

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

MATHEMATICAL PHYSICS. MATHEMATICAL MODELING

УДК 517.987

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК
НА ОСНОВЕ ВИРИАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

INVESTIGATION OF THE ORDER-DISORDER PHASE TRANSITION
ON THE BASIS OF VIRIAL EXPANSION

Ю.П. Вирченко, Л.П. Данилова
Yu.P. Virchenko, L.P. Danilova

Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85

Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: virch@bsu.edu.ru

Аннотация

Вычисляется температурная критическая точка фазового перехода порядок-беспорядок в бинарных сплавах. Для этого применяется разложение по концентрации одного из компонентов. Построение этого разложения сводится к так называемому вириальному разложению по плотности в модели решеточного газа статистической механики. Для анализа температурной зависимости каждого члена вириального разложения применяется разложение по степеням <<функции Урселла>>. Показано, что такой метод приближений представляет собой такую модификацию т.н. высокотемпературных разложений термодинамических характеристик модели, которая позволяет ускорить их сходимость. Вычисление в главном приближении приводит к уравнению состояния решеточного газа, аналогичному уравнению Ван-дер-Ваальса, которое обладает температурной критической точкой. Вычислена поправка к основному приближению для критической точки, которая выражается в терминах парного потенциала взаимодействия атомов решеточного газа.

Abstract

The temperature critical point of the order-disorder phase transition in binary alloys is calculated. The expansion on concentration of a alloy component is applied. The construction of the expansion is reduces to the so-called virial expansion on the density of lattice gas. In order to analyze the temperature dependence of each term of the virial expansion under consideration the expansion on the order of Ursell's function in it is applied.

It is shown that such a approximation method represents the modification of high temperature expansions of thermodynamic characteristics of the model. This modification permits to do the expansion convergence be more rapid. Calculation of main approximation leads to the state equation of lattice gas which is analogous, to the Van der Waals equation. It has the temperature critical point. It is expressed in terms of the interaction potential of the lattice gas atoms. Also, it is evaluated the correction to the main approximation of the critical point.

Ключевые слова: решеточный газ, критическая точка, потенциал взаимодействия, вириальное разложение.

Keywords: lattice gas, critical point, interaction potential, virial expansion.



Введение

Известно, что в бинарных сплавах при понижении температуры наблюдается т.н. фазовый переход типа «порядок-беспорядок» [1]. Физически, этот фазовый переход состоит в том, что при температуре ниже некоторой критической температуры T_c в твердотельной смеси (сплаве) двух металлических сред происходит упорядочение их расположения в кристаллической решетке, свойственной этому сплаву. Переход в новое физическое состояние характеризуется параметром порядка, описывающим такое упорядочение, который обращается в нуль выше T_c , т.е. наблюдаемый фазовый переход является фазовым переходом второго рода (см. [1]). При этом в температурных зависимостях термодинамических характеристик сплава в точке T_c возникают аналитические особенности, свойственные фазовым переходам второго рода. Как известно, для вычисления таких температурных зависимостей традиционным является использование методов статистической физики. Такие вычисления производятся в рамках некоторой микроскопической теоретической модели описывающей состояние системы, состоящей из большого числа частиц среды, в нашем случае, двух сортов металлических атомов. Наиболее распространенной микроскопической моделью, которая используется для статистического описания бинарных сплавов является т.н. модель «решеточного газа», в рамках которой каждое микроскопическое состояние системы атомов описывается случайной функцией $\tilde{\rho}(\mathbf{x})$, определенной на пространственных точках, которые характеризуются радиус-векторами \mathbf{x} кристаллической решетки. Эта случайная функция принимает значения 0 или 1. При этом $\tilde{\rho}(\mathbf{x}) = \tilde{c}_1(\mathbf{x})$, $1 - \tilde{\rho}(\mathbf{x}) = \tilde{c}_2(\mathbf{x})$ - случайные числа заполнения узлов кристаллической решетки атомами первого и второго сорта соответственно. Фазовый переход «порядок-беспорядок» в рамках такой модели соответствует фазовому переходу «жидкость-газ» и термодинамические характеристики системы решеточного газа однозначно связаны со статистическими характеристиками бинарного сплава. Таким образом, для построения количественной теории в рамках равновесной статистической механики термодинамического поведения бинарного сплава и, в частности, описания фазового перехода в нем типа «порядок-беспорядок» необходимо и достаточно решить задачу о термодинамическом поведении решеточного газа и, в частности, описания конденсации газа в жидкое состояние.

Теории конденсации, развиваемой как на основе качественных общезначимых рассуждений, так и на основе микроскопического статистического подхода посвящено огромное число работ. Здесь мы не будем вдаваться в анализ всех этих работ. Укажем только, что огромные математические трудности, возникающие при описании фазовых переходов в рамках статистической механики и, в частности, конденсации газа в жидкость, привели к появлению такого научного направления, как *статистическая математическая физика* (см., например, [2]), предназначенного для их преодоления. В настоящее время нельзя считать, что это направление привело к таким результатам в описании фазовых переходов в конкретных физических системах, описываемых более или менее реалистическими статистическими моделями, которые можно было с практической точки зрения признать удовлетворительными.

В настоящей работе мы привлекаем для расчета критической точки T_c фазового перехода в модели решеточного газа высокотемпературный анализ вириального разложения уравнения состояния этой модели. С этой целью, мы в следующем разделе приводим модель решеточного газа к такой форме, для которой возможно было применение классического вириального разложения давления в теории газов (см., например, [3]). В разделах 3 и 4 мы вычисляем уравнение состояния решеточного газа используя высокотемпературное разложение коэффициентов вириального разложения вплоть до второго порядка по $1/T$ (мы используем для температуры T во всех приводимых ниже вычислениях энергетиче-



ские единицы, полагая постоянную Больцмана равной 1). При этом реальным параметром разложения является отношение максимума модуля потенциала взаимодействия к температуре. Получаемое уравнение состояния, уже в первом порядке по $1/T$, обнаруживает критическое поведение, которое выражается в том, что в зависимости от плотности давления $P(\rho, T)$ при наличии у потенциала Φ взаимодействия между атомами достаточно сильного притяжения, ниже некоторой температуры, которую мы отождествляем с критической температурой T_c и которая явным образом выражается через Φ , появляется область термодинамической неустойчивости (отрицательной сжимаемости). При учете поправок в уравнение состояния, пропорциональных $1/T^2$, критическая температура несколько изменяется и этот сдвиг вычисляется с той же точностью.

2. Построение вириального разложения

Рассмотрим модель решеточного газа, которая представляет собой ансамбль точек, каждая из которых может занимать пространственное положение в одном из узлов \mathbf{x} конечного образца кристалла Λ линейного размера L , обладающего простой кубической элементарной кристаллической ячейкой. Таким образом, множество точек Λ описывается набором трехмерных векторов $\mathbf{x} = n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3$, где n_1, n_2, n_3 - целые числа $n_j = 0, 1, 2, \dots, L-1$. При этом мы, для простоты, полагаем постоянную кристаллической решетки равной безразмерной 1 или, что то же самое, предполагаем, что размер L измеряется в таких единицах длины, когда постоянная решетки выбирается за единицу. Таким образом фазовым пространством конструируемой системы статистической механики (пространством элементарных событий в терминологии теории вероятностей) является класс всех двузначных функций $\rho(\mathbf{x})$ со значениями 0 и 1.

Гамильтониан модели выбирается в виде

$$H = - \sum_{\mathbf{x} \in \Lambda} \mu \rho(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \Lambda}^{\neq} \Phi(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y}), \quad (1)$$

где $\Phi(\mathbf{x})$ - потенциал взаимодействия атомов газа, μ - химический потенциал модели, а символ \sum^{\neq} указывает на то, что суммирование производится по парам несовпадающих узлов решетки.

Относительно потенциала Φ мы предполагаем, что он обладает свойством суммируемости

$$\sum_{\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^3} |\Phi(\mathbf{x})| < \infty \quad (2)$$

и при этом $\Phi(0) = 0$.

На основе гамильтониана (1) вводится распределения вероятностей $P[\rho(\mathbf{x})]$ Гиббса для каждой возможной случайной реализации $\rho(\mathbf{x})$,

$$P[\rho(\mathbf{x})] = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{1}{T} H\right), \quad (3)$$

где T - статистическая температура, измеряемая в энергетических единицах, и так называемая статистическая сумма определяется формулой

$$Z = \sum_{\{\rho(\mathbf{x})\}} \exp\left(-\frac{1}{T} H\right), \quad (4)$$

в которой суммирование производится по всем возможным реализациям $\rho(\mathbf{x})$.

С целью применения к исследованию сформулированной модели статистической механики известного в теории газов (см. [3]) так называемого вириального разложения запишем гамильтониан (1) в виде, аналогичном тому, который рассматривается в этой



теории, а именно, вводя для каждой реализации $\rho(\mathbf{x})$ множество A тех узлов из Λ , в которых она принимает значение 1, $A = \{\mathbf{x} : \rho(\mathbf{x}) = 1\}$, запишем (1) в виде

$$H[A] = -\mu |A| + \sum_{\{\mathbf{x}, \mathbf{y}\} \in A} \Phi(\mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (5)$$

Тогда распределение вероятностей, индуцированное распределением вероятностей (3), для случайных множеств A занятых узлов решетки записывается в виде

$$P[A] = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{1}{T} H[A]\right) \quad (6)$$

со статистической суммой

$$Z = \sum_{A \in \Lambda} \exp\left(-\frac{1}{T} H[A]\right), \quad (7)$$

где суммирование производится по всем подмножествам узлов кристалла Λ . В частности, если $A = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, то

$$P[A] = \frac{z^n}{Z} \exp\left(-\frac{1}{T} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\right), \quad (8)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{|\Lambda|} \frac{z^n}{n!} \sum_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \in \Lambda} \exp\left(-\frac{1}{T} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\right), \quad (9)$$

где $|\Lambda| = L^3$ - число узлов в кристалле. Здесь, как и выше, символ $\sum_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n}$ указывает на то,

что суммирование производится по таким упорядоченным наборам $\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \rangle$ точек из Λ с несовпадающими компонентами. Для того чтобы представить статистическую сумму (9) в виде, аналогичном большой статистической сумме теории одноатомных газов, введем другой потенциал $\tilde{\Phi}(x)$, который равен потенциалу $\Phi(x)$ во всех ненулевых точках \mathbf{x} и $\tilde{\rho}(0) = \infty$. В терминах этого потенциала статистическая сумма (9) принимает вид

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \sum_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \in \mathbf{Z}^3} \exp\left(-\frac{1}{T} \sum_{i < j} \tilde{\Phi}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\right), \quad (10)$$

который отличается от формулы для большой статистической суммы системы одноатомного газа, непрерывно распределенного в фиксированном объеме, только тем, что вместо интегралов по радиус-векторам атомов, здесь производится суммирование. Это обстоятельство позволяет сразу же записать главный член асимптотики логарифма статистической суммы при термодинамическом предельном переходе $L \rightarrow \infty$ в виде степенного ряда по z с использованием так называемых графиков Майера (см., например, [3])

$$\frac{1}{|\Lambda|} \ln Z = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \sum_{\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1} \rangle \in \mathbf{Z}^3} \Psi_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n), \quad (11)$$

где $\Psi_1(\mathbf{x}) \equiv 1$ и трансляционно инвариантные многоточечные функции Майера $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$ определяются формулой

$$\Psi_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_{\Gamma_n} \prod_{\{i, j\} \in \Gamma_n} \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (12)$$

где $\Psi_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv \tilde{\Psi}(\mathbf{x} - \mathbf{y})$, а суммирование производится по всем различным связным графам с вершинами, помеченными индексами из $I_n \equiv \{1, \dots, n\}$. И в каждом слагаемом суммы (12) произведение вычисляется по всем ребрам $\{i, j\}$, опускаемым графом Γ_n .



Как известно [2], логарифм статистической суммы определяет <<давление>> P решеточного газа $P/T = \ln Z/|\Lambda|$, как функцию от параметров z и T . Кроме того, средняя плотность ρ решеточного газа

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\{\rho(\mathbf{x})\}} \rho(\mathbf{y}) \exp\left(-\frac{1}{T}H\right) \tag{13}$$

или, что тоже самое,

$$\rho = |\Lambda|^{-1} \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{(n-1)!} \sum_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \in \mathbf{Z}^3} \exp\left(-\frac{1}{T} \sum_{i < j} \tilde{\Phi}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\right). \tag{14}$$

Это означает, что

$$\rho = \frac{z}{T} \frac{\partial P}{\partial z}. \tag{15}$$

Из определения (14) получается следующее выражение для плотности в виде степенного ряда по z с использованием графиков и функций Майера (см., например, [2], [3]), аналогичное разложению (11),

$$\rho = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{(n-1)!} \sum_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1} \in \mathbf{Z}^3} \Psi_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}) \equiv \rho(z, T). \tag{16}$$

При этом, как и в формуле (11), при получении этого ряда на основе аналогичного разложения для непрерывных систем статистической механики, представленного в цитированных монографиях, интегралы по пространственным расположениям атомов, в нашем случае, заменяются на аналогичные суммы по узлам решетки.

Рассматривая формулы (11) и (16), как параметрическое задание так называемого *уравнения состояния* рассматриваемой системы статистической механики, то есть функции $P(\rho, T)$, мы приходим к задаче исключения параметра z из формул (11) и (16), рассматривая последнюю как уравнение относительно z . Эта задача решается в общем виде и ее решение дается следующим степенным рядом по плотности ρ , который называется *вириальным разложением*,

$$P/T = \rho \left(1 - \sum_{m=1}^{\infty} \rho^m \frac{m \gamma_{m+1}(T)}{(m+1)!} \right), \tag{17}$$

где

$$\gamma_{m+1}(T) = \sum_{\Gamma_{m+1}} \prod_{\{i, j\} \in \Gamma_{m+1}} \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \tag{18}$$

и сумма в этой формуле распространяется на все графики Майера над множеством вершин $I_{m+1} = \{1, 2, \dots, m+1\}$, которые не содержат вершин сочленения (см. [4]).

В этом сообщении мы представляем решение задачи о построении высокотемпературного разложения для P/T получении первых двух членов этого разложения наименьших порядков. Это построение будет основано на разложении (18). Функция $\tilde{\Psi}(\mathbf{x} - \mathbf{y})$, в представляемом нами формализме, имеет <<сингулярность>> при $\mathbf{x} = \mathbf{y}$, а именно, положив $\Psi(\mathbf{x}) = \exp\left(-\frac{1}{T}\Phi(\mathbf{x})\right) - 1$, имеем

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \Psi(\mathbf{x} - \mathbf{y}) - \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{y}}, \tag{19}$$

где первое слагаемое становится малым при стремлении T бесконечности при всех значениях векторов \mathbf{x} и \mathbf{y} , в отличие от второго. В связи с этим, возникает задача такой перестройки ряда, чтобы сначала были произведены все суммирования, приводящие к исчезновению всех символов Кронекера, которые находятся в функциях Урселла $\tilde{\Psi}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, кото-



рые определяют коэффициенты $\gamma_{m+1}(T)$ согласно (18). При такой перестройке ряда, высокотемпературное разложение мы будем строить используя функции Урселла $\Psi(\mathbf{x}-\mathbf{y})$, рассматривая их как малые при $T \rightarrow \infty$ не привлекая тривиальных разложений по степеням $1/T$ самих этих функций. В этом сообщении, представим формулы для первых двух приближений, которые пропорциональны нулевой, первой и второй степеням функций Урселла.

3. Вычисление приближений нулевого и первого порядка.

При $T \rightarrow \infty$ выражение для P/T получается из определяющей формулы (4), которая в этом случае дает

$$\begin{aligned} H &= -\sum_{\mathbf{x} \in \Lambda} \mu \rho(\mathbf{x}), \\ Z &= \sum_{\rho(\mathbf{x})} z^{\rho(\mathbf{x})} = (1+z)^{|\Lambda|}. \end{aligned} \quad (20)$$

Следовательно,

$$P/T = \ln(1+z) \quad (21)$$

и, в силу (15), получаем

$$P/T = -\ln(1-\rho), \quad (22)$$

Для вычисления приближения первого порядка в каждом из выражений, соответствующих графам Γ_{m+1} , которые в сумме определяют коэффициенты $\gamma_{m+1}(T)$ согласно (18), только для одного из ребер $\{i, j\}$ графа нужно удержать функцию Урселла $\Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$, а для всех остальных ребер в этих выражениях нужно положить $\delta_{\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j}$. Тогда, ввиду того, что графы Γ_{m+1} не содержат вершин сочленения, то есть ребро $\{i, j\}$, которому сопоставлена функция Урселла, включено в какой-то из циклов C этого графа. Исключением является только случай $m=1$. Поэтому любое из получившихся выражений при $m > 1$, которые получаются из произведений $\prod_{\{i', j'\} \in \Gamma_{m+1}} (\Psi(\mathbf{x}_{i'} - \mathbf{x}_{j'}) - \delta_{\mathbf{x}_{i'}, \mathbf{x}_{j'}})$, линейризуемых по функциям Урселла, содержится произведение $\Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \prod_{\{i', j'\} \in C} \delta_{\mathbf{x}_{i'}, \mathbf{x}_{j'}}$, где $\{i, j\}$ - то ребро графа, которое мы заменили на функцию Урселла $\Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$, и C - тот контур в графе, в которое входит это ребро. Следовательно, сумма по наборам векторов $\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m \rangle \in (\mathbf{Z}^3)^m$ от такого выражения равна

$$\sum_{\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m \rangle \in (\mathbf{Z}^3)^m} \Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \prod_{\{i', j'\} \in \Gamma_{m+1}, \{i, j\}} \delta_{\mathbf{x}_{i'}, \mathbf{x}_{j'}} = \sum_{\{\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j\}} \Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \delta_{\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j} \delta_{\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{m+1}} = \Psi(0) = 0.$$

Таким образом, каждое из линейных по функции Урселла слагаемых, для графов Γ_{m+1} при суммировании по пространственным точкам приводит к нулевому результату. Поэтому в линейное по $\Psi(\mathbf{x})$ приближение вносит вклад только слагаемое с $m=1$ в формуле (17). В результате, выражение для давления в этом приближении, с учетом (22), имеет вид

$$P(\rho, T)/T = -\ln(1-\rho) - \frac{\rho^2}{2} \sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}). \quad (23)$$

Такая функция $P(\rho, T)$ обладает точкой бифуркации при изменении температуры T , в которой одновременно выполняются равенства

$$\partial P / \partial \rho = 0, \quad \partial^2 P / \partial \rho^2 = 0. \quad (24)$$



Эта бифуркация соответствует критической точке по T . Из второго уравнения следует

$$(1 - \rho)^{-2} = \sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}), \tag{25}$$

Откуда следует, что критическая точка существует только в том случае, когда в каком-то диапазоне температур сумма, стоящая в правой части равенства, положительна. С необходимостью должна быть положительной функция Урселла и поэтому, с необходимостью, потенциал $\Phi(x)$ должен быть отрицательным в какой то пространственной области. Допустив, что правая часть в (25) положительна, подставим $(1 - \rho)^{-1}$ в первое из равенств (24)

$$\partial P / \partial \rho = (1 - \rho)^{-1} - \rho \sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}) = 0.$$

В результате, получаем

$$\rho = \left[\sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}) \right]^{-1/2}.$$

Выполнение этого равенства вместе с (25) возможно только при $\rho = 1/2$ и, следовательно, $\sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}) = 4$. Аппроксимируя функцию Урселла $\Psi(x)$ ее асимптотическим значением $-\Phi(x)/T$ при $T \rightarrow \infty$, находим, что критическая температура T_c при таком приближении дается значением $T_c = -\sum_{\mathbf{x}} \Phi(\mathbf{x}) / 4 \equiv -\psi_1 / 4$, а соответствующая ей критическая плотность равна $\rho_c = 1/2$.

При $T < T_c$, то есть $\psi_1 > 4$ имеются два решения ρ_{\pm} уравнения $\partial P / \partial \rho = 0$, которое сводится к квадратному уравнению относительно ρ , $\rho^2 - \rho + \psi_1^{-1} = 0$ так, что

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 \pm (1 - 4\psi_1^{-1})^{1/2} \right),$$

которые определяют положение экстремальных точек зависимости $P(\rho, T)$. Соответственно при $T > T_c$, ψ_1 решений этого уравнения нет и экстремальные точки отсутствуют. Наконец, заметим, что при $\psi_1 < 0$ решения уравнения находятся за пределами интервала $[0, 1]$, и поэтому они являются нефизическими.

4. Приближение второго порядка

В этом разделе мы начнем вычисление приближения второго порядка P_2 по порядку вхождения функций Урселла для давления, которое должно быть добавлено в правую часть (23). В это приближение дают вклад все слагаемые с $m \geq 2$ в формуле (17). Перепишем формулу (17) в виде

$$P / T = \rho \left(1 - \rho \frac{d}{d\rho} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\rho^m}{(m+1)!} \gamma_{m+1}(T) \right). \tag{26}$$

Тогда для вычисления величины P_2 нужно найти коэффициенты $\gamma_{m+1}(T)$ каждого слагаемого суммы

$$S(\rho, T) = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\rho^m}{(m+1)!} \gamma_{m+1}(T)$$

с точностью до второго порядка вхождения в них функции Урселла - наинизшему неисчезающему порядку, согласно представленному выше рассуждению.

Заметим сразу, что при расчете сумм (18) нужно в каждом из графов Γ_{m+1} произвести замену произведений на произведение $\Psi(\mathbf{x}_{i_1} - \mathbf{x}_{j_1}) \Psi(\mathbf{x}_{i_2} - \mathbf{x}_{j_2})$, соответствующих паре



ребер $\{i_1, j_1\}$ и $\{i_2, j_2\}$ этого графа, а остальным его ребрам $\{i', j'\}$ нужно сопоставить $-\delta_{x_i, x_{j'}}$. Однако, для того, чтобы такая замена не приводила к нулевому результату при суммировании по наборам $\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m \rangle$ пространственных точек, нужно выбирать пару ребер $\{i_1, j_1\}$ и $\{i_2, j_2\}$ так, чтобы на графе Γ_{m+1} отсутствовали такие циклы, в которые бы входило только одно из этих ребер.

Удержание пары функций Урселла в графиках Γ_{m+1} приводит при каждом $m \geq 2$ к новым графикам, получаемым из каждого графика Γ_{m+1} посредством выделения в нем пары ребер $\{j_1, k_1\}$ и $\{j_2, k_2\}$, которым сопоставляются функции $\Psi(\mathbf{x}_{j_1} - \mathbf{x}_{k_1})\Psi(\mathbf{x}_{j_2} - \mathbf{x}_{k_2})$ - ребра первого типа, а остальные ребра $\{j, k\}$ этого графика объявляются ребрами второго типа. Им сопоставляются символы Кронекера $-\delta_{x_j, x_k}$. Для вычисления $\gamma_{m+1}(T)$ в нужном нам приближении надо просуммировать вклады по всем получаемым таким образом графикам, которые представляют собой суммы $\sum_{\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m \rangle \in (\mathbb{Z}^3)^m}$ от выражений, сопоставляемым этим графикам.

Так как в получаемых при указанном выше построении графиках для каждого фиксированного $m \geq 2$ должны отсутствовать циклы содержащие только одно из ребер $\{j_1, k_1\}$, $\{j_2, k_2\}$, то все возможные графики разделяются на два класса G_1 и G_2 . Графики первого класса содержат не менее четырех ребер обоих типов и имеют вид $G_1 \vee \{j_1, k_1\} \vee G_2 \vee \{j_2, k_2\}$, где G_1 и G_2 - несвязанные друг с другом графики, полностью состоящие из ребер второго типа, вершины j_1 и k_1 содержатся в графе G_1 , вершины j_2 и k_2 содержатся в графе G_2 , а знак \vee обозначает склеивание графиков.

Графики второго класса содержат не менее трех ребер обоих типов и имеют вид $G \vee \{i, j\} \vee \{i, k\}$, где G - график, полностью состоящий из ребер второго типа и вершины j и k в нем содержатся, а вершина i не содержится. Тогда вводя суммы

$$S_1(\rho, T) = \sum_{m=3}^{\infty} \frac{\rho^m}{(m+1)!} \sum_{\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m \rangle \in (\mathbb{Z}^3)^m} \sum_{\Gamma_{m+1} \in G_1} \Psi(\mathbf{x}_{j_1} - \mathbf{x}_{k_1})\Psi(\mathbf{x}_{j_2} - \mathbf{x}_{k_2}) \left[\prod_{\{j, k\} \in G_1} (-\delta_{x_j, x_k}) \right] \left[\prod_{\{j, k\} \in G_2} (-\delta_{x_j, x_k}) \right], \quad (27)$$

$$S_2(\rho, T) = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\rho^m}{(m+1)!} \sum_{\langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m \rangle \in (\mathbb{Z}^3)^m} \sum_{\Gamma_{m+1} \in G_2} \Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\Psi(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k) \left[\prod_{\{j', k'\} \in G_1} (-\delta_{x_{j'}, x_{k'}}) \right] \left[\prod_{\{j', k'\} \in G_2} (-\delta_{x_{j'}, x_{k'}}) \right], \quad (28)$$

в соответствии со сказанным выше, имеем

$$S(\rho, T) = S_1(\rho, T) + S_2(\rho, T). \quad (29)$$



5. Вычисление $S_1(\rho, T)$

Подсчитаем вклад от графиков с $m+1$ -й вершиной, которые содержатся в классе G_1 . Для этого:

1. Произведем разбиение всех вершин на две части $I^{(1)}$ и $I^{(2)}$, $I^{(1)} \cup I^{(2)} = I_{m+1}$ с m_i вершинами в каждой из них, где m_i - число вершин в графе Γ_i , $i=1,2$ так, что $m_1 + m_2 = m+1$.

2. Необходимо построить все допустимые связные графы $\Gamma^{(i)}$ над множествами вершин $I^{(i)}$, $i=1,2$. Эти графы состояются последовательными склейками блоков (графов без вершин сочленения) по некоторым вершинам сочленения этих блоков в цепочку.

3. В каждом из графов $\Gamma^{(i)}$ выбирается пара вершин $\{j_i, k_i\}$, $i=1,2$.

4. Из каждой пары графов $\Gamma^{(i)}$ и выбранных пар вершин в них построим граф Γ_{m+1} посредством склейки этих пар ребрами $\{j_1, j_2\}$ и $\{k_1, k_2\}$, либо ребрами $\{j_1, k_2\}$ и $\{k_1, j_2\}$, то есть из каждой пары графов $\Gamma^{(i)}$, $i=1,2$ мы получаем посредством указанной склейки по два различных графа Γ_{m+1} .

5. После перечисления всех возможных построений графов Γ_{m+1} по указанному алгоритму для получения окончательного результата - числа всех допустимых графов Γ_{m+1} первого класса без вершин сочленения нужно полученное число разделить на два, ввиду симметрии в порядке расстановки множеств $I^{(i)}$, $i=1,2$ в произведенном в п.1 разбиении.

Введем в рассмотрение комбинаторную функцию N_n - число связанных графов без вершин сочленения, построенных над множеством из n помеченных вершин.

Вычислим теперь число всех возможных построений графов $\Gamma^{(i)}$, $i=1,2$ при фиксированных числах вершин m_1 и m_2 в этих графах. Для этого запишем полное число графов $\Gamma^{(1)}$ с фиксированным множеством $I^{(1)}$ помеченных вершин, $|I^{(1)}| = m_1$. Эти графы могут состоять из последовательного склеивания s_1 блоков по вершинам сочленения, где $s_1 = 1, 2, \dots, m_1 - 1$. Если обозначить через $l_1^{(1)}, \dots, l_{s_1}^{(1)}$ числа вершин в этих блоках, где $l_1^{(1)} + \dots + l_{s_1}^{(1)} = m_1 - s_1 - 1$, то полное число $M(m_1)$ графов $\Gamma^{(1)}$ дается выражением

$$M(m_1) = \sum_{s_1=1}^{m_1-1} \sum_{\substack{\langle l_1^{(1)}, \dots, l_{s_1}^{(1)} \rangle: \\ l_j^{(1)} \geq 0, j=1, \dots, s_1; \\ l_1^{(1)} + \dots + l_{s_1}^{(1)} = m_1 - s_1 - 1}} \frac{m_1!}{(m_1 - s_1 - 1)!} \frac{(m_1 - s_1 - 1)!}{l_1^{(1)}! \dots l_{s_1}^{(1)}!} N_{l_1^{(1)}+2} \dots N_{l_{s_1}^{(1)}+2}$$

Аналогичная формула справедлива для полного числа $M(m_2)$ графов $\Gamma^{(1)}$ с m_2 вершинами, для получения которой нужно s_1 заменить на s_2 и $l_j^{(1)}$ заменить на $l_j^{(2)}$.

Тогда полное число графов с фиксированным числом $m+1$ вершин, построенных по алгоритму из пунктов 1-5, дается выражением

$$\frac{1}{2} \cdot 2 \sum_{\substack{\langle m_1, m_2 \rangle: \\ m_j \geq 2, m_1 + m_2 = m+1}} M(m_1)M(m_2) \frac{(m_1 + m_2)!}{m_1!m_2!},$$

и поэтому, так как рассматриваемые графы содержат не менее четырех вершин, то вклад в поправку второго порядка в уравнение состояния от графов первого класса дается выражением



$$\sum_{m=3}^{\infty} \frac{\rho^{m+1}}{(m+1)!} \sum_{\substack{\langle m_1, m_2 \rangle: \\ m_j \geq 2, m_1 + m_2 = m+1}} M(m_1)M(m_2) \frac{(m_1 + m_2)!}{m_1!m_2!} = \prod_{j=1}^2 \sum_{m_j=2}^{\infty} \frac{\rho^{m_j}}{m_j!} M(m_j). \quad (30)$$

В связи с этим подсчитаем сумму

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\rho^n}{n!} M(n) &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\rho^n}{n!} \sum_{s=1}^{n-1} \sum_{\substack{\langle l_1, \dots, l_s \rangle: \\ l_j \geq 0, j=1, \dots, s; \\ l_1 + \dots + l_s = n-s-1}} \frac{n!}{(n-s-1)!} \frac{(n-s-1)!}{l_1! \dots l_s!} N_{l_1+2} \dots N_{l_s+2} = \rho \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{s=1}^n \rho^s \sum_{\substack{\langle l_1, \dots, l_s \rangle: \\ l_1 + \dots + l_s = n-s}} \prod_{j=1}^s \frac{\rho^{l_j}}{l_j!} N_{l_j+2} = \\ &= \rho \sum_{s=1}^{\infty} \rho^s \sum_{n=s}^{\infty} \sum_{\substack{\langle l_1, \dots, l_s \rangle: \\ l_1 + \dots + l_s = n-s}} \prod_{j=1}^s \frac{\rho^{l_j}}{l_j!} N_{l_j+2} = \rho \sum_{s=1}^{\infty} \rho^s \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{\langle l_1, \dots, l_s \rangle: \\ l_1 + \dots + l_s = n}} \prod_{j=1}^s \frac{\rho^{l_j}}{l_j!} N_{l_j+2} = \rho \sum_{s=1}^{\infty} \rho^s \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\rho^l}{l!} N_{l+2} \right]^s = \\ &= \rho \sum_{s=1}^{\infty} \rho^s [F'(\rho)]^s = \frac{\rho^2 F'(\rho)}{1 - \rho F'(\rho)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь введена производящая функция

$$F(\xi) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\xi^l}{l!} N_{l+1} \quad (32)$$

последовательности N_m , $m \in \mathbf{N}$, члены которой равны числам связанных графов с $m \in \mathbf{N}$ помеченными вершинами, не содержащих вершин сочленения (см. [5]). Принимая во внимание формулу (30), получаем вклад в поправку второго порядка от графов первого класса в виде

$$S_1(\rho, T) = \frac{\rho^4 [F'(\rho)]^2}{(1 - \rho F'(\rho))^2} \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}). \quad (33)$$

6. Вычисление $S_2(\rho, T)$

Точно также как в предыдущем пункте вычисляется вклад $S_2(\rho, T)$ от графов класса \mathbf{G}_2 . Выражение для его вычисления составляется на основе следующего алгоритма.

1. Для каждого фиксированного числа m выбирается номер i особой вершины из числа $m+1$ -й вершин. Имеется $m+1$ способ выбора этой вершины.

2. На множестве I_{m+1} , $\{i\}$ перечисляются все связанные графики Γ' с m помеченными вершинами, которые представляются в виде цепочки блоков, склеенных один за другим в некоторых вершинах сочленения.

3. В графе Γ' выбирается пара вершин $\{j, k\}$, $i = 1, 2$.

4. Из графа Γ' и выбранной пары вершин в нем строится граф Γ_{m+1} посредством склейки этого парой ребер $\{j, i\}$ и $\{k, i\}$.

5. После перечисления всех возможных построений графов Γ_{m+1} по указанному алгоритму для получения окончательного результата - числа всех допустимых графов Γ_{m+1} второго класса без вершин сочленения нужно полученное число разделить на два.

Тогда число всех возможных построений графов Γ_{m+1} с фиксированным числом s последовательно склеенных блоков по вершинам сочленения дается выражением

$$\frac{1}{2} (m+1) \binom{m}{s+1} (s+1)! \sum_{\substack{\langle l_1, \dots, l_s \rangle: \\ l_j \geq 0, j=1, \dots, s; \\ l_1 + \dots + l_s = m-s-1}} \frac{(m-s-1)!}{l_1! \dots l_s!} N_{l_1+2} \dots N_{l_s+2},$$



где числа l_1, \dots, l_s имеют тот же смысл, что и в предыдущем пункте.

Тогда вклад в поправку второго порядка в уравнение состояния от графов второго класса дается выражением

$$S_2(\rho, T) = \frac{1}{2} \sum_{m=2}^{\infty} (m+1) \frac{\rho^{m+1}}{(m+1)!} M(m) \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \rho \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\rho^m}{m!} M(m) \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}).$$

Используя формулу суммирования (31), находим

$$S_2(\rho, T) = \frac{1}{2} \frac{\rho^3 F'(\rho)}{1 - \rho F'(\rho)} \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}). \quad (34)$$

Таким образом, суммируя полученные выражения (33) и (34) согласно (29), находим

выражение для поправки второго порядка в уравнение состояния

$$P_2(\rho, T) / T = -\rho^2 \frac{d}{d\rho} S(\rho, T) = -\rho^2 \frac{d}{d\rho} \frac{\rho^3 F'(\rho)(1 + \rho F'(\rho))}{2(1 - \rho F'(\rho))^2} \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}), \quad (35)$$

которая пропорциональна второй степени функции Урселла.

7. Вычисление поправки к критической точке

Общее выражение для уравнения состояния, согласно (23) и (35), дается формулой

$$P / T = -\ln(1 - \rho) - \frac{\rho^2}{2} \sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}) - \rho^2 \frac{d}{d\rho} \frac{\rho^3 F'(\rho)(1 + \rho F'(\rho))}{2(1 - \rho F'(\rho))^2} \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}). \quad (36)$$

Введем обозначения

$$\psi_1 = \sum_{\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}), \quad \psi_2 = \sum_{\mathbf{x}} \Psi^2(\mathbf{x}).$$

Эти величины являются функциями от температуры T .

Вычислим поправку к критической точке T_c , полученной в первом приближении. С этой целью введем обозначение

$$f(\rho) = -\rho^2 \frac{d}{d\rho} \frac{\rho^3 F'(\rho)(1 + \rho F'(\rho))}{2(1 - \rho F'(\rho))^2}.$$

Уравнения $\partial P / \partial \rho = 0$, $\partial^2 P / \partial \rho^2 = 0$ для определения этой поправки имеют вид

$$T^{-1} \frac{\partial P}{\partial \rho} = (1 - \rho)^{-1} - \rho \psi_1 + \psi_2 f(\rho) = 0,$$

$$T^{-1} \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} = (1 - \rho)^{-2} - \psi_1 + \psi_2 f''(\rho) = 0.$$

Для вычисления поправок к критическим температуре и плотности положим

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)}, \quad \rho = \frac{1}{2} + \rho^{(1)},$$

где $\psi_1^{(0)}$ величина ψ_1 , вычисленная в точке T_c первого приближения, величины $\psi_1^{(1)}$, $\rho^{(1)}$ искомых поправок. Тогда из уравнения (1) находим

$$4\rho^{(1)} - \psi_1^{(0)} \rho^{(1)} - \frac{1}{2} \psi_1^{(1)} + \psi_2^{(0)} f'(1/2) = 0,$$

где первые два слагаемых сокращаются и поэтому

$$\psi_1^{(1)} = 2\psi_2^{(0)} f'(1/2). \quad (37)$$

Подстановка в уравнение (2) дает уравнение для определения $\psi_1^{(1)}$,

$$-2(1 - \rho^{(0)})^{-2} \rho^{(1)} - \psi_1^{(1)} + \psi_2^{(0)} f''(1/2) = 0, \quad \rho^{(0)} = 1/2.$$

Откуда следует, что



$$\rho^{(1)} = \frac{1}{16} \psi_2^{(0)} [f''(1/2) - 2f'(1/2)]. \quad (38)$$

Список литературы References

1. Стенли Г. 1973. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 424.
Stanley G. 1973. Phase transitions and critical phenomena. M.: World, 424.
2. Рюэль Д. Статистическая механика. 1971. Строгие результаты. М.: Мир, 368.
Ruelle D. Statistical mechanics. 1971. Strict results. M.: World, 368.
3. Майер Дж., Гепперт-Майер М. 1980. Статистическая механика. М.: Мир, 546.
Mayer J.E., Goeppert-Mayer M. 1977. Statistical mechanics. New York: John Wiley & Sons, Inc.
4. Данилова Л.П., Вирченко Ю.П. 2017. О вириальном разложении уравнения состояния одноатомных газов. Белгородский государственный университет Научные ведомости. Математика и Физика. 6(255); 46: 138-140.
Danilova L.P., Virchenko Yu.P. 2017. About virial expansion of monatomic gases state equation. Belgorod State University Scientific Bulletin. Mathematics & Physics. 6(255); 46: 138-140.
5. Вирченко Ю.П., Остапенко Л.П. 2016. Задачи перечисления графов с помеченными вершинами. Белгородский государственный университет Научные ведомости. Математика и Физика. 27(248); 45: 150-180.
Virchenko Yu.P., Ostapenko L. P. 2016. Enumeration problems of graphs with labeled vertices. Belgorod State University Scientific Bulletin. Mathematics & Physics. 27(248); 45: 150-180.