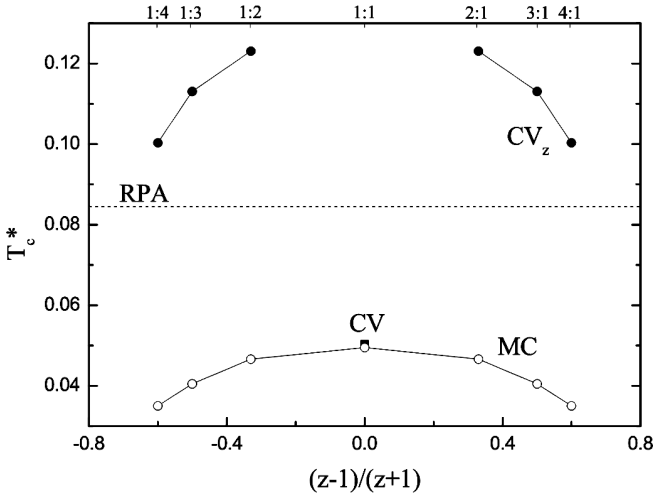


Рис. 8. Залежність критичної температури від величини параметра зарядової асиметрії  $z$  для зарядово-асиметричної РМ. Чорними кружечками позначено результати, розраховані на основі ізотерм хімічних потенціалів (44). Білі кружечки позначають результати, отримані методом МК ( $z = 1$  [44];  $z = 2, 3$  [118];  $z = 4$  [114]). Чорний квадрат – це результат для  $z = 1$ , отриманий із використанням методу КЗ на основі ізотерм хімічних потенціалів, розрахованих у вищому наближенні, ніж (44) [119]

лежності критичної температури і критичної густини від  $z$ , що були отримані із використанням теорій, згаданих вище, а також у комп'ютерному експерименті.

Інший підхід [86], який дозволив отримати якісне узгодження з результатами комп'ютерного моделювання, використовує метод колективних змінних (див. формули (24)–(33)). Він ґрунтується на більш точному визначенні хімічного потенціалу, спряженого до загальної густини системи, яка є сильно флюктууючою величиною в околі критичної точки газ–рідина. Розглядаючи примітивну модель із зарядовою асиметрією, взаємодія в якій описується потенціалом (24) за умови (34), автори здійснили перехід в (28) від сортових хімічних потенціалів  $\nu_\alpha$  до їх лінійних комбінацій, а саме:

$$\nu_N = \frac{1}{1+z} (z\nu_1 + \nu_2), \quad \nu_Q = \frac{1}{q_0(1+z)} (\nu_1 - \nu_2),$$

де нові хімічні потенціали  $\nu_N$  і  $\nu_Q$  є спряженими, відповідно, до загальної густини і зарядової густини системи. У роботі [86] на основі виразу для ВСС в гаусовому наближенні запропонована самоузгоджена процедура знаходження розв'язку рівнянь для хімічних потенціалів. У результаті, у найнижчому наближенні, в якому проявляється зарядова асиметрія, отримано

такий вираз для хімічного потенціалу  $\nu_N$ :

$$\nu_N = \nu_N^0 - \frac{1}{\mathfrak{M}_2^{(0)}} \left[ \frac{1}{2} \sum_k \tilde{g}(k) \mathfrak{M}_3^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_k \tilde{g}(k) \times \right. \\ \left. \times \mathfrak{M}_4^{(3)} \Delta \nu_Q + \frac{1}{2} \mathfrak{M}_3^{(2)} \Delta \nu_Q^2 + \frac{1}{3!} \mathfrak{M}_4^{(3)} \Delta \nu_Q^3 \right], \quad (44)$$

де  $\nu_N^0$  – середньопольове значення хімічного потенціалу  $\nu_N$ ,

$$\Delta \nu_Q = - \frac{\mathfrak{M}_3^{(3)}}{2\mathfrak{M}_2^{(2)}} \sum_k \tilde{g}(k), \quad (45)$$

а  $\tilde{g}(k)$  – фур'є-образ екранованого кулонівського потенціалу:

$$\tilde{g}(k) = - \frac{\tilde{\Phi}^C(k)}{1 + \tilde{\Phi}^C(k) \mathfrak{M}_2^{(2)}} = - \frac{1}{V} \frac{\beta \tilde{\phi}^C(k)}{1 + \kappa_D^2 \tilde{\phi}^C(k)}. \quad (46)$$

У (44) враховано ефект непрямих кореляцій між флуктуаціями густини через зарядову підсистему, про що свідчить присутність кумулянтів вищого порядку ніж другий. Використовуючи (44)–(46), було розраховано параметри критичної точки газ–рідина для декількох значень параметра  $z$ , а саме  $z = 2, 3, 4$ . При цьому для потенціалу Кулона всередині твердого кору використовувалася регуляризація ВЧА (див. (18)). Результати наведено на рис. 8, 9.

Таким чином, авторам вперше вдалося, без використання додаткових феноменологічних припущень, зокрема, про існування у системі асоціатів (кластерів), отримати залежність обох величин, критичної температури і критичної густини, від  $z$ , що якісно узгоджується з результатами комп'ютерного експерименту, а саме: критична температура зменшується, а критична густина різко зростає з ростом  $z$  (див. рис. 8 і 9). Використання описаної вище схеми розрахунку хімічного потенціалу для знаходження критичних параметрів РМ (випадок  $z = 1$ ) у наближенні вищому, ніж (44), дозволило отримати значення  $T_c^* = 0,050294$  і  $\rho_c^* = 0,0420$  [119, 120], які на даний час найкраще кількісно узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання.

Отримані в [86] результати дають підстави сподіватись, що врахування вищих флуктуаційних поправок в запропонованій схемі розрахунку хімічного потенціалу має привести до кращих кількісних характеристик для критичних параметрів примітивних моделей із зарядовою асиметрією і, відповідно, до кращого їх

узгодження з результатами комп'ютерного експерименту. З іншого боку, запропонований в [86] метод обчислення хімічного потенціалу, спряженого до параметра порядку, може бути в майбутньому застосований до дослідження фазової рівноваги для складніших моделей іонних плинів, що враховують як зарядову асиметрію, так і асиметрію у розмірах.

### 6. Висновки

У цій роботі проведено огляд основних результатів, що були досягнуті впродовж майже двох десятиріч, у напрямку розвитку теорії фазових переходів і критичної поведінки у сильно взаємодіючих іонних системах. Акцентуючи основну увагу на теоретичних дослідженнях проблеми фазової і критичної поведінки в іонних плинах, ми водночас намагалися окреслити загальну картину в цій ділянці фізики, представляючи також основні експериментальні результати, які дали сильний поштовх для розвитку як теорії, так і методів комп'ютерного моделювання. Слід відзначити, що, починаючи з 1993 року в англійській науковій літературі публікували огляди експериментальних і теоретичних робіт, які висвітлювали, в тій чи іншій мірі, біжучий стан досліджень із цієї проблематики (див. [3, 17, 21, 24, 121, 122]). Тому ми намагалися уникати надмірної деталізації, фокусуючи основну увагу на недавніх досягненнях теорії і комп'ютерного експерименту. Очевидно, що в такому стисломому огляді неможливо було охопити результати всіх робіт по цій проблемі. Так, сюди не ввійшла більшість теоретичних результатів, що стосуються ґраткових версій примітивних моделей іонних систем, зокрема LRPM, фазова поведінка якої може відрізнитися якісно від фазової поведінки RPM і залежить, зокрема, від параметра дискретизації  $\xi = \sigma/a_0$  ( $\sigma$  – діаметр твердої сфери і  $a_0$  – стала ґратки) [27, 59, 63, 71, 72, 123]. З іншого боку, дослідження, про які тут іде мова, продовжуються, а отже, ситуація в цій ділянці науки динамічно змінюється.

Слід зауважити, що незважаючи на успіхи, досягнуті теорією впродовж останніх десятиліть у розумінні природи фазової поведінки і критичності в іонних плинах, ціла низка проблем усе ще потребує подальшого вивчення. Зокрема це стосується навіть такої, здавалося б на перший погляд, простої моделі, як RPM, яка на практиці виявилася доволі складною як для теорії, так і для комп'ютерного експерименту. Так, у випадку RPM поблизу критичної точки рідина–газ термічна енергія становить лише близько  $1/20$  від енергії двох іонів при контакті. У результаті

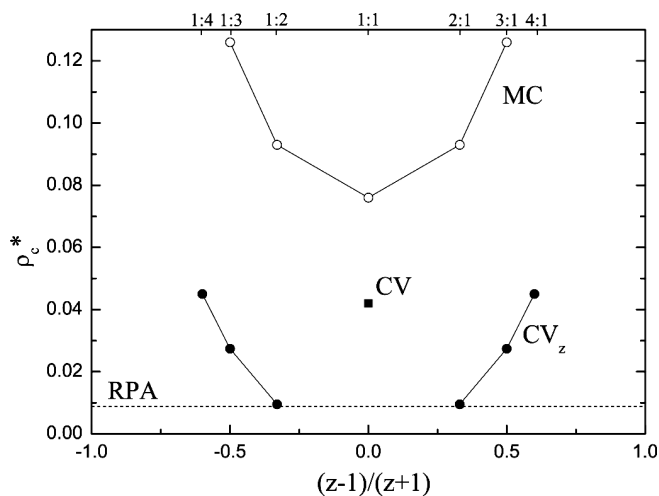


Рис. 9. Залежність критичної густини від величини параметра зарядової асиметрії  $z$  для зарядово-асиметричної РМ. Позначення такі ж, як на рис. 8

такі системи проявляють сильні тенденції до формування асоціатів на малих відстанях, що разом із далекодієвим характером кулонівських взаємодій приводить до труднощів при комп'ютерному моделюванні. Щодо теоретичного опису фазової поведінки RPM, то тут існує група теорій середньопольового типу, що використовують ідею асоціації. В межах цих теорій, розглядаючи різні наближення, що дозволяють змінювати параметр, який визначає силу асоціації, можна досягнути непоганого узгодження з комп'ютерним експериментом, як це було зроблено, наприклад, у роботі [55]. З іншого боку, останнім часом було розвинуто послідовні теоретичні підходи, які використовують функціональні методи і дозволяють з перших принципів отримувати функціональні ефективні гамільтоніани, що враховують кореляційні поправки вищих порядків. Такою теорією, зокрема, є теорія, що використовує метод КЗ. Застосовуючи цю теорію, вдалося отримати достатньо добре кількісне узгодження з результатами комп'ютерного експерименту для критичної температури моделі, проте отримане в такий спосіб значення для критичної густини є дещо заниженим. Водночас розрахунки, виконані для випадку  $z = 1$  у вищих наближеннях, дають підстави сподіватися, що врахування флуктуаційних ефектів вищого порядку приведе до покращання кількісних оцінок для густини для зарядово-асиметричної моделі. Слід зауважити, що ренормгруповий аналіз, зроблений у роботі [124] на основі ефективного гамільтоніана  $\varphi^6$ , де  $\varphi$  – скалярне поле, спряжене до зарядової густини, не дав однозначної відповіді стосовно крити-

чної поведінки систем із домінуючими кулонівськими взаємодіями. З іншого боку, в роботі [102] отримано ефективний гамільтоніан у просторі КЗ, що описують флуктуації загальної густини частинок, явний вигляд якого однозначно свідчить про належність критичної поведінки РМ поблизу критичної точки газ–рідина до класу універсальності тривимірної моделі Ізинга.

Подальшого теоретичного вивчення потребує фазова поведінка асиметричних моделей. З одного боку, тут уже є низка результатів, отриманих методами комп'ютерного моделювання для моделей із асиметрією в розмірах і зарядах [114–116, 118, 125–131]. Основний висновок цих досліджень є таким: критична температура понижується зі зростанням асиметрії в розмірах і зарядах, тоді як критична густина зростає зі збільшенням зарядової асиметрії, але зменшується зі зростанням асиметрії в розмірах. Слід зауважити, що такі добре відомі середньопольові теорії, як стандартна теорія ДГ і ССН, виявилися нездатними коректно описати залежності критичних параметрів від факторів асиметрії. Зокрема хід кривих  $T_c^*(\lambda)$  і  $\rho_c^*(\lambda)$  ( $\lambda = \sigma_+/\sigma_-$ ), що був отриманий в ССН, є протилежним, до того, який виявлено в комп'ютерному експерименті [132]. Крім того, у випадку зарядово-асиметричних РМ з однаковими діаметрами твердих сфер ( $\lambda = 1$ ), обидві теорії (стандартна теорія ДГ і ССН) дають критичні параметри, що не залежать від множника зарядової асиметрії. Винятком є теорії, які явно включають у розгляд асоціативні ефекти [110, 133]. З іншого боку, при дослідженні критичної точки газ–рідина в асиметричній РМ успішним виявився підхід, що використовує метод КЗ [28, 86]. Використовуючи цей підхід, авторам вперше вдалося отримати залежність обох критичних параметрів  $T_c^*$  і  $\rho_c^*$  від множника зарядової асиметрії  $z$ , що якісно узгоджується з результатами комп'ютерного експерименту, не роблячи при тому додаткових припущень про існування у системі асоціатив. Слід зауважити, що досягнення аналітичної теорії стосуються, в основному, моделей із зарядовою асиметрією, особливо, якщо мова йде про критичні параметри критичної точки газ–рідина [86, 110]. Нещодавно, застосовуючи метод розрахунку хімічного потенціалу, що був запропонований в [86], до вивчення моновалентної ( $z = 1$ ) примітивної моделі із розмірною асиметрією, вперше отримано залежності  $T_c^*(\lambda)$  і  $\rho_c^*(\lambda)$ , що узгоджуються з результатами комп'ютерного експерименту [134]. Одночасно зауважимо, що є певні досягнення у вивченні критичних параметрів для моделей із асиметрією як у зарядах, так і в розмірах і в інших підходах. Тут слід відзначити роботи Цях та ін.

[135], у яких здійснено середньопольовий аналіз стійкості функціоналу великого термодинамічного потенціалу, отриманого в межах мезоскопічної польової теорії для примітивної моделі із асиметрією у розмірах і зарядах. Також в [67] отримано середньопольову фазову діаграму асиметричної моделі в границі сильної асиметрії ( $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $z \rightarrow \infty$ ). Такі примітивні моделі з граничною асиметрією можуть бути використані для опису систем заряджених колоїдних частинок.

Підсумовуючи слід відзначити, що дослідження фазових переходів і критичної поведінки в сильно взаємодіючих іонних системах здійснювалось, в основному, з використанням “огрублених” примітивних моделей, що не враховують явно присутність розчинника. Навіть для таких спрощених моделей теорія і комп'ютерний експеримент зіткнулися зі значними труднощами, і отже, проблема явного врахування молекулярної структури розчинника та дослідження його впливу на фазову рівновагу все ще залишається актуальною.

1. M.J. Earle and K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **72**, 1391 (2000).
2. *Ionic Liquids Today (www.iolitec.com)*, Issue 03-07,3 (2007).
3. J.M.H. Levelt Sengers and J.A. Given, *Mol. Phys.* **80**, 899 (1993).
4. M. Buback and E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 350 (1972).
5. P. Chieux and M.J. Sienko, *J. Chem. Phys.* **53**, 566 (1970).
6. R.R. Singh and K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **92**, 6775 (1990).
7. T. Narayanan and K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **98**, 9170 (1994).
8. T. Narayanan and K.S. Pitzer, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3002 (1994).
9. T. Narayanan and K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **102**, 8118 (1995).
10. M.A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V.A. Agayan, and J.V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2336 (2000).
11. K. Gutkowski, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **114**, 3133 (2001).
12. H. Weingärtner, M. Kleemeier, S. Wiegand, and W. Schröer, *J. Stat. Phys.* **78**, 169 (1995).
13. S. Wiegand, R.F. Berg, and J.M.H. Levelt Sengers, *J. Chem. Phys.* **109**, 4533 (1998).
14. M. Kleemeier, S. Wiegand, W. Schröer, and H. Weingärtner, *J. Chem. Phys.* **110**, 3085 (1999).
15. H. Weingärtner, *Pure Appl. Chem.* **73**, 1733 (2001).

16. W. Schröer and H. Weigärtner, *Pure Appl. Chem.* **76**, 19 (2004).
17. W. Schröer, in *Ionic Soft Matter: Modern Trends and Applications*, edited by D. Henderson, M. Holovko, and A. Trokhymchuk (Kluwer, Dordrecht, 2004).
18. F.H. Stillinger, Jr., and R. Lovett, *J. Chem. Phys.* **48**, 3858 (1968).
19. П.Н. Воронцов-Вельяминов, В.П. Часовских, *Теплофизика высок. температур*, **13**, 1153 (1975).
20. G. Stell, K.C. Wu, and B. Larsen, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1369 (1976).
21. M.E. Fisher, *J. Stat. Phys.* **75**, 1 (1994).
22. M.E. Fisher, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 9103 (1996).
23. Y. Levin and M.E. Fisher, *Physica A.* **225**, 164 (1996).
24. G. Stell, *J. Stat. Phys.* **78**, 197 (1995).
25. G. Stell, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 9329 (1996).
26. J.-M. Caillol, *Mol. Phys.* **103**, 1271 (2005).
27. A. Ciach and G. Stell, *J. Mol. Liq.* **87**, 253 (2000).
28. O. Patsahan and I. Mryglod, *Condens. Matter Phys.* **9**, 659 (2006).
29. A. Ciach, W.T. Gózdź, and R. Evans, *J. Chem. Phys.* **111**, 3702 (2003).
30. O.V. Patsahan and I.M. Mryglod, *Condens. Matter Phys.* **7**, 755 (2004).
31. F. Bresme, C.J. Vega, and J.L.F. Abascal, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3217 (2000).
32. C. J. Vega, J.L.F. Abascal, C. McBride, and F. Bresme, *J. Chem. Phys.* **119**, 964 (2003).
33. A.P. Hynninen, M.E. Leunissen, A. van Blaaderen, and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 018303-4 (2006).
34. J. Valleau, *J. Chem. Phys.* **95**, 584 (1991).
35. A.Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilib.* **76**, 97 (1992).
36. G. Orkoulas and A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **101**, 1452 (1994).
37. J.M. Caillol, *J. Chem. Phys.* **100**, 2161 (1994).
38. J.M. Caillol, D. Levesque, and J.J. Weis, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4039 (1996).
39. J.M. Caillol, D. Levesque, and J.J. Weis, *J. Chem. Phys.* **107**, 1565 (1997).
40. Q. Yan and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **111**, 9509 (1999).
41. G. Orkoulas and A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **110**, 1581 (1999).
42. G. Orkoulas, M.E. Fisher, and A.Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. E.* **63**, 051507-14 (2001).
43. E. Luijten, M.E. Fisher, and A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **114**, 5468 (2001).
44. A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **116**, 3007 (2002).
45. V. Privman, *Finite Size Scaling and Numerical Simulation in Statistical Systems* (World Scientific, Singapore, 1990).
46. J.L. Cardy, *Finite Size Scaling* (North Holland, Amsterdam, 1988).
47. E. Luijten, M.E. Fisher, and A.Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 185701-4 (2002).
48. J.-M. Caillol, D. Levesque, and J.-J. Weis, *J. Chem. Phys.* **116**, 10794 (2002).
49. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
50. N.B. Bjerrum, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd.* **7**, 1 (1927).
51. J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, New York, 1986).
52. E. Waisman and J.L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 3086 (1972).
53. W. Ebeling, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **249**, 140 (1972).
54. Yu.V. Kalyuzhnyj and P.T. Cummings, *J. Chem. Phys.* **115**, 540 (2001).
55. J. Jiang, L. Blum, O. Bernard, J.M. J.M. Prausnitz, and S.I. Sandler, *J. Chem. Phys.* **116**, 7977 (2002).
56. J.-M. Caillol, *J. Stat. Phys.* **115**, 1461 (2004).
57. J.D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
58. J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
59. A. Ciach and G. Stell, *Int. J. Mod. Phys. B* **19**, 3309 (2005).
60. A. Ciach and G. Stell, *Physica A* **306**, 220 (2002).
61. A. Ciach and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **114**, 382 (2001).
62. A. Ciach and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **114**, 3617 (2001).
63. A. Ciach and G. Stell, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 060601-4 (2003).
64. A. Ciach and G. Stell, *Phys. Rev. E* **70**, 016114-11 (2004).
65. A. Ciach, *Phys. Rev. E* **70**, 046103-12 (2004).
66. A. Ciach, *Phys. Rev. E* **73**, 066110 (2006).
67. A. Ciach, W.T. Gózdź and G. Stell, *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 1629 (2006).
68. F.H. Stillinger, J.G. Kirkwood, and P.J. Wojtowicz, *J. Chem. Phys.* **32**, 1837 (1960).
69. J.-L. Barrat, *J. Phys.: Solid State Phys.* **20**, 1031 (1987).
70. C.W. Outhwaite in *Specialist Periodical Reports*, edited by K. Singer (The Chemical Society, London, 1975), **2**, Chapter 3, 188.
71. R. Dickman and G. Stell, in *Simulation and Theory of Electrostatic Interactions in Solution*, edited by L. Pratt and G. Hummer (AIP Conf. Proceedings, Melville, NY, 1999).

72. V. Kobelev, A. V. Kolomeisky and M. Fisher, *J. Chem. Phys.* **117**, 8879 (2002).
73. С.А. Бразовский, *Журн. эксп. и терет. физ.* **68**, вып.1, 175 (1975).
74. A. Ciach and O. Patsahan, *Phys. Rev. E* **74**, 021508-13 (2006).
75. O. Patsahan and A. Ciach, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 236203-20 (2007).
76. G.H. Fredrickson and E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **87**, 697 (1987).
77. V.E. Podneks and I.W. Hamley, *JETP Lett.* **64**, 617 (1996).
78. P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995), 411 p.
79. Д. Бом, *Общая теория коллективных переменных* (Мир, Москва, 1964), 152 с.
80. Д.Н. Зубарев, *Докл. АН СССР* **95**, 757 (1954).
81. И.Р. Юхновский, *Журн. эксп. и теор. физ.* **34**, 379 (1958).
82. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980), 372 с.
83. И.Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Киев, 1985).
84. J.-M. Caillol, O. Patsahan, and I. Mryglod, *Physica A* **368**, 326 (2006).
85. O. Patsahan, I. Mryglod, and J.-M. Caillol, *J. Phys. Stud.* **11**, 133 (2007).
86. O.V. Patsahan, I.M. Mryglod, and T.M. Patsahan, *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 10223 (2006).
87. O.V. Patsahan and I.M. Mryglod, *J. Phys. A: Math. Gen.* **39**, L583-L588 (2006).
88. A.D. Bruce and N.B. Wilding, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 193 (1992).
89. N.B. Wilding and A.D. Bruce, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 3087 (1992).
90. J. Valleau and G. Torrie, *J. Chem. Phys.* **108**, 5169 (1998).
91. J. Valleau and G. Torrie, *J. Chem. Phys.* **117**, 3305 (2002).
92. C.D. Daub, P.J. Camp, and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* **118**, 4164 (2003).
93. Y.C. Kim and M.E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185703-4 (2004).
94. D.J. Amit, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 3369 (1959).
95. В.Л. Гинзбург, *Физика тв. тела* **2**, 2031 (1960).
96. N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1992), 389 p.
97. J.F. Leote de Carvalho and R. Evans, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, L57 (1995).
98. M.E. Fisher and B.P. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3561 (1996).
99. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982), 382 с.
100. V.C. Weiss and W. Schröer, *J. Chem. Phys.* **106**, 1930 (1997).
101. W. Schröer and V.C. Weiss, *J. Chem. Phys.* **109**, 8504 (1998).
102. O.V. Patsahan, I.M. Mryglod, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, L235 (2004).
103. J. Stafiej and J. P. Badiali, *J. Chem. Phys.* **106**, 8579 (1997).
104. J.-N. Aqua and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 135702-4 (2004).
105. O.V. Patsahan, I.M. Mryglod, and J.-M. Caillol, *J. Phys.:Condens.Matter.* **17**, L251-L256 (2005).
106. R. Evans and T.J. Sluckin, *Mol. Phys.* **40**, 413 (1980).
107. A.G. Moreira, M.M. Telo de Gama, and M.E. Fisher, *J. Chem. Phys.* **110**, 10058 (1999).
108. O.V. Patsahan, J.-M. Caillol, and I.M. Mryglod, *Europ. Phys. Journal B* **58**, 449 (2007).
109. V.L. Koulinskii, N.P. Malomuzh, and V.A. Tolpekhin, *Phys. Rev. E* **60**, 6897 (1999).
110. M.E. Fisher, J.-N. Aqua, and S. Banerjee, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 135701-4 (2005).
111. A.K. Sabir, L. B. Bhuiyan, and C.W. Outhwaite, *Mol. Phys.* **93**, 405 (1998).
112. C.W. Outhwaite, *Condens. Matter Phys.* **7**, 719 (2004).
113. R.R. Netz, H. Orland, *Europhys. Lett.* **45**, 726 (1999).
114. P.J. Camp and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* **111**, 9000 (1999).
115. Q. Yan and J.J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095504-4 (2002).
116. A.Z. Panagiotopoulos and M.E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045701-4 (2002).
117. J.-N. Aqua, S. Banerjee, and M.E. Fisher, *Phys. Rev. E* **72**, 041501 (2005).
118. Y.C. Kim, M.E. Fisher, and A.Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 195703 (2005).
119. O.V. Patsahan, *Condens. Matter Phys.* **7**, 35 (2004).
120. O.V. Patsahan, *J. Mol. Phys.* **120**, 23 (2005).
121. B. Guillot and I. Guissani, *Mol. Phys.* **87**, 37 (1996).



122. V.L. Kulinskii and N.P. Malomuzh, *J. Phys. Stud.* **7**, 50 (2003).
123. A.Z. Panagiotopoulos and S.K. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2981 (1999).
124. N.B. Brilliantov, C. Bagnuls, and C. Bervillier, *Phys. Lett. A* **245**, 274 (1998).
125. J.M. Romero-Enrique, G. Orkoulas, A.Z. Panagiotopoulos, and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4558 (2000).
126. Q. Yan, J.J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2054 (2001).
127. Q. Yan, J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **116**, 2967 (2002).
128. D.W. Cheong and A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **119**, 8526 (2003).
129. A.Z. Panagiotopoulos, *J. Phys.: Condens. Matter.* **175**, S3205 (2005).
130. A.-P. Hynnien, M. Dijkstra, and A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **123**, 084903-10 (2005).
131. A.-P. Hynnien and A.Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **106**, 2039 (2008).
132. E. González-Tovar, *Mol. Phys.* **97**, 1203 (1999).
133. Y.V. Kalyuzhnyi, M.F. Holovko, and V. Vlachy, *J. Stat. Phys.* **100**, 243 (2000).
134. O.V. Patsahan and T.M. Patsahan, in *Statistical Physics: Modern Trends and Applications*, edited by B. Berche, N. Bogolyubov, jr., R. Folk, and Yu. Holovatch (AIP Conf. Proceedings, Melville, NY, 2009), **1198** (to be published).
135. A. Ciach, W.T. Gózdź, G. Stell, *Phys. Rev. E* **75**, 051506-19 (2007).

Одержано 20.11.09

#### ФАЗОВОЕ И КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОННЫХ ФЛЮИДОВ

*О.В. Пацаган, И.М. Мрыглод*

#### Резюме

Известно, что электростатические силы определяют свойства многих систем – как физических, так химических и биологических. Роль кулоновского взаимодействия становится особенно важной, когда имеем дело с ионными флюидами, к которым относятся расплавленные соли, растворы электролитов, а также ионные жидкости. Кулоновское взаимодействие часто является доминирующим взаимодействием и благодаря своему дальнедействующему характеру может существенно влиять на критические свойства и фазовое поведение ионных систем. Исследования, посвященные этой проблеме, являются важными как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Более пятнадцати лет продолжаются активные исследования фазовых диаграмм и критического поведения ионных флюидов экспериментальными и теоретическими методами. Начало этим исследованиям было положено противоречивыми

результатами экспериментальных наблюдений, которые выявили три типа критического поведения в таких системах: классическое, изингоподобное, а также поведение кроссоверного типа. Базовой моделью для теоретического изучения ионных флюидов является так называемая примитивная модель, являющая собой электронейтральную смесь заряженных твердых шаров, находящихся в бесструктурной диэлектрической среде. Наиболее изученной на данный момент является симметрическая версия двухкомпонентной примитивной модели, известная еще как ограниченная примитивная модель (restricted primitive model – RPM). Следует отметить, что изучение критической точки газ-жидкость в этой модели оказалось нетривиальной задачей как для теории, так и для компьютерного эксперимента. Только недавно получено подтверждение её принадлежности к классу универсальности трехмерной модели Изинга. Однако для того, чтобы понять физическую природу фазового и критического поведения реальных ионных флюидов, важной задачей является изучение более сложных моделей, включающих асимметричные и другие эффекты. Исследования, посвященные этой проблеме, проводятся с помощью методов компьютерного моделирования и теории. В частности, большое внимание уделено изучению влияния эффекта зарядовой асимметрии на фазовую диаграмму газ-жидкость.

В этой работе сделан обзор современных достижений в изучении фазовых диаграмм и критических свойств флюидов с доминирующим кулоновским взаимодействием, которые получены экспериментальными и теоретическими методами, а также в компьютерном эксперименте. Основное внимание уделено теоретическим исследованиям в данной области. Здесь обсуждены результаты среднеполевых теорий, в частности, теории Дебая-Хюккеля и среднесферического приближения, а также их обобщения, связанные с явным учетом эффектов ионной ассоциации. Также представлены результаты, полученные в рамках статистико-полевых теорий, которые используют методы функционального интегрирования и дают возможность выйти за рамки приближения среднего поля. В конце обзора подведены итоги и сформулированы нерешенные проблемы.

#### PHASE AND CRITICAL BEHAVIOR OF IONIC FLUIDS

*O.V. Patsahan, I.M. Mryglod*

Institute for Condensed Matter Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine,  
(1, Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine)

#### Summary

It is well known that the electrostatic forces determine the properties of physical, chemical, or biological systems. In particular, the Coulomb interactions are of great importance when dealing with ionic fluids which include molten salts, electrolyte solutions, and ionic liquids. In most cases, the Coulomb interaction is a dominant one and can substantially affect the critical properties and the phase behavior of ionic systems due to its long-range character. Thus, the investigations concerning these issues are of great fundamental interest and of practical importance.

Over the last fifteen years, the phase diagrams and the critical behavior of ionic solutions have been intensively studied using experimental and theoretical methods. These studies were stimulated by controversial experimental results demonstrating the three types of the critical behavior in ionic fluids: classical and Ising-like behaviors, as well as a crossover between the two. Any theoretical model that demonstrates the phase separation driven exclusively by Coulombic forces is a primitive model. In such a model, the ionic fluid is described as an electroneutral mixture of charged hard spheres immersed in a structureless dielectric continuum. A lot of efforts have been made to obtain the phase diagrams and to calculate the locus of the gas-liquid critical point even for the simplest symmetric version of the primitive model – the so-called restricted primitive model (RPM). Recent simulation studies have indicated that the critical behavior of the RPM belongs to the Ising universality class. However, the investigation of more complex models is still very important for understand-

ing the nature of phase and critical behaviors of real ionic fluids demonstrating both charge and size asymmetries, as well as other complexities. The studies of the effects of charge and size asymmetries on the phase diagram have been recently started with the use of the computer-based simulations and theoretical methods.

We present the overview of achievements in studying the phase diagrams and criticality in the systems with dominant Coulomb interactions obtained by experimental and theoretical methods, as well as by computer-based simulations. The main attention is focused on the theoretical results. We present the results of the mean-field theories, in particular, those of the Debye–Hückel theory and the mean spherical approximation, as well as those of their generalizations related to the explicit inclusion of the ion association. We also overview the results of statistical field theories that use functional methods and allow one to go beyond the mean-field approximation. Areas of future research are also discussed.