



ЦД
ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-86-262

В.И.Юкалов

ПРОЦЕДУРА КВАЗИУСРЕДНЕНИЯ
ДЛЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ

Направлено в журнал "Physica A."

1986

I. Характерная шкала времен

В этой работе продолжается построение общей теории гетерофазных систем, развиваемой автором, и дается решение принципиальных вопросов обоснования теории для произвольных смесей. Под гетерофазными понимаются системы, в которых флуктуационным образом возникают зародыши одной фазы в другой. Возникнув, эти зародыши меняют свою форму, перемещаются в пространстве и, наконец, исчезают. Описание их динамики представляет собой чрезвычайно сложную проблему и может быть проведено с помощью феноменологических уравнений ^{/1-4/} или сильно огрубленных кинетических уравнений при использовании локально-равновесного приближения ^{/5/}. Методы машинного моделирования ^{/6/} оказались очень полезными для исследования кинетики гетерофазных флуктуаций. Так, метод молекулярной динамики наглядно иллюстрирует зарождение и перемещение твердо- и жидкоподобных кластеров ^{/7,8/} вдали от точки плавления. Существование двухфазной смеси в модели решеточного газа может быть обнаружено с помощью метода Монте-Карло ^{/9/}. С математической точки зрения гетерофазные зародыши аналогичны нестабильным солитонам (квазисолитонам), движение которых изучается численно ^{/10/}.

Гетерофазные флуктуации наблюдаются в многочисленных экспериментах. Например, с помощью ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии обнаруживаются прокристаллизационные кластеры в жидкости ^{/11/}. Существование жидкоподобных гетерофазных флуктуаций в твердых аморфных сплавах проявляется в увеличении коэффициентов диффузии на 5-6 порядков по сравнению с их значениями для тех же веществ в кристаллических аналогах ^{/12/}. С помощью ядерного гамма-резонанса в никеле при температуре Θ выше точки Кюри Θ_c наблюдаются кластеры спинов с линейными размерами порядка 200 Å и намагниченностью, составляющей 24% от намагниченности при нулевой температуре ^{/13/}.

В квантовых кристаллах при определенных условиях делокализация вакансий может сопровождаться локальным фазовым расслоением и образованием областей, свободных от примесей ^{/14/}. Отметим, однако, что гетерофазные флуктуации с конечным временем жизни надо отличать от гетерогенных кластеров, имеющих бесконечное время жизни и существующих в так называемых системах с замороженным беспорядком. Примером последних служат спиновые ^{/15/} и ферроэлектрические стекла ^{/16/}, а также другие системы с фиксированным распределением упорядоченных кластеров в неупорядоченной матрице ^{/17/}. В замороженных системах

время релаксации конфигурационного беспорядка гораздо больше длительности проведения эксперимента τ_{exp} . Поэтому для таких систем сначала определяют свободную энергию при фиксированной конфигурации беспорядка, а потом найденную свободную энергию усредняют по допустимым конфигурациям ^{/18/}. В случае же интересующих нас гетерофазных систем ситуация иная - время жизни гетерофазных флуктуаций τ_f гораздо меньше времени эксперимента. Например, время жизни магнитных кластеров в парамагнетике, измеренное Кумейшиным и Ивановым ^{/13/}, вблизи критической точки равно $\tau_f = (4,2/\varepsilon) 10^{-12}$ с, где $\varepsilon \equiv \frac{\Theta - \Theta_c}{\Theta_c}$.

Если время проведения эксперимента гораздо больше времени жизни флуктуаций, то невозможно проследить за их кинетикой, хотя само их присутствие в системе обязательно влияет на измеряемые величины. Это влияние бывает особенно заметным, когда система подвергается воздействию внешних полей. Так, вблизи магнитного фазового перехода, индуцированного мощной оптической накачкой, спектры оптического поглощения $EuCrO_3$ ^{/19-21/} указывают на наличие двух фаз, немагнитной и антиферромагнитной ^{/19-21/}. В облучаемом сверхпроводнике могут сосуществовать нормальная и сверхпроводящая компоненты ^{/22/}. В процессе столкновения быстрых ионов горячая ядерная материя расслаивается на фазы, состоящие из различных нуклонных комплексов ^{/23/}. При высокоэнергетическом рассеянии адронов возможно появление состояния, являющегося смесью адронного газа и кварк-глюонной плазмы ^{/24,25/}.

Для того, чтобы возникающий зародыш можно было идентифицировать именно с зародышем другой фазы, необходимо, чтобы время его жизни было гораздо больше времени установления локального равновесия τ_{loc} . Таким образом, время жизни гетерофазных флуктуаций должно удовлетворять неравенствам $\tau_{loc} \ll \tau_f \ll \tau_{exp}$. Для оценки указанных величин вспомним, какая характерная шкала времен имеется в динамических системах ^{/26/}. Наименьшим является время столкновения $\tau_{int} = \sigma/v$, в котором σ - эффективная длина взаимодействия, v - средняя скорость частиц. Интервал $(0, \tau_{int})$ соответствует динамической стадии, когда многочастичные корреляционные функции не синхронизированы между собой. Период от τ_{int} до $\tau_{loc} = \lambda/v$, где λ - длина свободного пробега, называется кинетическим, когда высшие корреляторы представимы как функционалы от нижних. Релаксация локальных возмущений происходит за время $\tau_{rel} = \tau_{int} (\alpha/\sigma)^3$, где α - межатомное расстояние. После τ_{loc} наступает гидродинамический этап эволюции систем. В конденсированных средах $\sigma \sim \lambda \sim \alpha$, значит $\tau_{int} \sim \tau_{loc} \sim \tau_{rel}$, и кинетическая стадия не имеет места. Для оценки возьмем характерные величины межатомного расстояния $\alpha \sim 10^{-8}$ см и средней скорости $v \sim 10^5$ см/с.

Это дает $\tau_{loc} \sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с. Беря аналогичные величины для ядерной материи, получим $\tau_{loc} \sim 10^{-24} - 10^{-23}$ с. Полагая, что время жизни гетерофазных флуктуаций на порядок больше τ_{loc} , в случае конденсированной среды имеем $\tau_f \gg 10^{-13} - 10^{-12}$ с, а в случае ядерной материи $\tau_f \gg 10^{-23} - 10^{-22}$ с.

Остановимся на вопросе, всегда ли выполняется соотношение $\tau_f \ll \tau_{exp}$. Время эксперимента можно записать в виде равенства: $\tau_{exp} = \tau_{int} \cdot n_{int}$, в котором τ_{int} - время отдельного взаимодействия, используемого при измерении, n_{int} - число таких взаимодействий. Характерные времена взаимодействия для различных эффектов, используемых при измерении, следующие: $10^{-1} - 10^{-5}$ с (ядерный магнитный резонанс), $10^{-4} - 10^{-8}$ с (электронный парамагнитный резонанс), $10^{-4} - 10^{-8}$ с (поглощение ультразвука), $10^{-8} - 10^{-9}$ с (деполяризация флуоресцентного излучения), $10^{-5} - 10^{-10}$ с (ядерный гамма-резонанс), 10^{-11} с (комбинационное рассеяние), 10^{-11} с (инфракрасная спектроскопия), 10^{-18} с (фотоэлектронный эффект и рассеяние медленных нейтронов). Если учесть соответствующую величину n_{int} , то практически всегда $\tau_{exp} > 10^{-10}$ с. Следовательно, при $\tau_f \gg 10^{-12}$ с наблюдать динамику отдельного гетерофазного зародыша невозможно. Однако, поскольку зародыши имеют конечное время жизни, их существование внесет свой вклад в измеряемые величины. Тот случай, когда эксперимент не в состоянии выявить локализацию и движение фаз, но позволяет заметить их присутствие в системе, соответствует свойству стохастичности^{/27/}. При этом с точки зрения наблюдателя можно было бы сказать, что имеющиеся в системе частицы разных сортов равномерно перемешаны^{/28,29/}. Так как большинству термодинамических фаз можно поставить в соответствие некоторую симметрию^{/30,31/}, то рассматриваемые гетерофазные системы, условно говоря, обладают смешанной симметрией^{/32/}.

Статистическая теория таких гетерофазных систем развивалась в ряде работ^{/33-36/} и применялась к описанию смесей кристалл-жидкость^{/37-40/}, ферромагнетик - парамагнетик^{/41-44/}, сверхпроводник - проводник^{/45,46/} и другим^{/47/}. Описание конкретных систем строилось на основе эффективного, или перенормированного, гамильтониана, появляющегося в результате усреднения по фазовым конфигурациям^{/33-35/}. При непосредственной реализации такого усреднения использовалась^{/32,40/} равновесная форма распределения Гиббса, хотя и подчеркивалось^{/35/}, что на самом деле гетерофазная система квазиравновесна. Учет квазиравновесности осуществлялся с помощью ряда дополнительных условий^{/32,40/}.

В последующих пунктах будет показано, что если с самого начала опираться на метод квазиравновесных ансамблей Гиббса для гетероген-

ных систем, то вывод эффективного гамильтониана становится гораздо более последовательным и логичным. Кроме того, сразу же проясняется вопрос об учете межфазной поверхностной энергии.

2. Ансамбль квазиравновесных ансамблей

Рассмотрим систему частиц на измеримом по Лебегу множестве $V = \{x\}$, $x = \{x^c\}$ ($c = 1, 2, \dots, d$), d - размерность пространства. На этом множестве заданы функции, образующие гильбертово пространство физических состояний \mathcal{H} . На пространстве \mathcal{H} определена алгебра операторов наблюдаемых величин $\mathcal{A} = \{O\}$. Допустим, в пространстве \mathcal{H} можно выделить характерные фазовые подпространства V_α , каждое из которых соответствует отдельной термодинамической фазе с номером α . В реальном пространстве переход от одной фазы к другой безусловно, происходит постепенно, через переходный слой. Однако ничто не мешает мысленно провести внутри этого слоя межфазную границу, полагая, что она разделяет области разных фаз с соответствующими граничными условиями, обеспечивающими заданную неоднородность системы. Такое разбиение системы на фазовые области лежит в основе хорошо известного метода Гиббса разделяющих поверхностей (см. 1).

Определим покрытие множества V как семейство подмножеств $\{V_\alpha\}$ таких, что

$$V = \bigcup_{\alpha=1}^r V_\alpha, \quad V = \sum_{\alpha=1}^r V_\alpha \quad (V \equiv \text{mes } V, \quad V_\alpha \equiv \text{mes } V_\alpha). \quad (1)$$

Пространственное выделение подмножеств V_α осуществляется с помощью характеристических функций множеств

$$\xi_\alpha(x) = \begin{cases} 1, & x \in V_\alpha \\ 0, & x \notin V_\alpha \end{cases}, \quad (2)$$

имеющих свойства

$$\xi_\alpha^n(x) = \xi_\alpha(x), \quad (n > 0), \quad \xi_\alpha(x) \xi_{\alpha'}(x) = 0 \quad (\alpha \neq \alpha'),$$

а также удовлетворяющих условию нормировки $\sum_{\alpha=1}^r \xi_\alpha(x) = 1$. Фиксированный набор функций $\xi_\alpha(x)$ обозначим для краткости одной буквой $\xi = \{\xi_\alpha(x) | \alpha = 1, 2, \dots, r\}$. Всевозможные наборы ξ образуют топологическое пространство $\{\xi\}$. Предположим, что на этом пространстве задана функциональная мера $d\mu(\xi)$, смысл которой будет уточнен в дальнейшем.

Каждое покрытие $\{V_\alpha\}$ задает одно из возможных распределений фаз в системе. Как известно, одному термодинамическому состоянию

системы может соответствовать несколько разделяющих поверхностей. Для устранения этой неоднозначности можно наложить дополнительное условие. Если, например, постулировать соотношение для средних чисел частиц в системе N и в области каждой из фаз $N_\alpha(\xi)$ в виде

$$N = \sum_{\alpha=1}^z N_\alpha(\xi), \quad (3)$$

то определим так называемую эквимолекулярную поверхность Гиббса.

Везде ниже мы будем иметь в виду переход к термодинамическому пределу, определяемому условием $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при $N/V \rightarrow const$. Так как фаза - понятие макроскопическое, определенное строго только в термодинамическом пределе, то следует потребовать, чтобы

$$N_\alpha(\xi) \rightarrow \infty, \quad V_\alpha \rightarrow \infty, \quad N_\alpha(\xi)/V_\alpha \rightarrow const. \quad (4)$$

В дальнейшем для краткости будем писать $N \rightarrow \infty$, подразумевая предельный переход (4). Условие (4) означает, что каждая фаза действительно макроскопична, хотя она и может быть составлена из конечных капель. Иногда на характер стремления объема к бесконечности налагают ограничения, различая пределы в смысле Ван Хофа и в смысле Фишера^{/48/}. В нашем случае подобные ограничения, вообще говоря, несправедливы - каждая из фаз не обязательно заполняет односвязную область, хотя вся система, разумеется, односвязна. Для наших целей вполне достаточно условия (4). Отдельные зародыши конкурирующих фаз могут и не быть компактными образованиями. Например, с помощью машинного моделирования^{/49/} было выяснено, что на начальной стадии возникновения зародыши сильно разветвлены и становятся компактными лишь на более позднем этапе эволюции.

Система, состоящая из нескольких фаз, квазиравновесна. Для ее описания на пространстве $\mathcal{F} = \bigotimes_{\alpha=1}^z \mathcal{F}_\alpha$ задается квазиравновесный гамильтониан

$$\Gamma(\xi) = \bigoplus_{\alpha=1}^z \Gamma_\alpha(\xi_\alpha), \quad (5)$$

обладающий свойством термодинамичности

$$\|\Gamma(\xi)\| \sim N \quad (N \rightarrow \infty). \quad (6)$$

Квазиравновесный (локально равновесный) ансамбль характеризуется квазиравновесным распределением (статистическим оператором)

$$\rho(\xi) = Z^{-1} e^{-\Gamma(\xi)} \quad (7)$$

Так как мы хотим перебрать всевозможные конфигурации фаз, надо составить ансамбль из квазиравновесных ансамблей, соответствующих фиксированным ξ из топологического пространства $\{\xi\}$. Поэтому статисти-

ческая сумма Z для распределения (7) определяется условием нормировки $\text{Tr} \int \rho(\xi) d\mu(\xi) = 1$, которое дает

$$Z = \text{Tr} \int e^{-\Gamma(\xi)} d\mu(\xi). \quad (8)$$

Взяв квантовомеханический след $\text{Tr} e^{-\Gamma(\xi)}$ по пространству \mathcal{F} , получаем статсумму $Z(\xi)$ для фиксированного выбора разделяющих поверхностей. А затем $Z(\xi)$ усредняется по всем допустимым поверхностям, разделяющим различные фазы, что дает $Z = \int Z(\xi) d\mu(\xi)$. При любом выборе разделяющей поверхности фазе с номером α соответствует пространство \mathcal{F}_α . Подобное усреднение обобщает процедуру квазиусреднения Боголюбова^{/30/}, в которой полагается, что вся система заполнена одной фазой.

Термодинамический потенциал квазиравновесной системы можно определить равенством

$$y_N = -\frac{1}{N} \ln Z \quad (\lim_{N \rightarrow \infty} |y_N| < \infty), \quad (9)$$

в котором считается, что условие термодинамичности (6) обеспечивает конечность y_N в термпределе.

При всякой фиксированной поверхности раздела можно обычным образом определить поверхностную энергию $E_{sur}(\xi)$; которая в гетерофазных системах играет важную роль, так как зародыши одной фазы в другой обычно имеют мелкодисперсную форму. Между всякими фазами существуют переходные слои, поэтому каждая выделенная условно часть пространства, сопоставляемая фазе α , представляет собой неоднородную систему, энергию которой обозначим через $E_\alpha(\xi_\alpha)$. Энергия однородной фазы, занимающей весь объем, равна $E_\alpha(1) \equiv N \varepsilon_\alpha$. По определению, поверхностная энергия равна

$$E_{sur}(\xi) = E(\xi) - \sum_{\alpha=1}^z N_\alpha(\xi) \varepsilon_\alpha, \quad (10)$$

где $E(\xi)$ - полная энергия неоднородной гетерофазной системы. Аналогично определяется свободная поверхностная энергия.

3. Определение функциональной меры

Набор характеристических функций ξ играет роль дополнительной переменной, принадлежащей топологическому пространству $\{\xi\}$, на котором необходимо в явном виде задать меру $d\mu(\xi)$. Эта функциональная мера показывает, как надо проводить усреднение по конфигурациям фаз. Прежде всего, несложно заметить, что это усреднение включает в себе два типа действий. Первое действие - это перебор всех фазовых конфигураций с фиксированным отношением объемов

$$p_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} \quad (0 \leq p_\alpha \leq 1), \quad \sum_{\alpha=1}^r p_\alpha = 1, \quad (II)$$

имеющим смысл геометрической вероятности соответствующей фазы. Второе действие - это вариация каждого из p_α от нуля до единицы в согласии с условием (II). Следовательно, можно записать

$$d\mu(\xi) = \prod_{\alpha=1}^{r-1} dp_\alpha \mathcal{D}\xi, \quad (I2)$$

где дифференциал $\mathcal{D}\xi$ действует в функциональном пространстве $\{\xi\}_p$ всех наборов ξ с фиксированным множеством $p \equiv \{p_\alpha\}$. Перед тем, как конкретизировать $\mathcal{D}\xi$, разберемся с интегрированием по p_α . Определим термопотенциал

$$y(p) = -\frac{1}{N} \ln \text{Tr} \int e^{-P(\xi)} \mathcal{D}\xi \quad (I3)$$

при фиксированном множестве $\{p_\alpha\}$. Тогда статсумма (8) принимает вид

$$Z = \int_0^1 e^{-Ny(p)} \prod_{\alpha=1}^{r-1} dp_\alpha. \quad (I4)$$

Предположим, что выражение (I3) имеет абсолютный минимум

$$y(w) = \text{abs min}_p y(p), \quad (I5)$$

причем

$$y''_\alpha = \frac{\partial^2 y(w)}{\partial w_\alpha^2} \approx \text{const} \cdot N^\nu > 0 \quad (\nu \in \mathbb{R}, N \rightarrow \infty).$$

Применяя к интегралу (I4) метод Лапласа, имеем

$$\int_0^1 e^{-Ny(p)} \prod_{\alpha=1}^{r-1} dp_\alpha \approx e^{-Ny(w)} \prod_{\alpha=1}^{r-1} \left(\frac{2\pi}{Ny''_\alpha} \right)^{1/2}$$

Учитывая, что $\frac{1+\nu}{N} \ln N \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$, получаем

$$y_N \approx y(w) \quad (N \rightarrow \infty). \quad (I6)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению термопотенциала $y(w)$ с минимизирующим набором фазовых вероятностей $w \equiv \{w_\alpha\}$,

$$\frac{\partial y(w)}{\partial w_\alpha} = 0, \quad \frac{\partial^2 y(w)}{\partial w_\alpha^2} > 0 \quad \left(\sum_{\alpha=1}^r w_\alpha = 1 \right). \quad (I7)$$

Перейдем теперь к определению $\mathcal{D}\xi$. Каждую из областей V_α разобьем на подобласти:

$$V_\alpha = \bigcup_{i=1}^{n_\alpha} V_{\alpha i}, \quad V_\alpha = \sum_{i=1}^{n_\alpha} V_{\alpha i} \quad \left(\sum_{\alpha=1}^r n_\alpha = n, \quad V_{\alpha i} \equiv \text{mes } V_{\alpha i} \right). \quad (I8)$$

Представим характеристическую функцию (2) в виде суммы характеристических функций соответствующих подобластей:

$$\xi_\alpha(x) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \xi_{\alpha i}(x - a_{\alpha i}), \quad \xi_{\alpha i}(x - a_{\alpha i}) = \begin{cases} 1, & x \in V_{\alpha i} \\ 0, & x \in V_{\alpha i} \end{cases} \quad (I9)$$

где $a_{\alpha i} \in V_{\alpha i}$, причем выполняется свойство ортогональности

$$\xi_{\alpha i}(x - a_{\alpha i}) \xi_{\alpha' i'}(x' - a_{\alpha' i'}) = 0 \quad (\alpha \neq \alpha').$$

Очевидно, что если подобласти $V_{\alpha i}$ достаточно малы, то из них, как из кубиков, можно составить любые фазовые конфигурации. Каждый вектор $a_{\alpha i}$ по определению жестко связан со своим блоком $V_{\alpha i}$. Поэтому $a_{\alpha i}$ можно условно назвать центром блока. Следовательно, перемещение блоков осуществляется при перемещении их центров. Отсюда становится ясно, что усреднение по конфигурациям фаз эквивалентно функциональному интегрированию по характеристическим функциям, т.е.

$$\mathcal{D}\xi = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{\alpha=1}^r \prod_{i=1}^{n_\alpha} \frac{da_{\alpha i}}{V}; \quad (20)$$

предел при $n \rightarrow \infty$ здесь обозначает, что все $n_\alpha \rightarrow \infty$, $V_{\alpha i} \rightarrow 0$.

Разумно полагать, что именно такое усреднение по фазовым конфигурациям и происходит в действительности при всяком измерении. Если же считать, что первичным является усреднение по времени, то к определению (20) нетрудно прийти следующим образом. Пространственное движение фаз означает, что центры блоков для каждой из фаз заполняют множество $A_\alpha = \{a_{\alpha i} = a_{\alpha i}(t) \mid i=1, 2, \dots, n_\alpha; t \in \mathbb{R}\}$. Теперь, для того чтобы от усреднения по времени перейти к усреднению по векторам $a_{\alpha i}$, по крайней мере в термпределе, достаточно постулировать, что движение фаз асимптотически эргодично, то есть $\text{mes}(V \setminus A_\alpha) \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$, $n \rightarrow \infty$. Или, другими словами, можно сказать, что пространство V метрически неразложимо, в асимптотическом смысле, относительно операторов эволюции, описывающих движение фаз. Однако, как было указано, предположение об эргодичности не обязательно. Можно сразу постулировать форму (20).

4. Усреднение по фазовым конфигурациям

После того, как определен функциональный дифференциал (20), можно перейти к непосредственному интегрированию произвольных функционалов $F(\xi)$, представимых в форме

$$F(\xi) = F_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{\{\alpha_k\}} \int F_{\alpha_1 \dots \alpha_k}(x_1 \dots x_k) \prod_{j=1}^k \xi_{\alpha_j}(x_j) dx_j. \quad (21)$$

Будем также считать, что выполняется следующее условие. Если функция $\gamma(x, \dots, x_k)$ - лебеговский нуль, то есть

$$\int |\gamma(x, \dots, x_k)| dx_1 \dots dx_k = 0, \quad (22)$$

тогда

$$\int F_{x_1, \dots, x_k}(x, \dots, x_k) \gamma(x, \dots, x_k) dx_1 \dots dx_k = 0. \quad (23)$$

В дальнейшем будут использоваться обозначения $F_x(w_k)$ и $F(w)$, смысл которых состоит в том, что в функционале типа (21) все $\xi_{x_k}(\cdot)$ заменены на w_k . Главным результатом данного параграфа является следующее утверждение.

Теорема. При функциональном интегрировании с мерой (20) функционалов типа (21), удовлетворяющих условию (23), справедливо равенство

$$\int F(\xi) \mathcal{D} \xi = F(w). \quad (24)$$

Доказательство. Положим, каждый блок V_{x_i} при $n \rightarrow \infty$ представляет собой d -мерный куб с объемом $V_{x_i} \approx (2b_n)^d \equiv v_n$. Как станет очевидно из дальнейшего, это предположение не снижает общности доказательства, но лишь упрощает некоторые выкладки. Ниже мы не делаем различий при выписывании асимптотических и обычных равенств, всегда помня, что $n \rightarrow \infty$, $v_n \rightarrow 0$, $b_n \rightarrow 0$, так что $n v_n = V_{x_i}$, $n v_n = V$. Характеристическая функция d -мерного куба V_{x_i} имеет вид

$$\xi_{x_i}(x - a_{x_i}) = \prod_{c=1}^d \xi_{x_i}^c(x^c - a_{x_i}^c),$$

$$\xi_{x_i}^c(x^c - a_{x_i}^c) = \begin{cases} 1, & a_{x_i}^c - b_n < x^c < a_{x_i}^c + b_n \\ 0, & x^c < a_{x_i}^c - b_n, x^c > a_{x_i}^c + b_n \end{cases}$$

Для проведения прямого интегрирования функций $\xi_{x_i}^c(\cdot)$ можно использовать представление Дирихле

$$\xi_{x_i}^c(x^c - a_{x_i}^c) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \varrho b_n}{\varrho} \exp[i\varrho(x^c - a_{x_i}^c)] d\varrho.$$

Интегрирование по центрам блоков a_{x_i} ведется по всему пространству V , причем $da_{x_i} = \prod_{c=1}^d da_{x_i}^c$. Мера (20) нормирована, в чем несложно убедиться:

$$\int \mathcal{D} \xi = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \prod_{\alpha=1}^r \prod_{i=1}^{n_\alpha} \frac{da_{x_i}}{V} = 1.$$

Интеграл от одной характеристической функции,

$$\int \xi_{x_k}(x) \mathcal{D} \xi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{n_k} \int \xi_{x_i}(x - a_{x_i}) \frac{da_{x_i}}{V},$$

при учете равенства $\int \xi_{x_i}^c(x^c - a_{x_i}^c) da_{x_i}^c = 2b_n$ сразу же дает $\int \xi_{x_k}(x) \mathcal{D} \xi = w_k$. При интегрировании произведения двух характеристических функций одной фазы имеем

$$\int \xi_{x_k}(x) \xi_{x_k}(x') \mathcal{D} \xi = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \sum_{i,j=1}^{n_k} \xi_{x_i}^c(x - a_{x_i}^c) \xi_{x_j}^c(x' - a_{x_j}^c) \prod_{k=1}^{n_k} \frac{da_{x_k}}{V}.$$

Двойную сумму в правой стороне равенства разобьем на две части: $\sum_{i,j=1}^{n_k} = \sum_{i=j=1}^{n_k} + \sum_{i \neq j}$. Первая часть, где $i=j$, дает

$$\sum_{i=1}^{n_k} \int \xi_{x_i}^c(x - a_{x_i}^c) \xi_{x_i}^c(x' - a_{x_i}^c) \frac{da_{x_i}^c}{V} = \gamma_x(x - x'),$$

$$\gamma_x(x) = \begin{cases} \frac{v_n}{V} \prod_{c=1}^d (2b_n - |x^c|), & |x^c| < 2b_n \\ 0, & |x^c| > 2b_n. \end{cases}$$

При переходе к пределу $n \rightarrow \infty$ получаем функцию

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_x(x) = \begin{cases} w_k, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases},$$

отличную от нуля только на множестве нулевой меры. Поэтому

$\lim_{n \rightarrow \infty} \int \gamma_x(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} w_k v_n = 0$. Значит, предел $\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_x(x) > 0$ является лебеговским нулем. Вторая часть, с несовпадающими индексами $i \neq j$, приводит к выражению

$$\int \sum_{i \neq j} \xi_{x_i}^c(x - a_{x_i}^c) \xi_{x_j}^c(x' - a_{x_j}^c) \frac{da_{x_i}^c da_{x_j}^c}{V^2} = \left[n_k \int \xi_{x_i}^c(x - a_{x_i}^c) \frac{da_{x_i}^c}{V} \right]^2.$$

Отсюда следует, что везде, за исключением множества меры нуль, верно равенство $\int \xi_{x_k}(x) \xi_{x_k}(x') \mathcal{D} \xi = w_k^2$. В случае интеграла от трех характеристических функций,

$$\int \xi_{x_k}(x) \xi_{x_k}(x') \xi_{x_k}(x'') \mathcal{D} \xi = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \sum_{i,j,k=1}^{n_k} \xi_{x_i}^c(x - a_{x_i}^c) \xi_{x_j}^c(x' - a_{x_j}^c) \xi_{x_k}^c(x'' - a_{x_k}^c) \prod_{l=1}^{n_k} \frac{da_{x_l}}{V},$$

тройную сумму разобьем на три части:

$$\sum_{i,j,k}^{n_k} = \sum_{i=j=k}^{n_k} + \left(\sum_{i=j \neq k}^{n_k} + \sum_{i=k \neq j}^{n_k} + \sum_{j=k \neq i}^{n_k} \right) + \sum_{i \neq j \neq k \neq i}^{n_k}$$

Интегрирование первой из них, для которой $i=j=k$, приводит к функции

$$\gamma_{\alpha}(x-x'', x'-x'') = n_{\alpha} \int \xi_{\alpha i}(x-a_{\alpha i}) \xi_{\alpha i}(x'-a_{\alpha i}) \xi_{\alpha i}(x''-a_{\alpha i}) \frac{da_{\alpha i}}{V}$$

Прямым вычислением убеждаемся, что эта функция неотрицательна и что для нее $\lim_{n \rightarrow \infty} \int \gamma_{\alpha}(x, x') dx dx' = \lim_{n \rightarrow \infty} w_{\alpha} v_n^2 = 0$, то есть $\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_{\alpha}(x, x')$ — это лебеговский нуль. Для сумм с двумя совпадающими индексами, типа $i=j \neq k$, учитывая, что

$$\int \xi_{\alpha i}(x-a_{\alpha i}) da_{\alpha i} = v_n, \quad \text{находим } \gamma_{\alpha}(x-x') = \frac{(n_{\alpha}-1)v_n}{V} \gamma_{\alpha}(x-x').$$

Определяя предел $\lim_{n \rightarrow \infty} \int \gamma_{\alpha}'(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} w_{\alpha}^2 v_n = 0$, снова

убеждаемся, что $\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_{\alpha}'(x)$ — лебеговский нуль. Следовательно, равенство $\int \xi_{\alpha}(x) \xi_{\alpha}(x') \xi_{\alpha}(x'') \mathcal{D}\xi = w_{\alpha}^3$ выполняется всюду, кроме множества меры нуль. Аналогично интегрируется произведение любого числа характеристических функций одной фазы:

$$\int \prod_{l=1}^m \xi_{\alpha}(x_l) \mathcal{D}\xi = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \prod_{i=1}^{n_{\alpha}} \xi_{\alpha i}(x_l - a_{\alpha i}) \prod_{l=1}^m \frac{da_{\alpha i}}{V}$$

В случае k совпадающих индексов $i_1 = \dots = i_k$ ($k \leq m$) получаем

$$\gamma_{\alpha}(x_1-x_k, \dots, x_{k-1}-x_k) = w_{\alpha}^{m-k} \int \prod_{l=1}^k \xi_{\alpha i_l}(x_l - a_{\alpha i_l}) \frac{da_{\alpha i_l}}{V}$$

Для взятия последнего интеграла заметим, что $\xi_{\alpha i_l}(x - a_{\alpha i_l}) \approx v_n \delta_n^i(x - a_{\alpha i_l})$ при $n \rightarrow \infty$, где $\lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n^i(x) = \delta^i(x)$, причем $v_n \delta_n^i(0) = 1$. Поэтому

$$\gamma_{\alpha}(x_1-x_k, \dots, x_{k-1}-x_k) \approx \frac{n_{\alpha}}{V} w_{\alpha}^{m-k} v_n^k \prod_{l=1}^{k-1} \delta_n^i(x_l - x_k)$$

Эта функция неотрицательна и обладает свойством

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int \gamma_{\alpha}(x_1, \dots, x_{k-1}) dx_1 \dots dx_{k-1} = \lim_{n \rightarrow \infty} w_{\alpha}^{m-k+1} v_n^{k-1} = 0,$$

откуда ясно, что $\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_{\alpha}(x_1, \dots, x_{k-1})$ — тоже лебеговский нуль. Стало быть, почти всюду $\int \prod_{l=1}^m \xi_{\alpha}(x_l) \mathcal{D}\xi = w_{\alpha}^m$. При функциональном интегрировании произведения характеристических функций разных фаз также используем представление (19) и замечаем, что $a_{\alpha i} \neq a_{\alpha j}$ при $\alpha \neq \alpha'$ и всех i, j . Вследствие этого почти всюду справедливо равенство $\int \prod_{j=1}^r \xi_{\alpha_j}(x_j) \mathcal{D}\xi = \prod_{j=1}^r w_{\alpha_j}$. Итак, для функционала (21) имеем

$$\int F(\xi) \mathcal{D}\xi = F_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{\{\alpha_k\}} \int F_{\alpha_1 \dots \alpha_k}(x_1, \dots, x_k) \prod_{j=1}^k w_{\alpha_j} dx_j.$$

Лебеговские нули не дают вклада по условию (23). Сравнивая полученное выражение с исходной формой (21), видим, что они отличаются друг от друга заменой $\xi_{\alpha} \rightarrow w_{\alpha}$. Таким образом, равенство (24) доказано.

Следствия. Статсумму (8) при $N \rightarrow \infty$ можно записать в виде $Z \approx \text{Tr} \int e^{-\Gamma(\xi)} \mathcal{D}\xi$. Согласно доказанной теореме $\int e^{-\Gamma(\xi)} \mathcal{D}\xi = e^{-\Gamma(w)}$, где, в соответствии с выражением (5),

$$\Gamma(w) = \bigoplus_{\alpha=1}^r \Gamma_{\alpha}(w_{\alpha}), \quad (25)$$

налицо аналогия с перенормировкой гамильтонианов в обычной равновесной теории /50/, когда происходит отсуммирование части переменных. В нашем случае (25) — это перенормированный квазиравновесный гамильтониан.

Для термопотенциала (15) получаем

$$y(w) = -\frac{1}{N} \ln \text{Tr} e^{-\Gamma(w)} \quad (26)$$

Условия минимальности (17) можно представить в виде

$$\left\langle \frac{\partial \Gamma(w)}{\partial w_{\alpha}} \right\rangle = 0 \quad \left(\sum_{\alpha=1}^r w_{\alpha} = 1 \right), \quad (27)$$

$$\left\{ \left\langle \frac{\partial^2 \Gamma(w)}{\partial w_{\alpha}^2} \right\rangle - \left\langle \left[\frac{\partial \Gamma(w)}{\partial w_{\alpha}} \right]^2 \right\rangle \right\} > 0,$$

где средние от операторов \mathcal{O} вычисляются по правилу

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr} \tilde{\rho} \mathcal{O}, \quad \tilde{\rho} = e^{-\Gamma(w)} / \text{Tr} e^{-\Gamma(w)} \quad (28)$$

Обратим внимание на то, что квазиравновесный гамильтониан (5) был записан как сумма слагаемых, относящихся к разным фазам. Такое представление есть основное свойство квазиравновесной системы, которую можно тем или иным способом разделить на части, соответствующие разным фазам. При этом каждая выделяемая часть, разумеется, неоднородна, поскольку включает в себя долю межфазного слоя. Нужная неоднородность задается, например, с помощью соответствующих граничных условий на всех поверхностях раздела. Слагаемые $\Gamma_{\alpha}(\xi_{\alpha})$ в сумме (5) описывают именно неоднородные фазы. В результате усреднения по фазовым конфигурациям $\Gamma_{\alpha}(\xi_{\alpha})$ переходит в $\Gamma_{\alpha}(w_{\alpha})$, которое, следовательно, описывает уже не одну конкретно выделяемую часть системы со свойствами фазы α , но бесконечный набор таких частей, имеющих любые мыслимые формы и соответствующие неоднородности. Поэтому и перенор-

мированный квазиравновесный гамильтониан (25) соответствует бесконечному набору неоднородных систем, но отнюдь не одной реальной системе, состоящей из однородных частей. Естественно, как это и должно быть в методе разделяющих поверхностей Гиббса, наличие поверхностной энергии полностью учитывается. Эта энергия при всякой фиксированной поверхности раздела вычисляется по формуле (10). А усредняя (10) по фазовым конфигурациям, получаем среднюю поверхностную энергию

$$E_{\text{surf}}(w) = E(w) - \sum_{\alpha=1}^r N_{\alpha}(w) \varepsilon_{\alpha}, \quad (29)$$

в которой $\varepsilon_{\alpha} = E_{\alpha}(r)/N$ — удельная внутренняя энергия однородной фазы. Если среднюю энергию всей системы и можно записать в виде суммы $E(w) = \sum_{\alpha=1}^r E_{\alpha}(w)$, то каждое слагаемое $E_{\alpha}(w)$, аналогично тому, что мы только что выяснили, соответствует бесконечному набору неоднородных частей, а не одной однородной фазе. Понятно, что средняя поверхностная энергия (29), представляемая также формулой

$$E_{\text{surf}}(w) = \sum_{\alpha=1}^r \left[E_{\alpha}(w) - \frac{N_{\alpha}(w)}{N} E_{\alpha}(r) \right], \quad (30)$$

отлична от нуля. В такой ситуации иногда говорят, что полная энергия системы неаддитивна, понимая под этим, что эта энергия не равна сумме энергий однородных подсистем.

5. Нахождение перенормированных гамильтонианов

Квазиравновесный гамильтониан (5) при фиксированной разделяющей поверхности описывает неоднородную систему. Нужный вид неоднородности с заданными граничными условиями можно создать, вводя функции обратной температуры $\beta_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$ и химического потенциала $\mu_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$, что эквивалентно введению фиктивных полей. Тогда слагаемые квазиравновесного гамильтониана, в случае нерелятивистской системы с двухчастичным взаимодействием, принимают вид

$$\Gamma_{\alpha}(\xi_{\alpha}) = \int \beta_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) \left[H_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) - \mu_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) N_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) \right] dx, \quad (31)$$

где для плотности гамильтониана $H_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$, операторной плотности числа частиц $N_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$ и полевых операторов $\psi_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$ имеем

$$H_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) \pm \psi_{\alpha}^{\dagger}(x, \xi_{\alpha}) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + U(x) \right] \psi_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) + \quad (32)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(x, \xi_{\alpha}) \psi_{\alpha}^{\dagger}(x', \xi_{\alpha}) \Phi(x, x') \psi_{\alpha}(x', \xi_{\alpha}) \psi_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) dx',$$

$$N_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) = \psi_{\alpha}^{\dagger}(x, \xi_{\alpha}) \psi_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}),$$

$$\psi_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) = \psi_{\alpha}(x) \otimes \xi_{\alpha}(x).$$

Напомним, что индекс α у всякого оператора \mathcal{O} означает, что рассматривается представление $\overline{\tau}_{\alpha}(\mathcal{O}) \equiv \mathcal{O}_{\alpha}$ оператора \mathcal{O} на пространстве $\overline{\mathcal{F}}_{\alpha}$.

В интересующей нас ситуации функции обратной температуры и химического потенциала зависят от координат x таким образом, чтобы создать необходимую неоднородность, обусловленную разделением системы на фазы. Если же одна из фаз, например, с номером α , заполняет всю систему, то никакого разделения нет, и должно выполняться условие

$$\beta_{\alpha}(x, r) = \text{const}, \quad \mu_{\alpha}(x, r) = \text{const}. \quad (33)$$

Обратная температура $\beta_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$ является функционалом от характеристической функции $\xi_{\alpha}(x)$. Общий вид такого функционала можно представить в форме

$$\beta_{\alpha}(x, \xi_{\alpha}) = \sum_{k=1}^{\infty} \int \beta_{\alpha}(x-x_1, \dots, x-x_k) \prod_{j=1}^k \xi_{\alpha}(x_j) dx_j, \quad (34)$$

удовлетворяющей условию (33), так как

$$\beta_{\alpha}(x, r) = \sum_{k=1}^{\infty} \int \beta_{\alpha}(x_1, \dots, x_k) dx_1 \dots dx_k = \text{const}.$$

Выражение, аналогичное (34), справедливо и для химического потенциала $\mu_{\alpha}(x, \xi_{\alpha})$.

После усреднения по гетерофазным флуктуациям из (31) получаем

$$\Gamma_{\alpha}(w_{\alpha}) = \beta_{\alpha} \int \left[H_{\alpha}(x) - \mu_{\alpha} N_{\alpha}(x) \right] dx, \quad (35)$$

где

$$H_{\alpha}(x) = w_{\alpha} \psi_{\alpha}^{\dagger}(x) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + U(x) \right] \psi_{\alpha}(x) +$$

$$+ \frac{w_\alpha^2}{2} \int \psi_\alpha^\dagger(x) \psi_\alpha^\dagger(x') \Phi(x, x') \psi_\alpha(x') \psi_\alpha(x) dx',$$

$$N_\alpha(x) = w_\alpha \psi_\alpha^\dagger(x) \psi_\alpha(x),$$

и появляется перенормированная обратная температура

$$\beta_\alpha = \int \beta_\alpha(x, \xi_\alpha) \mathcal{D} \xi_\alpha = \sum_{k=1}^{\infty} w_\alpha^k \int \beta_\alpha(x_1, \dots, x_k) dx_1 \dots dx_k, \quad (36)$$

а также перенормированный химический потенциал μ_α , выражающийся идентично (36). Перенормированные, или эффективные, обратные температуры и химические потенциалы зависят от номера фазы, если имеются некоторые внешние поля, различно действующие на разные фазы. Если же все фазы находятся в одинаковых условиях, то и характеризующие эти условия эффективные константы должны быть одинаковы:

$$\beta_\alpha = \beta, \quad \mu_\alpha = \mu. \quad (37)$$

Равенства (37) показывают, что в системе, условно говоря, существует гетерофазное равновесие в среднем. Подчеркнем, что это именно эффективное гетерофазное равновесие в среднем — при каждом фиксированном положении разделяющих поверхностей такого равновесия, вообще-то нет. Полезно дать следующее определение. Назовем фазовой репликой абстрактную физически однородную систему, эквивалентную бесконечному множеству пространственно неоднородных подсистем, принимающих произвольные формы и имеющих свойства данной термодинамической фазы. фазовую реплику, соответствующую фазе с номером α , будем для краткости называть α -репликой. Величины β_α , μ_α , так же как и $\Gamma_\alpha(w_\alpha)$, описывают α -реплику. Равенства (37) можно формально интерпретировать как условие равновесия фазовых реплик.

Квазиравновесный перенормированный гамильтониан (25) принимает вид

$$\Gamma(w) = \beta (\tilde{H} - \mu \hat{N}), \quad (38)$$

в котором

$$\tilde{H} = \bigoplus_{\alpha=1}^r H_\alpha, \quad H_\alpha = \int H_\alpha(x) dx, \\ \hat{N} = \bigoplus_{\alpha=1}^r \hat{N}_\alpha, \quad \hat{N}_\alpha = \int N_\alpha(x) dx.$$

Статистический оператор $\tilde{\rho}$ в правиле вычисления средних (28) имеет теперь форму равновесного статоператора. Так, в результате усреднения по квазиравновесным гетерофазным флуктуациям удалось исходную квазиравновесную систему свести к набору равновесных реплик, число которых равно числу фаз.

Введем обозначения

$$K_\alpha = \frac{1}{N} \int \langle \psi_\alpha^\dagger(x) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + U(x) \right] \psi_\alpha(x) \rangle dx,$$

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{2N} \int \langle \psi_\alpha^\dagger(x) \psi_\alpha^\dagger(x') \Phi(x, x') \psi_\alpha(x') \psi_\alpha(x) \rangle dx dx',$$

$$R_\alpha = \frac{1}{N} \int \langle \psi_\alpha^\dagger(x) \psi_\alpha(x) \rangle dx.$$

Для среднего числа частиц в системе получаем

$$N = \sum_{\alpha=1}^r N_\alpha, \quad N_\alpha \equiv N_\alpha(w) = \langle \hat{N}_\alpha \rangle = w_\alpha R_\alpha N,$$

откуда вытекает уравнение для определения химического потенциала

$$\sum_{\alpha=1}^r w_\alpha R_\alpha = 1. \quad (39)$$

Первое из условий (27) при учете соотношения $\partial \Gamma(w) / \partial w_\alpha = \beta \partial \tilde{H} / \partial w_\alpha$ дает $r-1$ уравнение ($r \equiv \sup \alpha$) для фазовых вероятностей

$$2(w_\alpha \Phi_\alpha - w_r \Phi_r) = K_r - K_\alpha + \mu(R_\alpha - R_r). \quad (40)$$

Например, в случае двухфазной ($r=2$) смеси имеем

$$w_1 = \frac{2\Phi_2 + K_2 - K_1 + \mu(R_1 - R_2)}{2(\Phi_1 + \Phi_2)}, \quad w_2 = 1 - w_1,$$

а химический потенциал находится из уравнения $w_1 R_1 + w_2 R_2 = 1$. Уравнение (40) может иметь несколько решений для каждого из w_α . Кроме того, надо помнить о возможности существования чистой фазы, когда $w_\alpha \equiv 1$. Из всего множества решений физический смысл имеют лишь те, для которых справедливо ограничение $0 \leq w_\alpha \leq 1$. Если w_α отлично от нуля, то должно также выполняться условие гетерофазной устойчивости — второе из соотношений (27). Тот набор $\{w_\alpha\}$, который обеспечивает наименьшее значение термодинамического потенциала, определяет абсолютно устойчивое состояние. Наборы других решений соответствуют метастабильным или лабильным состояниям.

Для равновесной системы реплик, как и для всякой равновесной системы, можно определить любые термодинамические характеристики. С помощью термопотенциала (26) задается удельная свободная энергия $f = \Theta y(w) + \mu$, где $\beta \Theta \equiv 1$. Внутренняя энергия определяется формулами

$$E(w) = \langle \tilde{H} \rangle = \sum_{\alpha=1}^r E_{\alpha}(w), \quad E_{\alpha}(w) = \langle H_{\alpha} \rangle_{\mathcal{F}_{\alpha}} = N(w_{\alpha} K_{\alpha} + w_{\alpha}^2 \Phi_{\alpha}),$$

где $\langle \dots \rangle_{\mathcal{F}_{\alpha}}$ означает среднее с гамильтонианом H_{α} по пространству \mathcal{F}_{α} . На основании этих формул рассчитывается поверхностная энергия (30). Теплоемкость выражается равенством

$$C_V = -\frac{1}{N} \frac{\partial \langle \tilde{H} \rangle}{\partial \Theta} = \frac{\beta^2}{N} (\langle \tilde{H}^2 \rangle - \langle \tilde{H} \rangle^2) - \frac{\beta}{N} \sum_{\alpha=1}^{r-1} \langle \tilde{H} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial w_{\alpha}} \rangle \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial \Theta}.$$

В общем случае плотности разных фаз неодинаковы. Если же фазы не отличаются по плотности, то есть $N_{\alpha}/V_{\alpha} = N/V$, тогда $w_{\alpha} = V_{\alpha}/V = N_{\alpha}/N$, $R_{\alpha} = 1$, и все формулы несколько упрощаются.

6. Методы выделения фаз

Вычисление различных средних значений производится по формуле (28). Учитывая, что квазигамильтониан (квазиравновесный гамильтониан) после перенормировки задается выражением (38), в качестве перенормированного статистического оператора имеем $\tilde{\rho} = \bigotimes_{\alpha=1}^r \rho_{\alpha} [H_{\alpha}]$, где

$$\rho_{\alpha} [H_{\alpha}] = e^{-\beta(H_{\alpha} - \mu \hat{N}_{\alpha})} / \text{Tr}_{\mathcal{F}_{\alpha}} e^{-\beta(H_{\alpha} - \mu \hat{N}_{\alpha})} \quad (41)$$

Вид $\tilde{\rho}$ соответствует независимым фазовым репликам. Напомним, что независимость реплик ни в коем случае не означает независимость реальных фаз. Для среднего от оператора \mathcal{O} получаем

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{\alpha=1}^r \langle \mathcal{O} \rangle_{\alpha}, \quad \langle \mathcal{O} \rangle_{\alpha} = \text{Tr}_{\mathcal{F}_{\alpha}} \rho_{\alpha} [H_{\alpha}] \mathcal{O}. \quad (42)$$

Чтобы рассчитывать средние типа (42), необходимо уметь проводить операцию $\text{Tr}_{\mathcal{F}_{\alpha}}$. Так как \mathcal{F}_{α} является подпространством, отвечающим α -фазе, полного пространства физических состояний системы, то след по ограниченной части пространства состояний называют ограниченным следом. Его можно однозначно определить, если удастся явно построить все пространство состояний и выделить из него соответствующее подпространство \mathcal{F}_{α} . Однако эта задача, эквивалентная точному нахождению

всех волновых функций многочастичной системы, для подавляющего большинства случаев практически неосуществима. Более того, даже если в некоторых исключительных случаях, например, для модели Изинга, пространство состояний можно задать явно, операцию взятия следа удается осуществить далеко не всегда. Для одномерной и двумерной, без внешнего поля, моделей Изинга вычисления можно довести до конца, используя, например, технику трансферматрицы. Но для трехмерной, и даже для двумерной, во внешнем поле, моделей Изинга это уже не получается, несмотря на то, что все собственные функции гамильтониана найти можно. Возникает необходимость сформулировать такие дополнительные условия, которые позволяли бы выделять нужные подпространства и, следовательно, соответствующие фазы. Допустимо использовать различные методы наложения указанных условий для выделения фаз. В том случае, когда решаются уравнения движения для корреляционных функций или функций Грина, удобен метод граничных условий /37-40/. Смысл этого метода состоит в том, что на искомые решения накладываются дополнительные условия, позволяющие из всего множества решений отобрать лишь те, которые характеризуют рассматриваемую фазу. Сейчас приведем формулировки двух других методов выделения фаз.

С микроскопической точки зрения каждой фазе можно поставить в соответствие свое пространство состояний \mathcal{F}_{α} , а с макроскопической точки зрения всякая фаза характеризуется некоторой наблюдаемой величиной (или набором величин), называемой параметром порядка, что позволяет отличать ее от других фаз. Поэтому между параметром порядка σ_{α} и пространством состояний \mathcal{F}_{α} существует связь. Параметр порядка может быть определен как среднее от некоторого оператора $\hat{\sigma}$

$$\sigma_{\alpha} = \text{Tr}_{\mathcal{F}_{\alpha}} \rho_{\alpha} [H_{\alpha}] \hat{\sigma}; \quad (43)$$

и является функцией температуры Θ , плотности $\rho = N/V$ и других термодинамических переменных: $\sigma_{\alpha} = \sigma_{\alpha}(\Theta, \rho, \dots)$. Например, для ферромагнетика параметр порядка - это средний спин, отличный от нуля. В случае парамагнетика средний спин тождественно равен нулю. Для того, чтобы было можно контролировать процесс вычисления разных средних по пространству \mathcal{F}_{α} , удобно включить параметр порядка непосредственно в гамильтониан, задавая

$$H_{\alpha}(\nu) = H_{\alpha} + \nu H_{\alpha} [\sigma_{\alpha}(\nu)], \quad (44)$$

причем должны выполняться условия согласования

$$\sigma_{\alpha}(\nu) = \text{Tr}_{\mathcal{F}_{\alpha}} \rho_{\alpha} [H_{\alpha}(\nu)] \hat{\sigma}; \quad \lim_{\nu \rightarrow 0} \sigma_{\alpha}(\nu) = \sigma_{\alpha}. \quad (45)$$

Гамильтониан $H_\alpha[\bar{\sigma}_\alpha]$ может быть гамильтонианом типа среднего поля. При выполнении условий (45) среднее от оператора \mathcal{O} определяется равенством

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\alpha = \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{\text{Tr} \rho_\alpha [H_\alpha(\nu)] \mathcal{O}}{\mathcal{F}_\alpha} \quad (46)$$

Это напоминает определение квазисредних Боголюбова ^{/30/}, с тем отличием, что здесь не обязательно выделяется абсолютно устойчивое состояние - выделяемая фаза при данных термодинамических переменных может оказаться метастабильной или лабильной. Подобный метод выделения фаз, основанный на введении источников с нужными параметрами порядка, можно назвать методом упорядочивающих источников.

Рассмотрим теперь следующую ситуацию. Перенормированный гамильтониан имеет вид

$$\tilde{H} = \bigoplus_{\alpha=1}^r H'_\alpha, \quad H'_\alpha = H_\alpha + D_\alpha, \quad (47)$$

причем слагаемое D_α так нарушает свойства гамильтониана H'_α (по сравнению со свойствами H_α , например, меняет симметрию), что прямое введение источников с параметрами порядка ничего не дает, хотя для H_α оно было бы эффективно. Тогда определим гамильтониан

$$H_\alpha(\nu, \lambda) = H_\alpha(\nu) + \lambda D_\alpha \quad (48)$$

Воспользуемся тем, что при $\lambda \rightarrow 0$ мы возвращаемся к предыдущему случаю, когда действует метод упорядочивающих источников. Поэтому можно задать параметр порядка

$$\bar{\sigma}_\alpha(\nu, \lambda) = \frac{\text{Tr} \rho_\alpha [H_\alpha(\nu, \lambda)] \hat{\sigma}_\alpha}{\mathcal{F}_\alpha}; \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \bar{\sigma}_\alpha(\nu, \lambda) = \bar{\sigma}_\alpha(\nu) \quad (49)$$

Величина $\bar{\sigma}_\alpha(\nu, \lambda)$ при конечных λ определяется как аналитическое продолжение параметра порядка, который считается известным при $\lambda \rightarrow 0$. Чтобы вернуться к исходному гамильтониану (47), надо положить $\lambda \rightarrow 1$. Таким образом, средние в случае гамильтониана (47) следует находить по формуле

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\alpha = \lim_{\nu \rightarrow 0} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{\text{Tr} \rho_\alpha [H_\alpha(\nu, \lambda)] \mathcal{O}}{\mathcal{F}_\alpha} \quad (50)$$

Свойства гамильтониана H_α , нарушенные слагаемым D_α в (47), восстанавливаются в (48) при $\lambda = 0$. Вследствие этого приведенный метод выделения фаз допустимо назвать методом восстанавливающих источников ^{/36/}.

В настоящей работе исследованы принципиальные вопросы построения статистической теории гетерофазных флуктуаций в произвольных системах. Некоторые приложения были описаны ранее ^{/37-47/}, а более подробный анализ методов выделения фаз для конкретных моделей будет проведен в последующих статьях.

Мне хотелось бы выразить глубокую благодарность за обсуждения, советы и поддержку Н.Н.Боголюбову, Н.Н.Боголюбову (мл.), Д.Н.Зубареву, В.А.Москаленко, Н.М.Плакиде, В.Г.Соловьеву, Д.Тер Хаару, Д.В.Ширкову и А.С.Шумовскому.

Литература

- 1) F.F. Abraham, Phys.Rep. 53 (1979) 93.
- 2) C. Billotet and K. Binder, Physica 103A (1980) 99.
- 3) Б.С.Кернер, В.В.Осипов, ЖЭТФ, 83 (1982) 2201.
- 4) И.Н.Нечипоренко, ФНТ 7 (1981) 1440.
- 5) Д.Н.Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика («Наука», Москва, 1971).
- 6) S.W. Koch, R.C. Desai and F.F. Abraham, Phys.Rev. A27 (1983) 2152.
- 7) Y. Hiwatari, J.Chem.Phys. 76 (1982) 5502.
- 8) P. Choquard and J. Clerouin, Phys.Rev.Lett. 50 (1983) 2086.
- 9) H. Furukawa and K. Binder, Phys.Rev. A26 (1982) 556.
- 10) В.Г.Маханьков, ЭЧАЯ, 14 (1983) 123.
- 11) W. Müller - Warmuth and H. Eichert, Phys.Rep. 88 (1982) 91.
- 12) Б.С.Бокштейн, Л.М.Клингер, Г.С.Никольский, Всесоюзный семинар по аморфному магнетизму. Изд.Самаркандского пединститута, 1983, с.7.
- 13) В.Ф.Кумейшин, О.А.Иванов, ФММ, 40 (1975) 1295.
- 14) Д.И.Пушкаров, Письма в ЖЭТФ, 27 (1978) 359.
- 15) O.N. Dubey and R.S. Tripathi, Phys.Stat.Sol. B115 (1983) 63.
- 16) G. Burns and F. Dacol, Phys.Rev. B28 (1983) 2527.
- 17) М.А.Кривоглаз, ЖЭТФ, 84 (1983) 355.
- 18) В.А.Москаленко, К теории металлических спиновых стекол. Штиинца, Кишинев, 1985.
- 19) Е.И.Головенчик, В.А.Санина, Т.А.Шаплыгина, ЖЭТФ, 80 (1981) 1911.
- 20) Е.И.Головенчик, В.А.Санина, ФТТ, 24 (1982) 375.
- 21) Г.А.Смоленский, Е.И.Головенчик, В.А.Санина, УФН, 137 (1982) 746.
- 22) J. Fals, K. Weiss, P. Van Attekum, R. Horstman and J. Wolter, Phys.Rep. 89 (1982) 323.
- 23) H. Schultz, L. Münchow, G. Röpke and M. Schmidt, Phys.Lett. B119 (1982) 12.
- 24) J. Rafelski, Phys.Rep. 88 (1982) 331.
- 25) H. Satz, Phys.Rep. 88 (1982) 349.

- 26) N.N. Bogolubov, Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics, (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- 27) G.M. Zaslavsky, Phys.Rep. 80 (1981) 157.
- 28) Г.М.Заславский, Е.В.Кузьмин, И.С.Сандалов, ЖЭТФ 67 (1974) 1422.
- 29) Е.В.Кузьмин, И.С.Сандалов, ЖЭТФ, 68 (1975) 1388.
- 30) Н.Н.Боголюбов, ОИЯИ R - 1451, Дубна, 1963.
- 31) J.L. Birman, Physica 114A (1982) 564.
- 32) В.И.Юкалов, ОИЯИ P17-85-370, Дубна, 1985.
- 33) В.И.Юкалов, ТМФ 26 (1976) 403.
- 34) V.I. Yukalov, Phys.Lett. 81A (1981) 249.
- 35) V.I. Yukalov, Physica 108 A (1981) 402.
- 36) V.I. Yukalov, Phys.Lett. 85A (1981) 68.
- 37) В.И.Юкалов, ТМФ, 28 (1976) 92.
- 38) V.I. Yukalov, Physica 89A (1977) 363.
- 39) V.I. Yukalov, Phys.Lett. 81A (1981) 433.
- 40) V.I. Yukalov, Phys.Rev. B32 (1985) 436.
- 41) А.С.Шумовский, В.И.Юкалов, ДАН СССР 252 (1980) 581.
- 42) V.I. Yukalov, Oxford Univ. Comm. DTP 47-81, Oxford, 1981.
- 43) A.S. Shumovsky and V.I. Yukalov, Chem.Phys.Lett. 83 (1981) 582.
- 44) A.S. Shumovsky and V.I. Yukalov, Physica 110a (1982) 518.
- 45) А.С.Шумовский, В.И.Юкалов, ДАН СССР 266 (1982) 320.
- 46) V.I. Yukalov, JINR Comm. E17-85-114, Dubna, 1985.
- 47) А.С.Шумовский, В.И.Юкалов, ЭЧАЯ, 16 (1985) 1274.
- 48) M.E. Fisher, J.Math.Phys. 6 (1965) 1643.
- 49) D. Heermann and W. Klein, Phys.Rev.Lett. 50 (1983) 1062.
- 50) В.Ну, Phys.Rep. 91 (1982) 233.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 апреля 1986 года.

Юкалов В.И.

P17-86-262

Процедура квазиусреднения для гетерофазных смесей

Для непрерывной гетерофазной системы произвольного вида определяется процедура усреднения по гетерофазным флуктуациям. Рассмотрение основано на использовании квазиравновесных ансамблей Гиббса в методе разделяющих поверхностей. Усреднение по фазовым конфигурациям задается с помощью функционального интегрирования по характеристическим функциям фазовых подмножеств. В качестве иллюстрации находится перенормированный гамильтониан для системы с двухчастичным взаимодействием. Формулируются удобные методы выделения фаз и вычисления соответствующих квазиусреднений.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод Т.Ю.Думбрайс

Yukalov V. I.

P17-86-262

Procedure of Quasi-Averaging for Heterophase Mixtures

For a continuous heterophase system of arbitrary type the procedure of averaging over heterophase fluctuations is defined. The consideration is based on the use of the Gibbs quasi-equilibrium ensembles in the method of separating surfaces. Averaging over phase configurations is given by means of a functional integration over characteristic functions of phase submanifolds. As an illustration, a renormalized Hamiltonian for a system with a two-particles interaction is found. Convenient methods of separating phases and of calculating the corresponding quasi-averages are formulated.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986