ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
Т. 10, № 3 (2006) с. 187–192

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 10, No. 3 (2006) p. 187–192

ВІЛЬНА ЕНЕРҐІЯ ЙОННОЇ СИСТЕМИ В ЙОННОМУ ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

М. Ф. Головко, Ю. Л. Блажиєвський
Інститут фізики кондесованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 14 листопада 2006 р.; в остаточному вигляді — 21 листопада 2006 р.)

Обчислено вільну енерґію системи точкових йонів у пористій йонній матриці. Розрахунки виконано в наближенні хаотичних фаз і враховано також внески від перших віріяльних коефіцієнтів. Показано, що "замороженість" йонів пористого середовища приводить до кількісних і якісних змін термодинамічних характеристик. Зокрема, внаслідок "замороження" йонів пористої матриці вільна енерґія системи зменшується порівняно з вільною енерґією двосортної системи йонів різної валентности.

PACS number(s): 51.30+i, 78.55.Mb

I. ВСТУП

У сучасній статистичній фізиці актуальними є дослідження структурних і термодинамічних характеристик системи взаємодіючих частинок у пористих середовищах. Властивістю пористого середовища є майже незмінне положення його частинок у просторі, що дає змогу вважати середовище частково "замороженим". Тоді поправку ΔF на взаємодію до вільної енерґії системи частинок можна означити формулою [1]

$$\Delta F = -\theta\langle \ln Q_1\rangle_2, \tag{1}$$

де θ — статистична температура, Q_1 — конфіґураційний інтеґрал системи частинок флюїду в зовнішньому полі, що створюється порами, символ $\langle\cdots\rangle_2$ означає усереднення за ґіббсівським розподілом частинок пористої підсистеми. Звичайно для розрахунку (1) використовують метод реплік [2]. Зокрема в [3,4] на основі цього методу досліджено вплив пористости на потенціяли ефективної взаємодії точкових частинок. Аналогічні проблеми для просторово-неоднорідних систем розглянуто в [5].

У цій праці ми обчислимо вільну енерґію системи заряджених частинок у пористій матриці. Для розрахунку ΔF використаємо метод колективних змінних [6]. У наближенні хаотичних фаз такі розрахунки проведено в [7]. Тут ми врахуємо вплив віріяльних коефіцієнтів.

II. КОНФІҐУРАЦІЙНИЙ ІНТЕҐРАЛ ЗАРЯДЖЕНИХ ЧАСТИНОК У ЗОВНІШНЬОМУ ПОЛІ

Розгляньмо модельну систему з N_1 точкових йонів із зарядом e_1 в пористій матриці з N_2 частинок. Потенціяльну енерґію такої системи йонів описують формулою:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{1\le j<l\le N_1}\frac{e_1^2}{|\mathbf{x}_j-\mathbf{x}_l|}+\sum_{1\le j\le N_1}e_1\Phi(\mathbf{x}_j),$$

де $\mathbf{x}_j$ — координати йона, $\Phi(\mathbf{x}_j)$ — потенціял поля частинок пористого середовища в точці $\mathbf{x}_j$. Якщо використати представлення Фур'є, то формула для U набирає вигляду

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{4\pi e_1^2}{Vk^2}\left(X_{\mathbf{k}}X_{-\mathbf{k}}-N_1\right)+\sum_{\mathbf{k}}\frac{e_1}{V}\Phi_{\mathbf{k}}X_{\mathbf{k}}, \tag{2}$$

тут V — повний об'єм системи N_1 йонів і N_2 частинок пористого середовища, $X_{\mathbf{k}}=\sum\limits_{1\le j\le N_1}e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_j}$, а $e_1\Phi_{\mathbf{k}}$ — коефіцієнти Фур'є енерґії взаємодії йона з усіма частинками пор.

Відзначимо, що для забезпечення електронейтральности розгляданої моделі система частинок пористого середовища повинна бути йонами з протилежними знаками, так що $N_1e_1+N_2e_2=0$. В іншому разі слід допустити, що ця система йонів перебуває в зовнішньому компенсуючому полі, тому в першому доданку (2) $k\neq 0$.

Тоді конфіґураційний інтеґрал Q_1 системи заряджених частинок у зовнішньому полі можемо записати так:

$$Q_1=\int\frac{\mathrm{d}^{3N_1}x}{V^{N_1}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{4\pi e_1^2}{\theta Vk^2}\left(X_{\mathbf{k}}X_{-\mathbf{k}}-N_1\right)-\sum_{\mathbf{k}}\frac{e_1}{\theta V}\Phi_{\mathbf{k}}X_{\mathbf{k}}\right\}. \tag{3}$$

Для систем із далекодійною взаємодією одним із найпростіших способів обчислення Q_1 є метод колективних змінних. Загальні співвідношення для конфіґураційного інтеґрала, отримані цим методом, наведено в монографії [6]. Застосувавши їх у нашому випадку, знайдемо, що результат розрахунку інтеґрала (3) можна описати формулою

$$\ln Q_1 = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \left\{N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln\left[1 + N_1 e_1^2 u_k^2\right]\right\} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{N_1 e_1^2/\theta^2 V^2}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2} \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}}. \tag{4}$$

Тут уведено позначення

$$u_k^2 = \frac{4\pi}{\theta V k^2}. \tag{5}$$

Формула (4) отримана в наближенні хаотичних фаз. Урахувавши вищі наближення, отримаємо для Q_1 віріяльне розвинення. Якщо обмежитись урахуванням внеску лише від першого віріяльного коефіцієнта, зумовленного взаємодією з полем пор, то (4) потрібно доповнити доданком

$$\frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3 x \left[\exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right) - 1 + \frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right] - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{N_1 e_1^2/\theta^2 V^2}{(1 + N_1^2 e_1^2 u_k^2)^2} \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}}. \tag{6}$$

Квадратичні за $\Phi_{\mathbf{k}}$ доданки з (4) і (6) можна об'єднати. Тоді знайдемо:

$$\begin{aligned} \ln Q_1 = {} & \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \left\{N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln[1 + N_1 e_1^2 u_k^2]\right\} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{\left(N_1 e_1^2/\theta^2 V^2\right) N_1 e_1^2 u_k^2}{(1 + N_1^2 e_1^2 u_k^2)^2} \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}} + \\ & + \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3 x \left[\exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right) - 1 + \frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right]. \end{aligned} \tag{7}$$

Аналогічні результати ми отримали, застосувавши для обчислення Q_1 метод континуального інтеґрування. Вони наведені в [8].

III. УСЕРЕДНЕННЯ $\ln Q_1$

Згідно з (1) $\ln Q_1$ потрібно усереднити за ґіббсівським розподілом частинок пористого середовища. Запишімо $\Phi_{\mathbf{k}}$ у вигляді

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \sum_{1 \leqslant j \leqslant N_2} e^{-i\mathbf{kr}_j} \alpha_k(j),$$

де $\alpha_k(j)$ — фур'є-зображення потенціялу взаємодії йона з j-тою частинкою пористого середовища, $\mathbf{r}_j$ — координати частинок пор. Для усереднення квадратичного за $\Phi_{\mathbf{k}}$ доданка потрібно розрахувати вираз

$$\langle \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}} \rangle_2 = \frac{1}{Q_2}\int \mathrm{d}\gamma_N \left[\sum_j \alpha_k(j)\alpha_{-k}(j) + \sum_{j \neq l} \alpha_k(j)\alpha_{-k}(l) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)}\right] e^{-u(\gamma)/\theta}. \tag{8}$$

Тут Q_2 і u — конфіґураційний інтеґрал та енерґія взаємодії частинок пористого середовища, $\mathrm{d}\gamma_N$ — елемент об'єму конфіґураційного простору частинок пор.

Відзначимо, що виведення формули (8) не залежить від конкретної структури N_2 частинок пористої матриці. Далі розглянемо випадок, коли пориста матриця містить N_2 йонів заряду e_2. При цьому, як відзначено вище, загалом розглядана система є електронейтральною або електронейтральність пористого середовища забезпечується наявністю відповідного зовнішнього поля, внаслідок чого $\Phi_{\mathbf{k}} = 0$ при $\mathbf{k} = 0$. (Подібну модель використано в [3, 4] для дослідження ефектів екранування йонних взаємодій.) Тоді $\alpha_k(j) = \frac{4\pi}{k^2} e_2$, $\mathrm{d}\gamma_N = \mathrm{d}^{3N_2} r / V^{N_2}$, і формула (8) набирає вигляду

$$\langle \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}} \rangle_2 = \left(\frac{4\pi}{k^2}\right)^2 e_2^2 \left[N_2 + \frac{1}{Q_2}\int \frac{\mathrm{d}^{3N_2} r}{V^{N_2}} \sum_{j \neq l} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)} \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_2^2 \sum_{j \neq l} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)}\right)\right], \tag{9}$$

де

$$Q_2 = \int \frac{\mathrm{d}^{3N_2} r}{V^{N_2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_2^2 \sum_{j \neq l} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)}\right),$$

а u_k визначається формулою (5).

Легко переконатись, що другий доданок у квадратних дужках виразу (9) можна записати так:

$$-\frac{2}{e_2^2}\frac{1}{Q_2}\frac{\delta}{\delta u_k^2}Q_2. \tag{10}$$

де $\frac{\delta Q_2}{\delta u_k^2}$ — функціональна похідна за u_k^2. Обчислення конфіґураційного інтеґрала Q_2 аналогічне до описаного в попередньому розділі розрахунку Q_1. Зокрема, у наближенні хаотичних фаз отримуємо

$$Q_2 = \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(N_2e_2^2u_k^2 - \ln\left[1+N_2e_2^2u_k^2\right]\right)\right\}.$$

Із цих формул знаходимо, що

$$\langle\Phi_{\mathbf{k}}\Phi_{-\mathbf{k}}\rangle_2 = \frac{N_2u_k^4e_2^2(\theta V)^2}{1+N_2e_2^2u_k^2}.$$

Уведемо позначення

$$\varkappa_1^2 = \frac{4\pi N_1e_1^2}{\theta V}, \varkappa_2^2 = \frac{4\pi N_2e_2^2}{\theta V}. \tag{11}$$

$\varkappa_1^{-1}$ і $\varkappa_2^{-1}$ є радіусами екранування взаємодій йонів із зарядами e_1 і e_2.

Тоді середнє значення другого доданка в (7) матиме вигляд

$$I_1 = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varkappa_2^2}{\mathbf{k}^2+\varkappa_2^2}\left(\frac{\varkappa_1^2}{\mathbf{k}^2+\varkappa_1^2}\right)^2.$$

Обчисливши суму за $\mathbf{k}$, знайдемо

$$I_1 = \frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_2^2\varkappa_1^3}{(\varkappa_1+\varkappa_2)^2}. \tag{12}$$

Визначимо середнє двох останніх доданків у формулі (7)

$$I_2 = \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x\left(-1+\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kx}}\frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1+N_1e_1^2u_k^2}\right)\right\rangle_2.$$

Узявши до уваги означення $\Phi_{\mathbf{k}}$ і формули (11), матимемо:

$$I_2 = -N_1 + \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x\frac{4\pi e_1e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kx}}\sum_{j=1}^{N_2}\frac{e^{i\mathbf{kr}_j}}{k^2+\varkappa_1^2}\right\rangle_2.$$

Оскільки $\frac{1}{V}\int \mathrm{d}^3x\, e^{i\mathbf{kx}} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}}$, ($\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ — символ Кронекера), то

$$I_2 = -N_1 + N_1N_2\frac{4\pi e_1e_2}{\theta V\varkappa_1^2} = -2N_1 + \frac{N_1e_1+N_2e_2}{e_1}.$$

Другий доданок можна не враховувати. Він дорівнює нулеві для електронейтральної системи або компенсується введенням зовнішнього поля, якщо заряди йонів мають однаковий знак. Отже,

$$I_2 = -2N_1. \tag{13}$$

Обчислімо середнє від "експонентного" доданка в (7), тобто

$$I_3 = \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x\exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kx}}\frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1+\varkappa_1^2/k^2}\right)\right\rangle_2.$$

Ураховуючи означення $\Phi_{\mathbf{k}}$, для йонної пористої матриці матимемо

$$I_3 = \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x\exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\sum_j e^{i\mathbf{kr}_j}\right)\right\rangle_2,$$

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{kx}}\frac{4\pi e_1}{k^2+\varkappa_1^2}. \tag{14}$$

Для обчислення середнього потрібно розрахувати інтеґрал

$$J = \int\frac{\mathrm{d}^{3N_2}r}{V^{N_2}} \times\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{j\neq l}\frac{e^2}{r_{jl}} - \frac{e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\sum_j e^{i\mathbf{kr}_j}\right\}. \tag{15}$$

A. Наближення хаотичних фаз

Повторивши обчислення, аналогічні до наведених у розділі II (співвідношення (2)–(4)), отримаємо

$$J = \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(N_2e_2^2u_k^2 - \ln\left[1+N_2e_2u_k^2\right]\right) + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{N_2e_2^2\theta^2V^2}{1+N_2e_2^2u_k^2}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\gamma_{-\mathbf{k}}(\mathbf{x})\right\}.$$

Застосувавши формулу (10), можна переконатись, що в цьому наближенні

$$I_3^{(\text{х.ф})} = N_1\exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varkappa_2^2k^2}{k^2+\varkappa_2^2}\frac{\varkappa_1^2}{(k^2+\varkappa_1^2)^2}\frac{1}{N_1}\right\}. \tag{16}$$

Оскільки $N_1\to\infty$, то бачимо, що

$$I_3^{(\text{х.ф})} = N_1 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varkappa_2^2\varkappa_1^2k^2}{(k^2+\varkappa_2^2)(k^2+\varkappa_1^2)^2}.$$

Обчисливши суму за $\mathbf{k}$, одержуємо

$$I_3^{(\text{х.ф})} = N_1 + \frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_2^2\varkappa_1^3}{(\varkappa_1+\varkappa_2)^2}\left(1+2\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\right).$$

Уведемо позначення

$$q^2 = \frac{\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} = \frac{N_2e_2^2}{N_1e_1^2}. \tag{17}$$

Тоді формула набирає вигляду

$$I_3^{(\text{в.к.})} = N_1 + \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^2}(1+2q). \tag{18}$$

B. Врахування віріяльного коефіцієнта

Якщо при обчисленні (15) врахувати ще перший віріяльний коефіцієнт (спричинений дією N_1 зарядів на частинки пористого середовища), то знаходимо, що

$$I_3^{(\text{в.к})} = \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x \exp\left\{\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left[\exp\left(-\frac{e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}\frac{\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{1+N_2e_2^2u_k^2}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.-1+\frac{e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}\frac{\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{1+N_2e_2^2u_k^2}\right]-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{N_2e_2^2/\theta^2V^2}{(1+N_2e_2^2u_k^2)^2}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\gamma_{-\mathbf{k}}(\mathbf{x})\right\}. \tag{19}$$

Звернімо увагу на те, що вираз у фігурних дужках цього співвідношення збігається з формулою (6), якщо в ній замінити N_1 на N_2, e_1 на e_2, а $\Phi_{\mathbf{k}}$ на $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$.

Оскільки, як видно з (14), $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ пропорційна до $e^{i\mathbf{kx}}$, то в інтеґралі за $\mathbf{r}$ можна замінити змінні $\mathbf{r}\to\mathbf{r}-\mathbf{x}$. Отже, в підінтеґральному виразі зникає залежність від $\mathbf{x}$, і інтеґрал за $\mathbf{x}$ дорівнює об'єму системи V. Тоді з (14), (19) отримаємо

$$I_3^{(\text{в.к})} = N_1\exp\left[-\frac{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}{2N_1}\sum_{\mathbf{k}}\frac{k^4}{(k^2+\varkappa_1^2)^2(k^2+\varkappa_2^2)^2}\right]\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(\exp\left[-\frac{4\pi e_2e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}}\frac{k^2}{(k^2+\varkappa_1^2)(k^2+\varkappa_2^2)}\right]-1\right),$$

де $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ означені формулою(11). Тут враховано, що

$$\frac{1}{V}\int \mathrm{d}^3r\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}}\frac{\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{1+N_2e_2^2u_k^2}=0.$$

Оскільки $N_1\to\infty$, то бачимо, що

$$I_3^{(\text{в.к})} = N_1\exp\left[\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right)\right]\left(1-\frac{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}{2N_1}\sum_{\mathbf{k}}\frac{k^4}{(k^2+\varkappa_1^2)^2(k^2+\varkappa_2^2)^2}\right)$$
$$= N_1\exp\left[\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right)\right]-\frac{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{k^4}{(k^2+\varkappa_1^2)^2(k^2+\varkappa_2^2)^2}\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right), \tag{20}$$

де

$$G(\mathbf{r})=\frac{4\pi e_1e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}}\frac{k^2}{(k^2+\varkappa_1^2)(k^2+\varkappa_2^2)}. \tag{21}$$

Обчисливши в (20) суму за $\mathbf{k}$, матимемо

$$I_3^{(\text{в.к})} = N_1\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right)-\frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_1\varkappa_2^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right). \tag{22}$$

Скориставшись позначенням (17), одержимо

$$I_3 = N_1+\frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_1^3q^2}{(1+q)^2}(1+2q)+N_1F$$
$$-\frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_1^3q^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)F, \tag{23}$$

$$F=\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right). \tag{24}$$

Підсумовуючи викладене вище, знаходимо, що середнє значення $\ln Q_1$ дорівнює сумі першого доданка у формулі (7) та виразів I_1, I_2, I_3 (формули (12), (13), (23)). Таким чином,

$$\langle\ln Q_1\rangle_2=\frac{V}{12\pi}\varkappa_1^3+\frac{V}{8\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{1+q}-N_1+N_1F$$
$$-\frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)F, \tag{25}$$

де F визначається формулою (24).

Звернімо увагу, що перші два доданки формули (25) збігаються з результатом, одержаним у наближенні хаотичних фаз [7]. Решта доданків зумовлена врахуванням при обчисленні (1) перших віріяльних коефі-

цієнтів. Ці доданки можна дещо спростити. Для цього розгляньмо $G(\mathbf{r})$. Обчисливши в (21) суму за $\mathbf{k}$, знайдемо

$$G(\mathbf{r}) = \frac{e_1 e_2}{\theta} \frac{1}{\varkappa_1^2 - \varkappa_2^2} \frac{1}{\mathbf{r}} \left(\varkappa_1^2 e^{-\varkappa_1 \mathbf{r}} - \varkappa_2^2 e^{-\varkappa_2 \mathbf{r}}\right). \qquad (26)$$

$\theta G(\mathbf{r})$ має зміст енерґії екранованої взаємодії йона флюїду з йоном пористої матриці.

Замінимо в (24) змінні $\mathbf{r} \to \mathbf{z}/\varkappa_2$. Переконаємось, що після цього

$$F = \exp\left[\frac{1}{\gamma_2}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}z z^2 \left(e^{-G(z)} - 1\right)\right], \qquad (27)$$

$$G(z) = (\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \frac{q^{1/2}}{1-q^2} \frac{1}{z}\left(e^{-\frac{z}{q}} - q^2 e^{-z}\right), \qquad (28)$$

тут $\gamma_1 = \varkappa_1 \frac{e_1^2}{\theta} = \varkappa_1 d_1$, $\gamma_2 = \varkappa_2 \frac{e_2^2}{\theta} = \varkappa_2 d_2$ — параметри неідеальности йонних підсистем ($d_1 = \frac{e_1^2}{\theta}$, $d_2 = \frac{e_2^2}{\theta}$ — радіуси Б'єрума).

IV. ВІЛЬНА ЕНЕРҐІЯ

Ураховуючи співвідношення (1) та (25), отримуємо формулу для вільної енерґії системи точкових йонів у йонній пористій матриці. Зважаючи на те, що $V\varkappa_1^3/4\pi\gamma_1 = N_1$, можемо записати ΔF так:

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_1^3 + \frac{\theta V}{4\pi}\varkappa_1^3\left[\frac{1}{\gamma_1} - \frac{q^2}{2(1+q)}\right] - \frac{\theta V \varkappa_1^3}{4\pi}\left[\frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{4}\frac{q^2}{(1+q)^3}\left(1+3q+q^2\right)\right] F. \qquad (29)$$

Цей вираз можна записати інакше. Уведемо позначення $\varkappa_0^2 = \frac{4\pi}{\theta V}(N_1 e_1^2 + N_2 e_2^2)$ ($\varkappa_0^{-1}$ є радіусом екранування взаємодії всіх йонів системи). Тоді $\varkappa_1^3 = \varkappa_0^3/(1+q^2)^{3/2}$. Отримуємо:

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_0^3(\psi_1 + \psi_2),$$

де

$$\psi_1 = \frac{1}{(1+q^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3}{\gamma_1} + \frac{3}{4}\frac{q^2}{(1+q)}\right),$$

$$\psi_2 = \frac{3}{(1+q^2)^{3/2}}\left(\frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{4}\frac{q^2}{(1+q)^3}\left(1+3q+q^2\right)\right)F.$$

Функція F означена формулою (27). Подамо її у вигляді

$$F = \exp\left\{\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3 r\left(e^{-G(\mathbf{r})} - 1\right)\right\} \equiv e^{\Phi},$$

де $G(\mathbf{r})$ означена формулою (26). Легко бачити, що

$$\Phi = \frac{1}{\gamma_2}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}z\, z^2 \times\left\{\exp\left[\frac{\gamma_2}{q^2}\frac{1}{1-q^2}\frac{1}{z}\left(e^{-\frac{z}{q}} - q^2 e^{-z}\right)\right] - 1\right\}. \qquad (30)$$

Тут ураховано, що $\gamma_2/\gamma_1 = q^5$.

Параметр q характеризує ступінь пористости системи. При малих значеннях q одержимо, що $\Phi \to 0$. Тому функцію F можна розвинути в ряд. Зберігаючи лише перші члени розкладу, отримаємо замість (25) формулу

$$\langle \ln Q_1\rangle_2 = \frac{V}{12\pi}\varkappa_1^3 + \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^3}\left(1+q+q^2\right) + N_1\Phi - \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^3}\left(1+3q+q^2\right)\Phi.$$

Відповідно до цього

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_0^3(\Psi_1 + \Psi_2), \qquad (31)$$

де

$$\Psi_1 = \frac{1}{(1+q^2)^{3/2}}\left(1 + \frac{3}{4}\frac{q^2}{(1+q)^3}\left[1+q+q^2\right]\right);$$

$$\Psi_2 = \frac{3}{(1+q^2)^{3/2}}\left[\frac{1}{\gamma_1} - \frac{q^2}{4}\,\frac{1+3q+q^2}{(1+q)^3}\right]\Phi,$$

а функція Φ визначається формулою (30). Вираз $\Delta F_D = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_0^3$ є відомою дебаївською поправкою на взаємодію до вільної енерґії двосортної йонної системи частинок. Унаслідок "заморожености" частини йонів цей вираз набирає вигляду (31). Як бачимо, Ψ_1 не залежить від температури й об'єму системи. Це означає, що при нехтуванні Ψ_2 врахування пористости приводить лише до кількісних змін термодинамічних характеристик. Ψ_2 залежить від температури й об'єму, що спричиняє якісні зміни цих характеристик.

[1] Дж. Займан, *Модели беспорядка* (Мир, Москва, 1982).

[2] M. Mezard, G. Parisi, M. A. Virasoro, *Spin Class Theory and Beyond* (World Scientific, Singapore, 1987).

[3] B. Hribar, O. Pizio. A. Trokhymchuk, V. Vlachy, J. Chem. Phys. **109**, 2480 (1998).

[4] M. F. Holovko, Z. V. Polishchuk, Condens. Matter Phys. **2**, 262 (1999).

[5] М. Ф. Головко, Є. М. Сов'як , Журн. фіз. досл. **4**, 391 (2000).

[6] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головко, *Статистическая*

теория классических равновесных систем (Наукова думка, Киев, 1980).
[7] Ю. Л. Блажиєвський, Наук. Вісн. Ужгород. ун-ту, сер. фіз. Вип. 14, 105 (2003).
[8] М. Ф. Головко, Ю. Л. Блажиєвський, препринт ICMP–06–03U (Львів, 2006).

FREE ENERGY OF AN ION SYSTEM IN ION POROUS MEDIUM

M. F. Holovko, Yu. L. Blazhyevskyi
Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–79011, Ukraine

Free energy for a system of point ions in porous ion matrix is calculated. The calculations are made in the random phase approximation. The contributions from the first virial coefficients are also taken into account. The 'quenchedness' of porous ion medium is shown to provide for quantitative and qualitative changes of the thermodynamic characteristics. In particular, due to the 'quenching', the free energy of the system decreases in comparison with that of the two-sort system with ions of different valency.