Мирослав Федорович Головко
Юрій Лаврентійович Блажиєвський

Статистичний опис іонної системи в іонному пористому середовищі

Роботу отримано 17 січня 2006 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії розчинів

Виготовлено при ІФКС НАН України

Національна академія наук України

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ICMP–06–03U

М.Ф. Головко, Ю.Л. Блажиєвський

СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС ІОННОЇ СИСТЕМИ В ІОННОМУ ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

ЛЬВІВ

УДК: 532, 532.772

PACS: 51.30, 78.55.Mb

Статистичний опис іонної системи в іонному пористому середовищі

М.Ф. Головко, Ю.Л.Блажиєвський

Анотація. Обчислено вільну енергію системи точкових іонів у пористій іонній матриці. Розрахунки виконано в наближенні хаотичних фаз і враховані також внески від перших віріальних коефіцієнтів. Показано, що "замороженість" іонів пористого середовища приводить до кількісних і якісних змін термодинамічних характеристик. Зокрема, внаслідок "замороження" іонів пористої матриці вільна енергія системи зменшується порівняно з вільною енергією двосортної системи іонів різної валентності.

Statistical description of an ion system in ion porous media

M.F. Holovko, Yu. L. Blazhyevskyi

Abstract. 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.

Подається в Журнал фізичних досліджень
Submitted to Журнал фізичних досліджень

1. 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 енергії системи частинок можна означити формулою [1]

$$\Delta F = -\theta \langle \ln Q_1 \rangle_2, \tag{1.1}$$

де $\theta-$статистична температура, Q_1- конфігураційний інтеграл системи частинок у зовнішньому полі, що створюється порами, символ $\langle \cdots \rangle_2$ означає усереднення за гіббсівським розподілом частинок пористої підсистеми. Як відомо, знаючи вільну енергію системи, окрім термодинамічних характеристик, функціональним диференціюванням можна знайти також функції розподілу [2]. Звичайно для розрахунку (1.1) використовують метод реплік [3]. Зокрема в [4, 5] на основі цього методу проаналізовано вплив пористості на потенціали ефективної взаємодії точкових частинок. Аналогічні проблеми для просторово-неоднорідних систем розглянуто в [6].

У цій праці ми розглянемо систему заряджених частинок. Для обчислення ΔF ми використаємо метод континуального інтегрування (своєрідний варіант відомого методу колективних змінних [2]).

2. Загальні співвідношення

Розглянемо модельну систему з N_1 точкових іонів із зарядом e_1 в пористій матриці з N_2 частинок. Потенціальна енергія такої системи іонів має вигляд

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

де $\mathbf{x}_j-$координати іона, $\Phi(\mathbf{x}_j)-$потенціал поля частинок пористого середовища в точці $\mathbf{x}_j$. Якщо використати представлення Фур'є, то формула для U набуває вигляду

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi e_1^2}{V k^2} \left(X_{\mathbf{k}} X_{-\mathbf{k}} - N_1 \right) + \sum_{\mathbf{k}} \frac{e_1}{V} \Phi_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}}, \tag{2.1}$$

тут $V-$ повний об'єм системи N_1 іонів і N_2 частинок пористого середовища, $X_{\mathbf{k}} = \sum\limits_{1\leq j\leq N_1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_j}$, а $e_1\Phi_{\mathbf{k}}-$ коефіцієнти фур'є енергії взаємодії іона з усіма частинками пор.

Конфігураційний інтеграл Q_1 системи означають формулою:

$$Q_1 = \int \frac{\mathrm{d}^{3N_1}x}{V^{N_1}} e^{-U/\theta}.$$

Беручи до уваги (2.1), запишемо

$$Q_1 = \qquad (2.2)$$
$$= \int \frac{\mathrm{d}^{3N_1}x}{V^{N_1}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi e_1^2}{\theta V k^2}\left(X_{\mathbf{k}}X_{-\mathbf{k}} - N_1\right) - \sum_{\mathbf{k}} \frac{e_1}{\theta V}\Phi_{\mathbf{k}}X_{\mathbf{k}}\right\}.$$

Розрахунок Q_1 методом континуального інтегрування базується на застосуванні гаусівського перетворення

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{n} a_s^2\right) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \prod_s \mathrm{d}x_s \exp\sum_{s=1}^{n}\left(-\frac{1}{2}x_s^2 + i a_s x_s\right).$$

Ввівши позначення

$$u_k^2 = \frac{4\pi}{\theta V k^2}, \qquad (2.3)$$

бачимо, що в (2.2) експоненту з квадратичними за $X_{\mathbf{k}}$ показником можна представити у вигляді

$$e^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{\mathbf{k}} u_k^2 e_1^2 X_{\mathbf{k}}X_{-\mathbf{k}}} =$$
$$= \mathrm{const} \int \prod_{\mathbf{k}} \mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}} e^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}} \exp\sum_{\mathbf{k}} i u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}}. \qquad (2.4)$$

Нормуючу постійну в (2.4) визначають з умови

$$\mathrm{const} \int \prod_{\mathbf{k}} \mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}} e^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}} = 1.$$

Використавши ці співвідношення, неважко переконатись, що конфігураційний інтеграл системи точкових іонів у зовнішньому полі можна описати формулою:

$$Q_1 = e^{\frac{1}{2}\sum\limits_{\mathbf{k}} N_1 u_k^2 e_1^2} \mathrm{const} \int \left(\prod_{\mathbf{k}} \mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}}\right) \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\sum\limits_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}} \times$$
$$\times \left[\int \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{V} \exp\left\{\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \left(i u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} - \frac{e_1}{\theta V}\Phi_{\mathbf{k}}\right)\right\}\right]^{N_1}.$$

Виконавши заміну $\rho_{\mathbf{k}} \to \rho_{\mathbf{k}} - i\Phi_{\mathbf{k}}/\theta V u_k$, будемо мати

$$Q_1 = \exp\left(\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} N_1 u_k^2 e_1^2\right) \mathrm{const} \times \qquad (2.5)$$
$$\int \left(\prod_{\mathbf{k}} \mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \left(\rho_{\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{\mathbf{k}}}{\theta V u_k}\right)\left(\rho_{-\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{-\mathbf{k}}}{\theta V u_k}\right)\right\}\left[\widetilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}})\right]^{N_1}$$

$$\widetilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}}) = \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{V} \exp\left\{i\sum_{\mathbf{k}} u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}\right\}. \qquad (2.6)$$

Очевидно, що $\widetilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}})$ є конфігураційним інтегралом однієї частинки в довільному зовнішньому полі $\rho_{\mathbf{k}}$. Як бачимо, розрахунок Q_1 зводиться до усереднення степеня цього інтеграла з гаусівською функцією розподілу

$$W(\rho_{\mathbf{k}}) = \mathrm{const}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \left(\rho_{\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{\mathbf{k}}}{\theta V u_k}\right)\left(\rho_{-\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{-\mathbf{k}}}{\theta V u_k}\right)\right\}. \qquad (2.7)$$

3. Обчислення Q_1

Інтеграл (2.6) є залежним від довільної функції $\rho_{\mathbf{k}}$. Тому розрахунок його можна провести, розкладаючи підінтегральну експоненту в ряд. Використаємо метод кумулянтних розвинень [7]. Обмежившись наближенням другого кумулянта (це еквівалентно наближенню хаотичних фаз), знаходимо

$$\widetilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}}) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_1^2 \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\right\}. \qquad (3.1)$$

Підставимо (3.1) в (2.5). Тоді

$$Q_1 = \exp\left(\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} N_1 u_k^2 e_1^2\right) \times$$
$$\times \int (\prod_{\mathbf{k}} \mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}}) W(\rho_{\mathbf{k}}) \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} N_1 u_k^2 e_1^2 \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\right\}.$$

Беручи до уваги (2.7), бачимо, що інтеграл за $\rho_{\mathbf{k}}$ є гаусівським. Після його обчислення знайдемо

$$\begin{aligned} \ln Q_1 &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \left\{N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln\left[1 + N_1 e_1^2 u_k^2\right]\right\} + \\ &+ \frac{1}{2}\sum \mathrm{\kappa} \frac{N_1 e_1^2/\theta^2 V^2}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2} \Phi_k \Phi_{-k}. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Формула (3.2) отримана в наближенні хаотичних фаз. Якщо врахувати внески в $\widetilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}})$ вищих комулянтів, то отримаємо для Q_1 віріальний розклад. Враховуючи внесок лише від першого віріального коефіцієнта, зумовленного взаємодією з полем пор, (3.2) потрібно доповнити доданком

$$\begin{aligned} &\frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x \left[\exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right) - 1 + \right. \\ &\left. + \frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right] - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{N_1 e_1^2/\theta^2 V^2}{(1 + N_1^2 e_1^2 u_k^2)^2} \Phi_{\mathbf{k}}\Phi_{-\mathbf{k}}. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Квадратичні за $\Phi_{\mathbf{k}}$ доданки з (3.2) і (3.3) можна об'єднати. Тоді знайдемо:

$$\begin{aligned} \ln Q_1 &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \left\{N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln[1 + N_1 e_1^2 u_k^2]\right\} + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \frac{\left(N_1 e_1^2/\theta^2 V^2\right) N_1 e_1^2 u_k^2}{(1 + N_1^2 e_1^2 u_k^2)^2} \Phi_{\mathbf{k}}\Phi_{-\mathbf{k}} + \\ &+ \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x \left[\exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right) - \right. \\ &- \left. 1 + \frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}} \frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2}\right]. \end{aligned} \tag{3.4}$$

4. Усереднення $\ln Q_1$

Згідно з (1.1) $\ln Q_1$ потрібно усереднити за гіббсівським розподілом частинок пористого середовища. Запишемо $\Phi_{\mathbf{k}}$ 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 потенціалу взаємодії іона з j–тою частинкою пористого середовища, $\mathbf{r}_j$–координати частинок пор. Для усереднення квадратичного за $\Phi_{\mathbf{k}}$ доданка потрібно розрахувати вираз

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_{\mathbf{k}}\Phi_{-\mathbf{k}}\rangle_2 = \\ &\frac{1}{Q_2}\int \mathrm{d}\gamma_N \left[\sum_j \alpha_k(j)\alpha_{-k}(j) + \sum_{j \neq l} \alpha_k(j)\alpha_{-k}(l) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)}\right] e^{-u(\gamma)/\theta}. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Тут Q_2 і u – конфігураційний інтеграл та енергія взаємодії частинок пористого середовища, $\mathrm{d}\gamma_{\mathrm{N}}$–елемент об'єму конфігураційного простору частинок пор.

Відзначимо, що виведення формули (4.1) не залежить від конкретної структури N_2 частинок пористої матриці. Надалі розглянемо випадок, коли пориста матриця містить N_2 іонів заряду e_2. (Подібна модель використана в [4, 5] для дослідження ефектів екранування іонних 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 (4.1) набуває вигляду

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_{\mathbf{k}}\Phi_{-\mathbf{k}}\rangle = \left(\frac{4\pi}{k^2}\right)^2 e_2^2 \left[N_2 + \right. \\ &\left. + \frac{1}{Q_2}\int \frac{\mathrm{d}^{3N_2} r}{V^{N_2}} \sum_{j \neq l} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)} \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_2^2 \sum_{j \neq l} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)}\right)\right], \end{aligned} \tag{4.2}$$

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 (2.3).

Легко переконатись, що другий доданок у квадратних дужках виразу (4.2) можна представити у вигляді

$$-\frac{2}{e_2^2}\frac{1}{Q_2}\frac{\delta}{\delta u_k^2}Q_2. \tag{4.3}$$

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

$$Q_2 = \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(N_2 e_2^2 u_k^2 - \ln\left[1 + N_2 e_2^2 u_k^2\right]\right)\right\}. \tag{4.4}$$

З цих формул знаходимо, що

$$\langle \Phi_{\mathbf{k}}\Phi_{-\mathbf{k}}\rangle_2 = \frac{N_2 u_k^4 e_2^2(\theta V)^2}{1 + N_2 e_2^2 u_k^2}. \tag{4.5}$$

Введемо позначення

$$\varkappa_1^2 = \frac{4\pi N_1 e_1^2}{\theta V}, \varkappa_2^2 = \frac{4\pi N_2 e_2^2}{\theta V}. \tag{4.6}$$

Тоді середнє значення другого доданка в (3.4) матиме вигляд

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

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

$$I_1 = \frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_2^2\varkappa_1^3}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)^2}. \tag{4.7}$$

Обчислимо середнє двох останніх доданків у формулі (3.4)

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

Беручи до уваги означення $\Phi_{\mathbf{k}}$ і формули (4.6), будемо мати:

$$I_2 = -N_1 + \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x\frac{4\pi e_1 e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}}\sum_{j=1}^{N_2}\frac{e^{i\mathbf{kr}_j}}{k^2 + \varkappa_1^2}\right\rangle_2.$$

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

$$I_2 = -N_1 + N_1 N_2\frac{4\pi e_1 e_2}{\theta V\varkappa_1^2} = -N_1 + N_2\frac{e_2}{e_1} = -N_1\left(1 - \frac{N_2 e_2}{N_1 e_1}\right). \tag{4.8}$$

Розглянемо електронейтральну систему, коли $N_1 e_1 + N_2 e_2 = 0$. Тоді

$$I_2 = -2N_1 \tag{4.9}$$

Обчислимо середнє від "експонентного"доданка в (3.4), тобто

$$I_3 = \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x \exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kx}}\frac{\Phi_{\mathbf{k}}}{1 + \varkappa_1^2/k^2}\right)\right\rangle_2. \tag{4.10}$$

Враховуючи означення $\Phi_{\mathbf{k}}$,для іонної пористої матриці матимемо

$$\begin{aligned} I_3 &= \left\langle \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x \exp\left(-\frac{e_1}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\sum_j e^{i\mathbf{kr}_j}\right)\right\rangle_2, \\ \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) &= e^{i\mathbf{kx}}\frac{4\pi e_1}{k^2 + \varkappa_1^2}. \end{aligned} \tag{4.11}$$

Для обчислення середнього потрібно розрахувати інтеграл

$$J = \int \frac{\mathrm{d}^{3N_2}r}{V^{N_2}}\exp\left\{-\beta\sum_{j\neq l}\frac{e^2}{\mathbf{r}_{jl}} - \frac{e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\sum_j e^{i\mathbf{kr}_j}\right\}. \tag{4.12}$$

а).Наближення хаотичних фаз.

Повторивши обчислення, аналогічні до наведених в розділах 2,3 (співвідношення (2.1)-(3.2)), отримаємо

$$\begin{aligned} J &= \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(N_2 e_2^2 u_k^2 - \ln\left[1 + N_2 e_2 u_k^2\right]\right) + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{N_2 e_2^2\theta^2 V^2}{1 + N_2 e_2^2 u_k^2}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\gamma_{-\mathbf{k}}(\mathbf{x})\right\}. \end{aligned}$$

Можна переконатись, що в цьому наближенні

$$I_3^{(\text{х.ф})} = N_1 \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varkappa_2^2 k^2}{k^2 + \varkappa_2^2}\frac{\varkappa_1^2}{(k^2 + \varkappa_1^2)^2}\frac{1}{N_1}\right\}. \tag{4.13}$$

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

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

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

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

Ведемо позначення

$$q^2 = \frac{\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} = \frac{N_2 e_2^2}{N_1 e_1^2}. \tag{4.14}$$

Тоді формула набуває вигляду

$$I_3^{(\text{в.к.})} = N_1 + \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^2}(1+2q). \tag{4.15}$$

б) Врахування віріального коефіцієнта.

Якщо при обчисленні (4.12) врахувати ще перший віріальний коефіцієнт (спричинений дією N_1 зарядів на частинки пористого середовища), то знаходимо, що

$$\begin{aligned} I_3^{(\text{в.к})} &= \qquad\qquad (4.16)\\ &= \frac{N_1}{V}\int \mathrm{d}^3x \exp\left\{\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left[\exp\left(-\frac{e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}\frac{\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{1+N_2e_2^2u_k^2}\right)-\right.\right.\\ &\left.\left.-1+\frac{e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}\frac{\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{1+N_2e_2^2u_k^2}\right]-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{N_2e_2^2/\theta^2V^2}{(1+N_2e_2^2u_k^2)^2}\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\gamma_{-\mathbf{k}}(\mathbf{x})\right\}. \end{aligned}$$

Звернемо увагу на те, що вираз у фігурних дужках цього співвідношення збігається з формулою (3.3), 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 (4.11), $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ пропорційна до $e^{i\mathbf{kx}}$, то в інтегралі за $\mathbf{r}$ можна зробити заміну змінних $\mathbf{r}\to\mathbf{r}-\mathbf{x}$. Отже, в підінтегральному виразі зникає залежність від $\mathbf{x}$, і інтеграл за $\mathbf{x}$ дорівнює об'єму системи V. Тоді з (4.11), (4.16) отримаємо

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

де $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ означені формулою(4.6). 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

$$\begin{aligned} I_3^{(\text{в.к})} &= N_1\exp\left[\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right)\right]\times\\ &\times\left(1-\frac{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}{2N_1}\sum_{\mathbf{k}}\frac{k^4}{(k^2+\varkappa_1^2)^2(k^2+\varkappa_2^2)^2}\right)=\\ &= N_1\exp\left[\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\,(\exp -G(\mathbf{r})-1)\right]- \qquad (4.17)\\ &-\frac{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{k^4}{(k^2+\varkappa_1^2)^2(k^2+\varkappa_2^2)^2}\times\\ &\times\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right), \end{aligned}$$

де

$$G(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e_1e_2}{\theta V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}\frac{k^2}{(k^2+\varkappa_1^2)(k^2+\varkappa_2^2)}. \tag{4.18}$$

Обчисливши в (4.17) суму за $\mathbf{k}$, будемо мати

$$\begin{aligned} I_3^{(\text{в.к})} &= N_1\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right)- \qquad (4.19)\\ &-\frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_1\varkappa_2^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)\exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right). \end{aligned}$$

Скориставшись позначенням (4.14),одержимо

$$\begin{aligned} I_3 &= N_1+\frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_1^3q^2}{(1+q)^2}(1+2q)+N_1F-\\ &- \frac{V}{16\pi}\frac{\varkappa_1^3q^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)F, \qquad (4.20) \end{aligned}$$

$$F = \exp\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right). \tag{4.21}$$

Підсумовуючи викладене вище, знаходимо, що середнє значення $\ln Q_1$ дорівнює сумі першого доданка у формулі (3.4) та виразів I_1, I_2, I_3(формули (4.7),(4.9),(4.20)). Таким чином,

$$\begin{aligned}\langle \ln Q_1\rangle_2 &= \frac{V}{12\pi}\varkappa_1^3 + \frac{V}{8\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{1+q} - N_1 + N_1 F - \\ &- \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)F, \end{aligned} \tag{4.22}$$

де F визначається формулою (4.21)

Звернемо увагу, що перші два доданки формули (4.22) збігаються з результатом, отриманим у наближенні хаотичних фаз [8].Решта доданків зумовлена врахуванням при обчисленні (1.1) перших віріальних коефіцієнтів. Ці доданки можна дещо спростити. Для цього розглянемо $G(\mathbf{r})$. Обчисливши в (4.18) суму за $\mathbf{k}$, знайдемо

$$G(\mathbf{r}) = \frac{e_1 e_2}{\theta}\frac{1}{\varkappa_1^2-\varkappa_2^2}\frac{1}{\mathbf{r}}\left(\varkappa_1^2 e^{-\varkappa_1\mathbf{r}} - \varkappa_2^2 e^{-\varkappa_2\mathbf{r}}\right). \tag{4.23}$$

Зробимо в (4.21) заміну змінних $\mathbf{r}\to\mathbf{z}/\varkappa_2$. Переконаємось , що після цього

$$F = \exp\left[\frac{1}{\gamma_2}\int_0^\infty \mathrm{d}z z^2\left(e^{-G(z)}-1\right)\right], \tag{4.24}$$

$$G(z) = -(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}\frac{q^{1/2}}{1-q^2}\frac{1}{z}\left(e^{-\frac{z}{q}} - q^2 e^{-z}\right), \tag{4.25}$$

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 неідеальності іонних підсистем ($d_1 = \frac{e_1^2}{\theta}$, $d_2 = \frac{e_2^2}{\theta}$ – радіуси Б’єрума).

5. Вільна енергія

Враховуючи співвідношення (1.1)та (4.22), отримуємо формулу для вільної енергії системи точкових іонів у іонній пористій матиці. Зважаючи на те, що $V\varkappa_1^3/4\pi\gamma_1 = N_1$, можемо представити ΔF у вигляді

$$\begin{aligned}\Delta F &= -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_1^3 + \frac{\theta V}{4\pi}\varkappa_1^3\left[\frac{1}{\gamma_1} - \frac{q^2}{2(1+q)}\right] - \\ &- \frac{\theta V\varkappa_1^3}{4\pi}\left[\frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{4}\frac{q^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)\right]F. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Цей вираз можна записати інакше. Введемо 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 усіх іонів системи). Тоді $\varkappa_1^3 = \varkappa_0^3/(1+q^2)^{3/2}$. Отримуємо:

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_0^3(\psi_1+\psi_2), \tag{5.2}$$

де

$$\psi_1 = \frac{1}{(1+q^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3}{\gamma_1} + \frac{3}{4}\frac{q^2}{(1+q)}\right), \tag{5.3}$$

$$\psi_2 = \frac{3}{(1+q^2)^{3/2}}\left(\frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{4}\frac{q^2}{(1+q)^3}\left(1+3q+q^2\right)\right)F. \tag{5.4}$$

Функція F означена формулою (4.24). Подамо її у вигляді

$$F = \exp\left\{\frac{N_2}{V}\int \mathrm{d}^3 r\left(e^{-G(\mathbf{r})}-1\right)\right\}) \equiv e^{\Phi}, \tag{5.5}$$

а $G(\mathbf{r})$означена формулою (4.23). Легко бачити, що

$$\Phi = \frac{1}{\gamma_2}\int_0^\infty \mathrm{d}z\, z^2\left\{\exp\left[\frac{\gamma_2}{q^2}\,\frac{1}{1-q^2}\,\frac{1}{z}\left(e^{-\frac{z}{q}} - q^2 e^{-z}\right)\right] - 1\right\}. \tag{5.6}$$

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

Параметр q характеризує ступінь пористості системи. При малих значеннях q одержимо, що $\Phi\to 0$. Тому функцію F можна розвинути в ряд. Зберігаючи лише перші члени розкладу, отримаємо замість (4.22) формулу

$$\begin{aligned}\langle \ln Q_1\rangle_2 &= \frac{V}{12\pi}\varkappa_1^3 + \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^3}(1+q+q^2) + \\ &+ N_1\Phi - \frac{V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{(1+q)^3}(1+3q+q^2)\Phi. \end{aligned} \tag{5.7}$$

Відповідно до цього

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_0^3(\Psi_1+\Psi_2), \tag{5.8}$$

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 (5.5). Вираз $-\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_0^3$ є відомою дебаєвською поправкою на взаємодію до вільної енергії двосортної іонної системи частинок. Внаслідок "замороженості"частини іонів цей вираз набуває вигляду (5.8). Як бачимо, Ψ_1не залежить від температури і об'єму системи. Це означає, що при нехтувані Ψ_2 врахування пористості приводить лише до кількісних змін термодинамічних характеристик. Ψ_2 залежить від температури і об'єму, що спричиняє якісні зміни цих характеристик. Конкретні розрахунки наведено в наступній праці.

Література

1. Дж. Займан, *Модели беспорядка.* (Мир, Москва, 1982).
2. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головко, *Статистическая теория классических равновесных систем.* (Наукова думка, Київ, 1980).
3. M. Mezard, G. Parisi, M.A. Virasoro, *Spin Class Theory and Beyond.* (World Scientific, Singapore, 1987).
4. B. Hribar, O. Pizio. A. Trokhymchuk, V. Vlachy, J. Chem. Phys. **109**, 2480 (1998).
5. M.F. Holovko, Z.V. Polishchuk, Condens. Matter Phys. **2**, No 2(18), 262 (1999).
6. М.Ф. Головко, Є.М. Сов'як , журн. фіз. досл. **4,** №4,391 (2000).
7. А. Исихара, *Статистическая физика.* (Мир, Москва, 1973).
8. Ю.Л. Блажиєвський, Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. фіз. Вип. 14, 105 (2003).

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alrting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

CONTACT INFORMATION:
Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua http://www.icmp.lviv.ua