

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Мирослав Федорович Головка  
Юрій Лаврентійович Блажиєвський

СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС ІОННОЇ СИСТЕМИ В ІОННОМУ ПОРИСТОМУ  
СЕРЕДОВИЩІ

Роботу отримано 17 січня 2006 р.

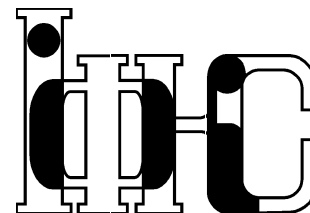
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії розчинів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-06-03U

М.Ф. Головка, 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 вірйальних 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

© Інститут фізики конденсованих систем 2006  
Institute for Condensed Matter Physics 2006

## 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  $\Delta F$  на взаємодію до вільної енергії системи частинок можна означити формулою [1]

$$\Delta F = -\theta \langle \ln Q_1 \rangle_2, \quad (1.1)$$

де  $\theta$ —статистична температура,  $Q_1$ — конфігураційний інтеграл системи частинок у зовнішньому полі, що створюється порами, символ  $\langle \dots \rangle_2$  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  $\Delta F$  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

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

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

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

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

Конфігураційний інтеграл  $Q_1$  системи означають формулою:

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

Беручи до уваги (2.1), запишемо

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

Розрахунок  $Q_1$  методом континуального інтегрування базується на застосуванні гаусівського перетворення

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

Ввівши позначення

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

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

$$\begin{aligned} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_1^2 X_{\mathbf{k}} X_{-\mathbf{k}}} &= \\ &= \text{const} \int \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} \exp \sum_{\mathbf{k}} i u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Нормуючу постійну в (2.4) визначають з умови

$$\text{const} \int \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} = 1.$$

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

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

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

$$Q_1 = \exp \left( \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} N_1 u_k^2 e_1^2 \right) \text{const} \times \quad (2.5)$$

$$\int \left( \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left( \rho_{\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{\mathbf{k}}}{\theta V u_k} \right) \left( \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{-\mathbf{k}}}{\theta V u_k} \right) \right\} [\tilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}})]^{N_1} \\ \tilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}}) = \int \frac{d\mathbf{x}}{V} \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k}} u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \right\}. \quad (2.6)$$

Очевидно, що  $\tilde{Q}(\rho_{\mathbf{k}})$  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

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

### 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

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

Підставимо (3.1) в (2.5). Тоді

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

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

$$\ln Q_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \{N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln[1 + N_1 e_1^2 u_k^2]\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{N_1 e_1^2 / \theta^2 V^2}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2} \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}}. \quad (3.2)$$

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

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

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

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

#### 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

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

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

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

Тут  $Q_2$  і  $u$  — конфігураційний інтеграл та енергія взаємодії частинок пористого середовища,  $d\gamma_N$ —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  $\alpha_k(j) = \frac{4\pi}{k^2} e_2$ ,  $d\gamma_N = d^{3N_2} r / V^{N_2}$ , і формула (4.1) набуває вигляду

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

де

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

а  $u_k$  визначається формулою (2.3).

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

$$-\frac{2}{e_2^2} \frac{1}{Q_2} \frac{\delta}{\delta u_k^2} Q_2. \quad (4.3)$$

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

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

З цих формул знаходимо, що

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

Введемо позначення

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

Тоді середнє значення другого доданка в (3.4) матиме вигляд

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

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

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

Обчислимо середнє двох останніх доданків у формулі (3.4)

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

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

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

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

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

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

$$I_2 = -2N_1 \quad (4.9)$$

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

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

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

$$I_3 = \left\langle \frac{N_1}{V} \int d^3x \exp \left( -\frac{e_1}{\theta V} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \right) \right\rangle_2, \quad (4.11)$$

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

Для обчислення середнього потрібно розрахувати інтеграл

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

а). Наближення хаотичних фаз.

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

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

Можна переконатись, що в цьому наближенні

$$I_3^{(\mathbf{x},\Phi)} = N_1 \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varkappa_2^2 k^2}{k^2 + \varkappa_2^2} \frac{\varkappa_1^2}{(k^2 + \varkappa_1^2)^2} \frac{1}{N_1} \right\}. \quad (4.13)$$

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

$$I_3^{(x,\Phi)} = N_1 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varkappa_2^2 \varkappa_1^2 k^2}{(k^2 + \varkappa_2^2)(k^2 + \varkappa_1^2)^2}.$$

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

$$I_3^{(x,\Phi)} = N_1 + \frac{V}{16\pi} \frac{\varkappa_2^2 \varkappa_1^3}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)^2} \left(1 + 2 \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\right).$$

Ведемо позначення

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

Тоді формула набуває вигляду

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

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

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

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  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$ , то в інтегралі за  $\mathbf{r}$  можна зробити заміну змінних  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{x}$ . 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

$$\begin{aligned} I_3^{(в.к.)} &= N_1 \exp \left[ -\frac{\varkappa_1^2 \varkappa_2^2}{2N_1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k^4}{(k^2 + \varkappa_1^2)^2 (k^2 + \varkappa_2^2)^2} \right] \times \\ &\times \exp \frac{N_2}{V} \int d^3r \left( \exp \left[ -\frac{4\pi e_2 e_1}{\theta V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{k^2}{(k^2 + \varkappa_1^2)(k^2 + \varkappa_2^2)} \right] - 1 \right), \end{aligned}$$

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

$$\frac{1}{V} \int d^3r \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{1 + N_2 e_2^2 u_k^2} = 0.$$

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

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

де

$$G(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e_1 e_2}{\theta V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{k^2}{(k^2 + \varkappa_1^2)(k^2 + \varkappa_2^2)}. \quad (4.18)$$

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

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

Скориставшись позначенням (4.14), одержимо

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

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

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,

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

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 віриальних коефіцієнтів. Ці доданки можна дещо спростити. Для цього розглянемо  $G(\mathbf{r})$ . Обчисливши в (4.18) суму за  $\mathbf{k}$ , знайдемо

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

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

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

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

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 матриці. Зважаючи на те, що  $V \varkappa_1^3 / 4\pi \gamma_1 = N_1$ , можемо представити  $\Delta F$  у вигляді

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

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:

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

де

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

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

Функція  $F$  означена формулою (4.24). Подано її у вигляді

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

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

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

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

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

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

Відповідно до цього

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

де

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

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

а функція  $\Phi$  визначається формулою (5.5). Вираз  $-\frac{\theta V}{12\pi} \kappa_0^3$  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,  $\Psi_1$  не залежить від температури і об'єму системи. Це означає, що при нехтуванні  $\Psi_2$  врахування пористості приводить лише до кількісних змін термодинамічних характеристик.  $\Psi_2$  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.П. Юхновский, М.Ф. Головки, *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. V. Hribar, O. Pizio. A. Trokhymchuk, V. Vlady, 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. Головки, Є.М. Сов'як, журн. фіз. досл. **4**, №4,391 (2000).
7. А. Исихара, *Статистическая физика*. (Мир, Москва, 1973).
8. Ю.Л. Блажиевський, *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 Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

---

### EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavrukh, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

### 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>

---