ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 3 (1997) с. 402–412

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 3 (1997) p. 402–412

НЕОДНОРІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛИНУ АТОМІВ У ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

О. В. Держко[†,††], В. М. Мигаль[††]
[†]*Інститут фізики конденсованих систем НАН України*
Україна, UA–290011 Львів, вул. Свєнціцького, 1
[††]*Львівський державний університет імені Івана Франка*
Україна, UA–290005 Львів, вул. Драгоманова, 12

(Отримано 14 січня 1997)

Запропоновано функціонал густини великого термодинамічного потенціялу для плину дворівневих атомів у зовнішньому електричному полі. Досліджено однорідні і неоднорідні властивості такого плину: побудована фазова діяграма газ–рідина, знайдено профілі густини для плоскої і сферичної міжфазних поверхонь, обчислено коефіцієнт поверхневого натягу і нуклеаційний бар'єр. Вивчено вплив поля на ці характеристики.

Ключові слова: метод функціонала густини, фазова діяграма газ–рідина, профіль густини, поверхневий натяг, нулеаційний бар'єр.

PACS number(s): 64.70.Fx, 82.65.Dp, 62.60Nh, 64.60.Qb

I. ВСТУПНІ ЗАУВАЖЕННЯ

Метод функціонала густини як апарат дослідження неоднорідних властивостей макроскопічних систем виник у 60-х роках, а з середини 70-х років з появою відповідної обчислювальної техніки починається його широке застосування до аналізу конкретних класичних і квантових систем [1, 2]. У межах цього підходу вдається розв'язати редукційну задачу статистичної теорії речовини: отримати неоднорідні макроскопічні властивості з міжчастинкових взаємодій. Традиційні задачі теорії неоднорідних властивостей класичних плинів, як от визначення профілю густини міжфазної поверхні газ–рідина, коефіцієнта поверхневого натягу, кута змочування тощо були розглянуті для цілої низки модельних міжчастинкових потенціялів. Ця робота стосується аналізу неоднорідних властивостей атомного плину, поміщеного у зовнішнє однорідне електричне поле. У межах простої моделі дворівневих атомів ми спочатку на основі квантово–механічних і статистико–механічних розрахунків обґрунтуємо вибір вихідного функціонала густини великого термодинамічного потенціялу, а потім застосуємо стандартну схему методу функціонала густини до аналізу залежності від напруженості поля фазової діаграми газ–рідина, коефіцієнта поверхневого натягу, нуклеаційного бар'єру для фазового переходу газу в рідину.

II. ФУНКЦІОНАЛ ВЕЛИКОГО ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПОТЕНЦІЯЛУ

У цьому розділі ми розглянемо побудову функціонала великого термодинамічного потенціялу — вихідного пункту теорії неоднорідних властивостей у методі функціонала густини. Отримавши ефективні міжатомні взаємодії у системі дворівневих атомів у випадку наявности електричного поля, методом групових розвинень ми збудуємо віріяльне рівняння стану системи атомів у полі. Конструюючи далі інтерполяційне рівняння стану типу Ван–дер–Ваальса, яке дає змогу описати фазовий перехід газ–рідина, і отримуючи відповідну вільну енергію Гельмгольца, ми матимемо натяк на можливу форму великого термодинамічного потенціялу як функціонала густини для атомного плину у зовнішньому електричному полі. Такий дещо громіздкий підхід дає змогу, однак, простежити вплив атомних параметрів на неоднорідні властивості макроскопічної системи.

Почнемо з вивчення впливу наявності електричного поля на ефективні далекосяжні міжатомні взаємодії. Гамільтоніян електронної підсистеми N дворівневих атомів при великих міжатомних відстанях у дипольному наближенні у псевдоспіновому зображенні має вигляд [3, 4]

$$H=\frac{N}{2}(E_0+E_1)+(E_1-E_0)\sum_{i=1}^{N}s_i^z + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1(i\neq j)}^{N}C_{ij}^{xx}s_i^x s_j^x+\sum_{i=1}^{N}B_i^x s_i^x. \tag{2.1}$$

Тут E_0, E_1 — енергії основного і збудженого станів атома. Далі,

$$C_{ij}^{xx}\equiv 4\alpha_{ij}(E_1-E_0)=4\frac{\mid \mathbf{p}_i \mid\mid \mathbf{p}_j \mid}{R_{ij}^3}\Phi_{ij}, \tag{2.2}$$

$$B_i^x\equiv\gamma_i(E_1-E_0)=-2\mid \mathbf{p}_i\mid\mid \mathbf{E}\mid\chi_i, \tag{2.3}$$

а Φ_{ij} і χ_i відомі у теорії дипольних систем орієнтаційні функції

$$\Phi_{ij} = \sin\theta_{\mathbf{p}_i}\sin\theta_{\mathbf{p}_j}\cos(\phi_{\mathbf{p}_i}-\phi_{\mathbf{p}_j}) + \cos\theta_{\mathbf{p}_i}\cos\theta_{\mathbf{p}_j} - 3\left[\sin\theta_{\mathbf{p}_i}\sin\theta_{\mathbf{n}_{ij}}\cos(\phi_{\mathbf{p}_i}-\phi_{\mathbf{n}_{ij}}) + \cos\theta_{\mathbf{p}_i}\cos\theta_{\mathbf{n}_{ij}}\right]$$
$$\times\left[\sin\theta_{\mathbf{p}_j}\sin\theta_{\mathbf{n}_{ij}}\cos(\phi_{\mathbf{p}_j}-\phi_{\mathbf{n}_{ij}}) + \cos\theta_{\mathbf{p}_j}\cos\theta_{\mathbf{n}_{ij}}\right], \tag{2.4}$$

$$\chi_i = \sin\theta_{\mathbf{p}_i}\sin\theta_{\mathbf{E}}\cos(\phi_{\mathbf{p}_i}-\phi_{\mathbf{E}}) + \cos\theta_{\mathbf{p}_i}\cos\theta_{\mathbf{E}}, \tag{2.5}$$

$\theta_{\mathbf{p}_i}$, $\phi_{\mathbf{p}_i}$, $\theta_{\mathbf{n}_{ij}}$, $\phi_{\mathbf{n}_{ij}}$, $\theta_{\mathbf{E}}$, $\phi_{\mathbf{E}}$ — кути, що визначають орієнтацію дипольного моменту переходу i-го атома $\mathbf{p}_i$, одиничного вектора $\mathbf{n}_{ij} \equiv \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}}$ і електричного поля $\mathbf{E}$. Нарешті, оператори s_i^α задовольняють властивості операторів компонент спіну $\frac{1}{2}$. Перші два доданки у (2.1) описують систему невзаємодіючих атомів, третій — міжатомну диполь–дипольну взаємодію, а четвертий — взаємодію атомів з полем.

Для відшукання ефективних далекосяжних взаємодій слід обчислити власні значення гамільтоніяна електронної підсистеми (2.1). Зробимо це для $N=1$ і $N=2$ за допомогою квантово–механічної теорії збурень, вважаючи взаємодію з полем збуренням. Для $N=1$ знаходимо, що перша незникаюча поправка до енергії основного стану з'являється у другому порядку теорії збурень

$$E_0 - \frac{1}{4}\gamma_1^2(E_1-E_0) + \dots\ . \tag{2.6}$$

Для $N=2$, використовуючи розв'язки незбуреної задачі, наведені у [4], після дещо громіздких обчислень знаходимо, що енергія основного стану є

$$2E_0 - \left(\sqrt{1+\alpha_{12}^2}-1\right)(E_1-E_0) \tag{2.7}$$
$$-\left[\frac{\gamma_1^2+\gamma_2^2}{4}\frac{1+2\alpha_{12}^2}{\sqrt{1+\alpha_{12}^2}} - \gamma_1\gamma_2\alpha_{12}\right](E_1-E_0) + \dots\ .$$

Вважаючи надалі $\alpha_{12} \ll 1$ (у цьому разі ефективні далекосяжні міжатомні взаємодії, якщо нема поля, є Ван–дер–Ваальсові взаємодії), знаходимо

$$2E_0 - \left[\frac{\alpha_{12}^2}{2} + \frac{\gamma_1^2+\gamma_2^2}{4}\left(1+\frac{3}{2}\alpha_{12}^2\right)\right.$$
$$\left. - \gamma_1\gamma_2\alpha_{12}\right](E_1-E_0) + \dots\ . \tag{2.8}$$

Розглянемо далі обчислення термодинамічних характеристик системи методами статистичної механіки. У межах стандартних наближень велику статистичну суму плину атомів в електричному полі запишемо у вигляді

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}z^N\left[\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\exp\left(-\beta\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2M}\right)\right]^N \times \tag{2.9}$$
$$\int_{R_{ij}\geq 2\sigma} d\mathbf{R}_1\dots d\mathbf{R}_N < \exp\left(-\beta E(\mathbf{E},\mathbf{R}_1,\dots,\mathbf{R}_N)\right) > .$$

Тут ефективне короткосяжне міжатомне відштовхування враховано шляхом введення радіуса атома σ, і вважається, що воно не зазнає впливу електричного поля. Ефективні далекосяжні взаємодії у групі N атомів у випадку наявности поля, які визначаються власним значенням гамільтоніяна електронної підсистеми (2.1) $E(\mathbf{E},\mathbf{R}_1,\dots,\mathbf{R}_N)$, слід обчислювати так, як це зроблено вище для $N=1$ і $N=2$. Канонічна статистична сума містить також усереднення за орієнтаціями дипольних переходів атомів

$$<(\dots)> = \int d\Omega_{\mathbf{p}_1}\dots\int d\Omega_{\mathbf{p}_N}(\dots), \tag{2.10}$$
$$\int d\Omega_{\mathbf{p}_i}(\dots) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\phi_{\mathbf{p}_i}\int_0^{\pi}d\theta_{\mathbf{p}_i}\sin\theta_{\mathbf{p}_i}(\dots).$$

Застосовуючи метод групових розвинень [5], здобудемо таке розвинення за степенями активності для великого термодинамічного потенціялу

$$-\frac{\beta\Omega}{V} = \lim_{V\to\infty}\frac{\ln\Xi}{V}$$
$$= zb_1 + z^2b_2 + \dots\ . \tag{2.11}$$

Тут

$$b_1 = \frac{1}{\Lambda^3} < \exp(-\beta E(\mathbf{E})) >, \tag{2.12}$$

де введена довжина хвилі де Бройля атома $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi MkT}}$,

$$b_2 = \frac{1}{2\Lambda^6}\lim_{V\to\infty}\left[\int_{R_{12}\geq 2\sigma} d\mathbf{R}_{21} < \exp\left(-\beta E(\mathbf{E},\mathbf{R}_{12})\right) > - \int d\mathbf{R}_{21} < \exp\left(-2\beta E(\mathbf{E})\right) >\right]. \tag{2.13}$$

Орієнтаційне усереднення виконаємо, використовуючи кумулянтне розвинення

$$< \exp x >= \exp \left[< x > + \frac{1}{2} \left(< x^2 > - < x >^2 \right) + \ldots \right], \tag{2.14}$$

зберігаючи у результаті члени $O(\mathbf{E}^2)$. Вибираючи систему координат з віссю z уздовж поля, обчислимо такі суттєві орієнтаційні середні

$$< \chi_i^2 >= \frac{1}{3}, \qquad < \chi_1 \chi_2 \phi_{12} >= \frac{1}{9}(1 - 3\cos^2\theta_{\mathbf{n}_{12}}),$$
$$< \phi_{12}^2 >= \frac{2}{3}, \qquad < \chi_i^2 \phi_{12}^2 >= \frac{1}{45}(8 + 6\cos^2\theta_{\mathbf{n}_{12}}). \tag{2.15}$$

У результаті перший груповий інтеґрал

$$b_1 = \frac{\exp(-\beta E_0)}{\Lambda^3} \exp\left[\frac{\beta \mid \mathbf{p} \mid^2 \mid \mathbf{E} \mid^2}{3(E_1 - E_0)} + \ldots \right], \tag{2.16}$$

а другий груповий інтеґрал

$$b_2 = b_1^2 \left\{ 2\pi \int_{2\sigma}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dy \; \left[\exp \left(\beta (E_1 - E_0) \left\{ \frac{1}{3} \left[\frac{\mid \mathbf{p} \mid^2}{(E_1 - E_0) R_{12}^3} \right]^2 \right. \right. \right. \right.$$
$$+ \; \frac{2(4+3y^2)}{15} \left[\frac{\mid \mathbf{p} \mid^2}{(E_1 - E_0) R_{12}^3} \right]^2 \frac{\mid \mathbf{p} \mid^2 \mid \mathbf{E} \mid^2}{(E_1 - E_0)^2} - \frac{4(1-3y^2)}{9} \frac{\mid \mathbf{p} \mid^2}{(E_1 - E_0) R_{12}^3} \frac{\mid \mathbf{p} \mid^2 \mid \mathbf{E} \mid^2}{(E_1 - E_0)^2} \right\}$$
$$\left. + \; \beta^2 (E_1 - E_0)^2 \frac{2(3y^2 - 1)}{45} \left[\frac{\mid \mathbf{p} \mid^2}{(E_1 - E_0) R_{12}^3} \right]^2 \frac{\mid \mathbf{p} \mid^2 \mid \mathbf{E} \mid^2}{(E_1 - E_0)^2} \quad + \ldots) - 1] - \frac{16\pi\sigma^3}{3} \right\}. \tag{2.17}$$

Внутрішнє інтеґрування по y виконуємо знову за допомогою кумулянтного розкладу з точністю до $O(\mathbf{E}^2)$ і оскільки

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dy (4 + 3y^2) = 5, \qquad \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dy (1 - 3y^2) = 0, \tag{2.18}$$

знаходимо

$$b_2 = b_1^2 \left[2\pi \int_{2\sigma}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 \left(\exp\left\{ \frac{\beta(E_1 - E_0)}{3} \quad \left[1 + 2 \frac{\mid \mathbf{p} \mid^2 \mid \mathbf{E} \mid^2}{(E_1 - E_0)^2} \right] \left[\frac{\mid \mathbf{p} \mid^2}{(E_1 - E_0) R_{12}^3} \right]^2 \right\} \; -1 \right) - \frac{16\pi\sigma^3}{3} \right]. \tag{2.19}$$

Отримане групове розвинення для великого термодинамічного потенціялу приводить до віріяльного рівняння стану з точністю до другого віріяльного коефіцієнта

$$\beta p = \rho + \rho^2 B_2 + \ldots, \qquad B_2 = -\frac{b_2}{b_1^2} = 4v - B_2^{\mathrm{lr}}, \tag{2.20}$$

де $v = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$, а

$$B_2^{\mathrm{lr}} = 2\pi \int_{2\sigma}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 \left(\exp\left\{ \frac{\beta(E_1 - E_0)}{3} \quad \left[1 + 2 \frac{\mid \mathbf{p} \mid^2 \mid \mathbf{E} \mid^2}{(E_1 - E_0)^2} \right] \frac{\mid \mathbf{p} \mid^4}{(E_1 - E_0)^2} \frac{1}{R_{12}^6} \right\} - 1 \right). \tag{2.21}$$

Знайдене рівняння стану не дає змоги описати фазовий перехід газ–рідина. Виділимо внесок у тиск від короткосяжних взаємодій, підсумувавши його у всіх степенях густини у формі Карнагана–Старлінга, і внесок від далекосяжних взаємодій, узявши його у припущені їхньої малості; в результаті виводимо таке інтерполяційне рівняння стану

$$\beta p = \rho \frac{1 + v\rho + v^2\rho^2 - v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3} - \rho^2 \beta a \tag{2.22}$$

з

$$a = 2\pi \int_{2\sigma}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 \frac{E_1 - E_0}{3} \left[1 + 2\frac{|\,\mathbf{p}\,|^2 |\,\mathbf{E}\,|^2}{(E_1 - E_0)^2}\right] \frac{|\,\mathbf{p}\,|^4}{(E_1 - E_0)^2} \frac{1}{R_{12}^6} = \frac{\pi}{36} \left[1 + 2\frac{|\,\mathbf{p}\,|^2 |\,\mathbf{E}\,|^2}{(E_1 - E_0)^2}\right] \frac{|\,\mathbf{p}\,|^4}{(E_1 - E_0)\sigma^3}, \tag{2.23}$$

яке вже містить фазовий перехід газ–рідина. Відповідна вільна енергія Гельмгольца

$$\frac{\beta F}{N} = \ln(\Lambda^3 \rho) + \frac{-1 + 6v\rho - 4v^2\rho^2}{(1 - v\rho)^2} - \beta a \rho, \tag{2.24}$$

а великий термодинамічний потенціял

$$\frac{\beta \Omega}{V} = \rho \left[\ln(\Lambda^3 \rho) + \frac{-1 + 6v\rho - 4v^2\rho^2}{(1 - v\rho)^2}\right] - \beta a \rho^2 - \beta \mu \rho, \tag{2.25}$$

де $\rho = \rho(\beta, \mu)$ потрібно визначити з рівняння $\beta\mu = \frac{\beta F}{N} + \rho \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{\beta F}{N}\right)$.

Поширимо (2.25) на неоднорідний випадок, прийнявши

$$\begin{aligned}
\beta\Omega[\rho(\mathbf{R})] &= \int d\mathbf{R}_1 \rho(\mathbf{R}_1) \left\{\ln\left[\Lambda^3 \rho(\mathbf{R}_1)\right] + \frac{-1 + 6v\rho(\mathbf{R}_1) - 4v^2\rho^2(\mathbf{R}_1)}{\left[1 - v\rho(\mathbf{R}_1)\right]^2}\right\} \\
&\quad - \frac{1}{2}\beta \frac{E_1 - E_0}{3} \left[1 + 2\frac{|\,\mathbf{p}\,|^2 |\,\mathbf{E}\,|^2}{(E_1 - E_0)^2}\right] \frac{|\,\mathbf{p}\,|^4}{(E_1 - E_0)^2} \int_{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \ge 2\sigma} d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{\rho(\mathbf{R}_1)\rho(\mathbf{R}_2)}{|\,\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2\,|^6} - \beta\mu \int d\mathbf{R}_1 \rho(\mathbf{R}_1) \\
&= \int d\mathbf{R}_1 \rho(\mathbf{R}_1) \left\{\ln\left[\Lambda^3 \rho(\mathbf{R}_1)\right] + \frac{-1 + 6v\rho(\mathbf{R}_1) - 4v^2\rho^2(\mathbf{R}_1)}{\left[1 - v\rho(\mathbf{R}_1)\right]^2}\right\} \\
&\quad - \frac{6\beta\sigma^3 a}{\pi} \int_{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \ge 2\sigma} d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{\rho(\mathbf{R}_1)\rho(\mathbf{R}_2)}{|\,\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2\,|^6} - \beta\mu \int d\mathbf{R}_1 \rho(\mathbf{R}_1).
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Записаний функціонал густини великого термодинамічного потенціялу $\Omega[\rho(\mathbf{R})]$ (2.26) є вихідний пункт теорії неоднорідних властивостей у методі функціонала густини. Рівноважну густину визначають з умови

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{R})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{1}{\beta} \left\{\ln\left[\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})\right] + \frac{8v\rho(\mathbf{r}) - 9v^2\rho^2(\mathbf{r}) + 3v^3\rho^3(\mathbf{r})}{[1 - v\rho(\mathbf{r})]^3}\right\} \\
&\quad - \frac{12\sigma^3 a}{\pi} \int_{|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \ge 2\sigma} d\mathbf{R} \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\,\mathbf{R} - \mathbf{r}\,|^6} - \mu = 0,
\end{aligned} \tag{2.27}$$

а її підстановка у (2.26) дає значення великого термодинамічного потенціялу неоднорідної системи.

Зауважимо, що великий термодинамічний потенціял можна також записати у вигляді однократного інтеґрала. Справді, помноживши (2.27) на $\rho(\mathbf{r})$, проінтеґрувавши по $\mathbf{r}$, і вилучивши за допомогою отриманого співвідношення доданок з подвійним інтеґралом у (2.26), одержимо

$$\Omega = \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}) \left\{\ln[\Lambda^3 \rho(\mathbf{R})] + \frac{-2 + 6v\rho(\mathbf{R}) - 11v^2\rho^2(\mathbf{R}) + 5v^3\rho^3(\mathbf{R})}{[1 - v\rho(\mathbf{R})]^3}\right\} - \frac{\mu}{2} \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}); \tag{2.28}$$

тут $\rho(\mathbf{R})$ визначається рівнянням (2.27).

Уведемо притаманні даній задачі одиниці довжини σ, густини $\frac{1}{v}$, енергії $E_1 - E_0$, температури $\frac{E_1-E_0}{k}$, напруженості електричного поля $\frac{|\mathbf{p}|}{\sigma^3}$, коефіцієнта поверхневого натягу $\frac{E_1-E_0}{\sigma^2}$ тощо, а також безрозмірний параметр $\aleph \equiv \frac{|\mathbf{p}|^2}{\sigma^3(E_1-E_0)}$, який характеризує атом. Надалі використовуватимемо безрозмірні фізичні величини, виміряні у цих одиницях, для зображення результатів числових розрахунків.

III. ФАЗОВА ДІАГРАМА ГАЗ–РІДИНА

У цьому розділі розглянемо однорідні властивості плину в електричному полі, коли $\rho(\mathbf{r}) = \rho$ [6]. Тоді функціонал великого термодинамічного потенціялу має вигляд

$$\beta\Omega[\rho] = \rho V \left[\ln(\Lambda^3\rho) + \frac{-1 + 6v\rho - 4v^2\rho^2}{(1-v\rho)^2}\right] - \beta a\rho^2 V - \beta\mu\rho V, \tag{3.1}$$

а рівняння для густини

$$\ln(\Lambda^3\rho) + \frac{8v\rho - 9v^2\rho^2 + 3v^3\rho^3}{(1-v\rho)^3} - 2\beta a\rho - \beta\mu = 0; \tag{3.2}$$

знайдена з (3.2) густина ρ після підстановки у (3.1) перетворює цей вираз у значення великого термодинамічного потенціялу $\Omega(\beta, \mu, V)$. Якщо ж за допомогою (3.2) вилучити μ з (3.1), то останній вираз перетвориться у рівняння стану

$$-\frac{\beta\Omega(T,\rho,V)}{V} = \beta p = \rho\frac{1 + v\rho + v^2\rho^2 - v^3\rho^3}{(1-v\rho)^3} - \beta a\rho^2. \tag{3.3}$$

Рівняння (3.2) може мати два розв'язки, які дають те саме значення великого термодинамічного потенціялу (3.1). Справді, для заданої температури β зафіксуємо значення великого термодинамічного потенціялу $-\frac{\Omega}{V} = p$ і розв'яжемо рівняння (3.3) відносно ρ. При високих температурах воно має лише один розв'язок, який відповідає певному значенню хемічного потенціялу μ у рівнянні (3.2). При низьких температурах рівняння (3.3) має кілька розв'язків, кожному з яких відповідає певне значення хемічного потенціялу μ у рівнянні (3.2). Змінюючи значення великого термодинамічного потенціялу $-\frac{\Omega}{V} = p$, знайдемо з (3.3) такі дві густини ρ_l і ρ_v, $\rho_l > \rho_v$, які дають однакові значення μ, обчисленого згідно з (3.2). Величини β, p, ρ_l, ρ_v, μ дають змогу збудувати точки фазової діяграми, де співіснують дві фази плину — рідина і газ.

Дві фази можуть співіснувати при температурах нижчих від критичної. Критична точка визначається співвідношеннями (3.3), $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T = 0$. Тому рівняння для критичної густини

$$v^5\rho_c^5 - 5v^4\rho_c^4 + 4v^3\rho_c^3 + 20v^2\rho_c^2 + 5v\rho_c - 1 = 0; \tag{3.4}$$

тоді критична температура визначається з рівняння

$$\frac{1}{\beta_c} = \frac{a}{v}\frac{(1-v\rho_c)^5}{2(2 + 5v\rho_c - v^2\rho_c^2)}, \tag{3.5}$$

а критичний тиск —

$$p_c = \frac{1}{\beta_c}\rho_c\frac{1 + v\rho_c + v^2\rho_c^2 - v^3\rho_c^3}{(1-v\rho_c)^3} - a\rho_c^2. \tag{3.6}$$

Числовий розрахунок дає

$$\eta_c \approx 0.13044, \qquad \tau_c(\mathcal{E}) \approx 0.00196518\aleph^2(1 + 2\aleph^2\mathcal{E}^2), \qquad \pi_c(\mathcal{E}) \approx 0.00009202\aleph^2(1 + 2\aleph^2\mathcal{E}^2). \tag{3.7}$$

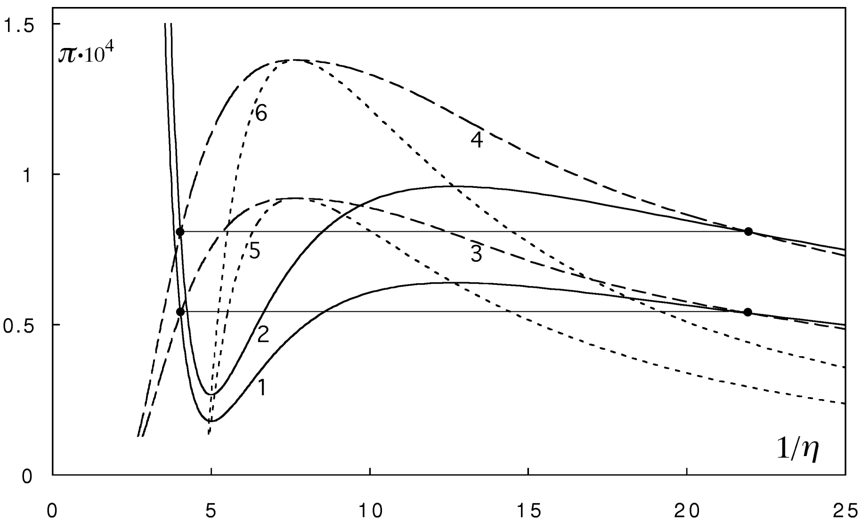

Рис. 1. Ізотерми $\pi = \pi\left(\frac{1}{\eta}\right)$ (3.3) при $\tau = 0.9\tau_c(0)$ (суцільні лінії), бінодалі (штрихові лінії) і спінодалі (пунктирні лінії), якщо нема поля (криві 1, 3, 5) та якщо наявне електричне поле $\mathcal{E} = 0.5$ (криві 2, 4, 6).

Точки фазової діяграми, що належать спінодалі, визначаються співвідношеннями (3.3) і $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0$; остання вимога має такий явний вигляд:

$$\frac{1 + 4v\rho + 4v^2\rho^2 - 4v^3\rho^3 + v^4\rho^4}{(1 - v\rho)^4} - 2\beta a\rho = 0. \tag{3.8}$$

На рис. 1 зображено ізотерми $\pi = \pi\left(\frac{1}{\eta}\right)$ (3.3) при $\tau = 0.9\tau_c(0)$, крива співіснування двох фаз — бінодаль і спінодаль для $\mathcal{E} = 0$ і $\mathcal{E} = 0.5$; тут і далі обчислення виконано для $\aleph = 1$. Наступні розділи присвячені аналізу макроскопічних властивостей при співіснуванні двох фаз плину, тобто у станах “під куполом” бінодалі.

IV. ПЛАНАРНА МІЖФАЗНА ПОВЕРХНЯ. КОЕФІЦІЄНТ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

Розглянемо неоднорідний плин при $T < T_c$ у вигляді двох фаз у рівновазі з плоскою міжфазною поверхнею при тиску $p(T)$ і хемічному потенціялі $\mu(T)$. Для зручності обчислень вважатимемо плин поміщеним у циліндричну посудину радіусом $\mathcal{R} \to \infty$ і висотою $\mathcal{L}$, спрямуємо вісь z системи координат уздовж осі циліндра, виберемо початок системи координат посередині висоти і шукатимемо залежний від висоти розв'язок $\rho(z)$ рівняння (2.27). Результат інтеґрування по $\mathbf{R}$ не залежить від x і y компонент вектора $\mathbf{r}$, а лише від його z компоненти (якщо $\mathbf{r}$ не є поблизу стінки циліндра), а тому виберемо $\mathbf{r} = (0, 0, z)$. Рівняння для рівноважного профілю густини тепер матиме вигляд

$$\frac{1}{\beta}\left\{\ln[\Lambda^3\rho(z)] + \frac{8v\rho(z) - 9v^2\rho^2(z) + 3v^3\rho^3(z)}{[1 - v\rho(z)]^3}\right\} = 24\sigma^3 a\left[\int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{z-2\sigma} dZ\rho(Z)\int_0^{\mathcal{R}} dLL\frac{1}{\sqrt{L^2 + (z-Z)^2}^6}\right.$$

$$\left. + \int_{z-2\sigma}^{z+2\sigma} dZ\rho(Z)\int_{\sqrt{4\sigma^2-(z-Z)^2}}^{\mathcal{R}} dLL\frac{1}{\sqrt{L^2 + (z-Z)^2}^6} + \int_{z+2\sigma}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dZ\rho(Z)\int_0^{\mathcal{R}} dLL\frac{1}{\sqrt{L^2 + (z-Z)^2}^6}\right] + \mu(T). \tag{4.1}$$

Інтеґрування по L елементарне, значенням первісної при $L = \mathcal{R}$ можна знехтувати; у результаті остаточне рівняння для $\rho(z)$ має вигляд

$$\frac{1}{\beta}\left\{\ln[\Lambda^3\rho(z)] + \frac{8v\rho(z) - 9v^2\rho^2(z) + 3v^3\rho^3(z)}{[1 - v\rho(z)]^3}\right\} = 6\sigma^3 a\left[\int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{z-2\sigma} dZ\frac{\rho(Z)}{(z-Z)^4} + \frac{1}{16\sigma^4}\int_{z-2\sigma}^{z+2\sigma} dZ\rho(Z)\right.$$

$$+ \int_{z+2\sigma}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dZ \frac{\rho(Z)}{(z-Z)^4}\Bigg] + \mu(T). \tag{4.2}$$

Розв'язок (4.2) слід підставити у функціонал великого термодинамічного потенціялу (2.26), щоб обчислити значення великого термодинамічного потенціялу двофазного плину у циліндрі. Зручно скористатися формулою (2.28), згідно з якою

$$\Omega(T,\mu(T),V) = \frac{1}{2\beta}\pi\mathcal{R}^2 \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dZ\rho(Z)\left\{\ln[\Lambda^3\rho(Z)] + \frac{-2+6v\rho(Z)-11v^2\rho^2(Z)+5v^3\rho^3(Z)}{[1-v\rho(Z)]^3} - \beta\mu(T)\right\}. \tag{4.3}$$

Коефіцієнт поверхневого натягу визначається співвідношенням

$$\gamma(T) = \frac{\Omega(T,\mu(T),V) - [-p(T)\pi\mathcal{R}^2\mathcal{L}]}{\pi\mathcal{R}^2}, \tag{4.4}$$

і тому

$$\gamma(T) = \frac{1}{2\beta}\int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dZ\rho(Z)\left\{\ln[\Lambda^3\rho(Z)] + \frac{-2+6v\rho(Z)-11v^2\rho^2(Z)+5v^3\rho^3(Z)}{[1-v\rho(Z)]^3} - \beta\mu(T)\right\} + p(T)\mathcal{L}. \tag{4.5}$$

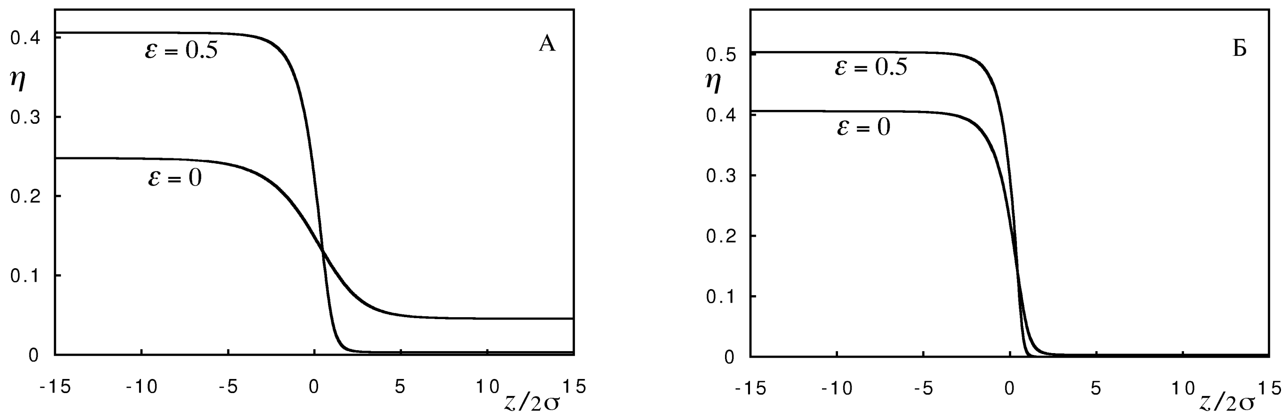

Рис. 2. Зміна профілю густини для планарної міжфазної поверхні під час увімкнення електричного поля при $\tau = 0.9\tau_c(0)$ (А) і $\tau = 0.6\tau_c(0)$ (Б).

Практично обчислення профілю густини і коефіцієнта поверхневого натягу виглядає так. Спочатку слід розв'язати рівняння (4.2) для $\rho(z)$. Для цього приймемо, наприклад, $\frac{\mathcal{L}}{2\sigma} = 120$, візьмемо пробний профіль, наприклад, $\rho^{(0)}(z) = \rho_v(T)\Theta(z) + \rho_l(T)\Theta(-z)$, і обчислимо праву сторону рівняння (4.2) для кількох тисяч точок z у інтервалі $-40 \leq \frac{z}{2\sigma} \leq 40$. Розв'язуємо отримане трансцедентне рівняння для ρ, обчислюючи таким чином значення густини $\rho^{(1)}(z)$ у вибраних точках z. Далі знайдений профіль вважаємо пробним і процедуру повторюємо. Під час інтеґрування потрібно знати $\rho^{(1)}(z)$ і в інших точках z; ці значення обчислюємо за допомогою кубічних сплайнів. Звичайно декілька десятків ітерацій дають профіль густини $\eta(\frac{z}{2\sigma})$, який у кожній точці $\frac{z}{2\sigma}$ відрізняється від результату попередньої ітерації не більше ніж, наприклад, на 10^{-5}. Далі коефіцієнт поверхневого натягу обчислюємо в результаті інтеґрування із знайденим профілем густини згідно з (4.5).

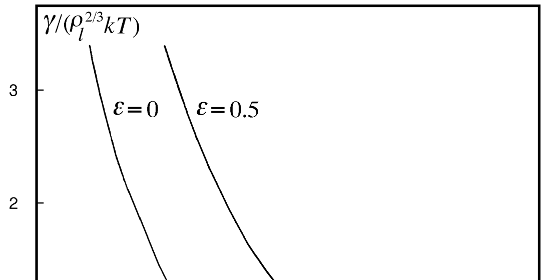

Рис. 3. Зміна температурної залежності коефіцієнта поверхневого натягу у випадку наявности електричного поля.

На рис. 2А і 2Б показано як змінюється профіль густини $\eta(\frac{z}{2\sigma})$ під час увімкнення поля $\mathcal{E} = 0.5$ для двох температур $0.9\tau_c(0)$ і $0.6\tau_c(0)$. На рис. 3 зображені температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу $\Gamma(\tau) = \frac{\gamma(T)\sigma^2}{E_1 - E_0}$, якщо нема електричного поля, і при $\mathcal{E} = 0.5$. Як і слід було очікувати згідно зі змінами у бінодалі плину при включенні електричного поля границя між фазами з появою поля стає різкішою, а коефіцієнт поверхневого натягу збільшується.

V. СФЕРИЧНА МІЖФАЗНА ПОВЕРХНЯ. НУКЛЕАЦІЙНИЙ БАР'ЄР ДЛЯ ПЕРЕХОДУ ГАЗ–РІДИНА

Розглянемо тепер дві фази плину, що не перебувають у рівновазі. Припустимо, що маємо справу з газовою фазою при $T < T_c$ з тиском p, який у s разів більший від рівноважного тиску при цій температурі $p(T)$, тобто $p = sp(T)$, $s > 1$. Обчислюючи з рівняння стану (3.3) густину ρ, яка відповідає цьому тиску, знайдемо і відповідний хемічний потенціял μ згідно з (3.2). Нехай тепер у системі виникає сферична краплинка рідини. Задача полягає в аналізі профілю густини і значення великого термодинамічного потенціялу такого неоднорідного плину.

Для зручності вважатимемо, що система міститься у сферичній посудині радіусом $\mathcal{R}$, а краплина виникла в її центрі, де поміщено початок системи координат. Спрямуємо вісь z уздовж вектора $\mathbf{r}$. Тоді рівняння для профілю густини (2.27) має вигляд

$$\frac{1}{\beta}\left\{\ln\left[\Lambda^3\rho(r)\right] + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{[1 - v\rho(r)]^3}\right\} = 24\sigma^3 a\left[\int_{2\sigma - r}^{r+2\sigma} dRR^2\rho(R)\int_{-1}^{Y^0} dY\frac{1}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}^6} + \int_{r+2\sigma}^{\mathcal{R}} dRR^2\rho(R)\int_{-1}^{1} dY\frac{1}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}^6}\right] + \mu, \tag{5.1}$$

якщо $0 \le r < 2\sigma$, і

$$\frac{1}{\beta}\left\{\ln\left[\Lambda^3\rho(r)\right] + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{[1 - v\rho(r)]^3}\right\} = 24\sigma^3 a\left[\int_{0}^{r-2\sigma} dRR^2\rho(R)\int_{-1}^{1} dY\frac{1}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}^6} + \int_{r-2\sigma}^{r+2\sigma} dRR^2\rho(R)\int_{-1}^{Y^0} dY\frac{1}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}^6} + \int_{r+2\sigma}^{\mathcal{R}} dRR^2\rho(R)\int_{-1}^{1} dY\frac{1}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}^6}\right] + \mu, \tag{5.2}$$

якщо $2\sigma \le r \le \mathcal{R}$. Тут $Y^0 = \frac{4\sigma^2 - r^2 - R^2}{2rR}$. Виконуючи елементарне інтеґрування по Y, матимемо таке остаточне рівняння для профілю густини $\rho(r)$:

$$\frac{1}{\beta}\left\{\ln\left[\Lambda^3\rho(r)\right] + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{[1 - v\rho(r)]^3}\right\} = \frac{6\sigma^3 a}{r}\left\{\int_{2\sigma - r}^{r+2\sigma} dRR\rho(R)\left[\frac{1}{16\sigma^4} - \frac{1}{(r+R)^4}\right] + \int_{r+2\sigma}^{\mathcal{R}} dRR\rho(R)\left[\frac{1}{(r-R)^4} - \frac{1}{(r+R)^4}\right]\right\} + \mu, \tag{5.3}$$

якщо $0 \le r < 2\sigma$, і

$$\frac{1}{\beta}\left\{\ln\left[\Lambda^3\rho(r)\right] + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{[1 - v\rho(r)]^3}\right\} = \frac{6\sigma^3 a}{r}\left\{\int_{0}^{r-2\sigma} dRR\rho(R)\left[\frac{1}{(r-R)^4} - \frac{1}{(r+R)^4}\right] + \int_{r-2\sigma}^{r+2\sigma} dRR\rho(R)\left[\frac{1}{16\sigma^4} - \frac{1}{(r+R)^4}\right] + \int_{r+2\sigma}^{\mathcal{R}} dRR\rho(R)\left[\frac{1}{(r-R)^4} - \frac{1}{(r+R)^4}\right]\right\} + \mu, \tag{5.4}$$

якщо $2\sigma \le r \le \mathcal{R}$.

Для обчислення великого термодинамічного потенціялу неоднорідного плину у цьому випадку формула (2.28) не придатна. Рівняння для $\rho(r)$ (5.3), (5.4) розв'язуватимемо, як і в попередньому розділі, шляхом ітерацій, а оскільки ітераційний процес у цьому випадку, на відміну від попереднього, не буде збіжним, то вилучити доданок з подвійним інтеґралом у (2.26) не можна. Великий термодинамічний потенціял даватиме співвідношення (2.26), якщо тут взяти профіль густини, знайдений згідно з (5.3), (5.4). При перетворенні доданка у (2.26), що містить подвійний інтеґрал, спочатку інтеґруватимемо по $\mathbf{R}_2$, а потім по $\mathbf{R}_1$; під час першого інтеґрування скористаємося сферичною системою координат з віссю z, напрямленною вздовж $\mathbf{R}_1$; результат інтеґрування по $\mathbf{R}_2$ залежатиме лише від R_1; діючи як і під час виведення (5.3), (5.4), обчислимо значення великого термодинамічного потенціялу:

$$\begin{aligned}\Omega(T,\mu,V) &= \frac{4\pi}{\beta}\int_0^{\mathcal{R}} dR_1 R_1^2\rho(R_1)\left\{\ln\left[\Lambda^3\rho(R_1)\right] + \frac{-1+6v\rho(R_1)-4v^2\rho^2(R_1)}{[1-v\rho(R_1)]^2} - \beta\mu\right\} \\ &- 12\sigma^3 a\pi\left(\int_0^{2\sigma} dR_1 R_1\rho(R_1)\left\{\int_{2\sigma-R_1}^{R_1+2\sigma} dR_2 R_2\rho(R_2)\left[\frac{1}{16\sigma^4}-\frac{1}{(R_1+R_2)^4}\right]\right.\right. \\ &+ \left.\int_{R_1+2\sigma}^{\mathcal{R}} dR_2 R_2\rho(R_2)\left[\frac{1}{(R_1-R_2)^4}-\frac{1}{(R_1+R_2)^4}\right]\right\} \\ &+ \int_{2\sigma}^{\mathcal{R}} dR_1 R_1\rho(R_1)\left\{\int_0^{R_1-2\sigma} dR_2 R_2\rho(R_2)\left[\frac{1}{(R_1-R_2)^4}-\frac{1}{(R_1+R_2)^4}\right]\right. \\ &+ \left.\left.\int_{R_1-2\sigma}^{R_1+2\sigma} dR_2 R_2\rho(R_2)\left[\frac{1}{16\sigma^4}-\frac{1}{(R_1+R_2)^4}\right] + \int_{R_1+2\sigma}^{\mathcal{R}} dR_2 R_2\rho(R_2)\left[\frac{1}{(R_1-R_2)^4}-\frac{1}{(R_1+R_2)^4}\right]\right\}\right).\end{aligned} \tag{5.5}$$

Знаючи великий термодинамічний потенціял плину, що містить дві фази, які не перебувають у рівновазі, $\Omega(T,\mu,V)$ (5.5), можна обчислити енергію, необхідну для утворення рідкої краплі у пересиченій парі — нуклеаційний бар'єр для фазового переходу газу в рідину — за допомогою співвідношення

$$A(T,s) = \Omega(T,\mu,V) - \left(-p\frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3\right). \tag{5.6}$$

Ця величина визначає ймовірність флюктуації у пересиченій парі, в результаті якої утворюється крапля рідини, і вона відіграє важливу роль під час вивчення зародкоутворення рідини в газі [7,8].

Практично обчислення профілю густини й енергії утворення рідкої фази у пересиченій парі виглядають так. При заданій температурі $T < T_c$ і пересиченні s визначаємо μ і шукаємо розв'язок рівняння (5.3), (5.4). Для цього візьмемо пробний профіль, наприклад, $\rho^{(0)}(r) = \Theta(r)\left[\rho_l(T)\Theta\left(r^{(0)}-r\right)+\rho_v(T)\Theta\left(r-r^{(0)}\right)\right]$, де $r^{(0)}$ — число, близьке до радіуса краплі рідини у пересиченій парі, який дає, скажімо, рівняння Томсона [9]

$$r^{(0)} \approx r^* = \frac{2\gamma(T)}{kT\rho_l(T)\ln s}, \tag{5.7}$$

і почнемо розв'язувати рівняння (5.3), (5.4) ітераціями, обчислюючи для кожної ітерації значення великого термодинамічного потенціялу (5.5). Звичайно $\frac{\mathcal{R}}{2\sigma} = 50$, а кількість точок при інтеґруванні становить 500–1000 в інтервалі від 0 до $2r^{(0)}$ і 100–200 в інтервалі від $2r^{(0)}$ до $\mathcal{R}$. Аналізуючи профіль $\rho^{(n)}(r)$, можна переконатися: якщо $r^{(0)} \gg r^*$, то зі збільшенням кількості ітерацій n "крапля починає рости", тоді ж, як у випадку $r^{(0)} \ll r^*$ зі зростанням ітерацій "крапля висихає"; в обох випадках значення великого термодинамічного потенціялу зі збільшенням кількості ітерацій зменшується. Підібравши належним чином $r^{(0)}$, доможемося незмінності значення великого термодинамічного потенціялу зі збільшенням кількості ітерацій n для великої області зміни n (див. рис. 4). При цьому невелика зміна у $r^{(0)}$ при великих n приводить до випаровування краплі (рис. 4А) або до її росту (рис. 4Б). Профіль густини для деякої ітерації, що відповідає точці n з області, де великий термодинамічний потенціял $\Omega^{(n)}(T,\mu,V)$ є сталим (див. рис. 4), показаний на рис. 5. Значення $\Omega^{(n)}(T,\mu,V)$ "на полиці" візьмемо для обчислення енергії утворення рідкої краплі у пересиченій парі $A(T,s)$ (5.6).

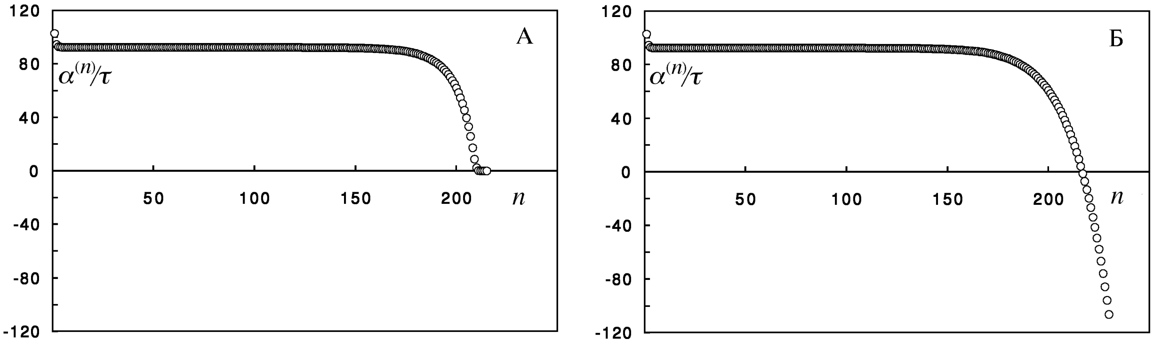

Рис. 4. Значення енергії утворення рідкої краплі у пересиченій парі (5.6) $\frac{A^{(n)}(T,s)}{kT} = \frac{\left[\Omega^{(n)}(T,\mu,V)+p\frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3\right]}{kT} = \frac{\alpha^{(n)}(\tau,s)}{\tau}$ як функція номера ітерації n. Тут $\mathcal{E}=0$, $\tau=0.6\tau_c(0)$, $s=2$ (такі самі результати матимемо для $\mathcal{E}=0.5$, $\tau=0.6\tau_c(0.5)$, $s=2$). На рисунку А $\frac{r^{(0)}}{2\sigma}=4.65$, а на рисунку Б $\frac{r^{(0)}}{2\sigma}=4.651$.

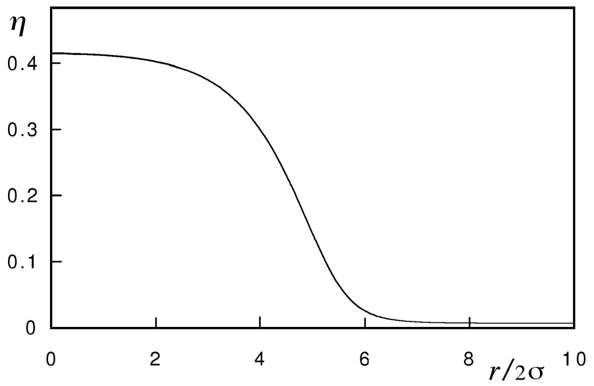

Рис. 5. η як функція $\frac{r}{2\sigma}$ для значень термодинамічних параметрів, вказаних у підписі до рис. 4; наведено результат ітерації з області, для якої великий термодинамічний потенціял (рис. 4) практично не змінюється.

На рис. 6 зображено залежність $\frac{A(T,s)}{kT}$ від s для $\tau=0.6\tau_c(0)$ при $\mathcal{E}=0$. Така ж залежність $\frac{A(T,s)}{kT}$ від s є і при $\tau=0.6\tau_c(0.5)$ для $\mathcal{E}=0.5$. Штриховими лініями показано залежність енергії утворення краплі рідини у пересиченій парі, яку дає феноменологічна теорія, що ґрунтується на капілярному наближенні [10]

$$A^{\mathrm{cl}}(T,s) = -\frac{16\pi}{3}\left[\frac{\gamma(T)}{kT}\right]^3 \frac{1}{\rho_l^2(T)\ln^2 s}. \tag{5.8}$$

Наведені тут результати дають уяву, як залежить енергія утворення краплі рідини від електричного поля, що може становити інтерес для відповідних експериментальних досліджень. Результати методу функціонала густини, на відміну від феноменологічної теорії, дають фізично правильну поведінку залежності $A(T,s)$ від s при великих пересиченнях ($A(T,s)$ обертається на нуль при наближенні до спінодалі), однак питання порівняння результатів цих двох підходів при малих s (поблизу бінодалі) ще потребує додаткових досліджень.

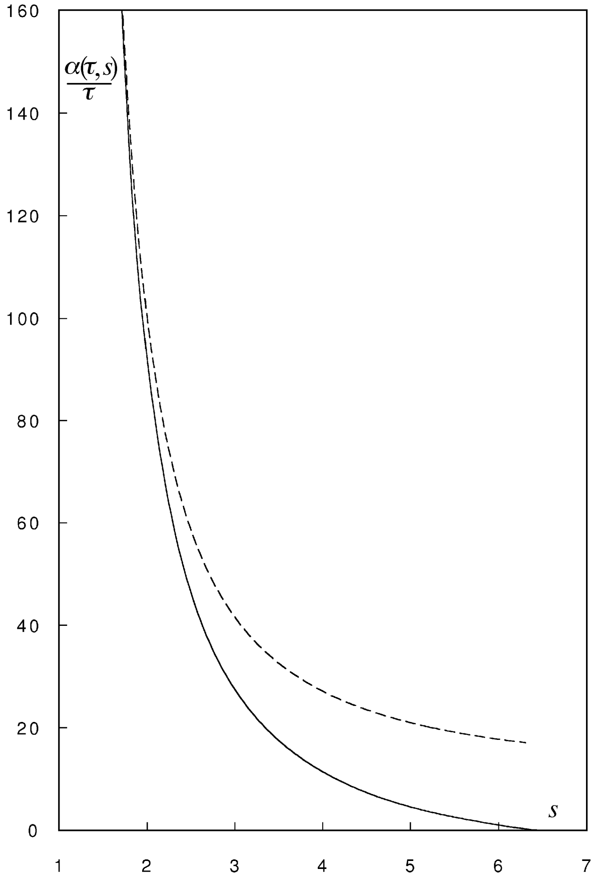

Рис. 6. Залежність $\frac{\alpha(\tau,s)}{\tau}$ від s (суцільна лінія) і $\frac{\alpha^{\mathrm{cl}}(\tau,s)}{\tau}$ від s (штрихова лінія) при $\tau=0.6\tau_c(\mathcal{E})$.

VI. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Наведені нами результати дослідження неоднорідних властивостей плину атомів в електричному полі виконані за схемою, розробленою Д. Окстобі зі співробітниками [11–16]. Новий момент у роботі —

обґрунтований з перших принципів функціонал великого термодинамічного потенціялу (2.26). Основні результати стосуються впливу електричного поля на фазову діяграму (рис. 1), коефіцієнт поверхневого натягу (рис. 3), енергію утворення краплі рідини у пересиченій парі (рис. 6). Ці результати можуть бути корисними з погляду відповідних експериментальних досліджень нуклеації, однак аналіз можливих впливів наявності електричного поля на спостережувані величини у тому чи іншому нуклеаційному експерименті потребує окремого розгляду.

Частина цієї роботи була зроблена у Марбурзькому університеті (Німеччина) восени 1995 року. Один з авторів (О.В.Д.) дякує DAAD за стипендію і Г. Ухтману за гостинність. Автори дякують Ю. Калюжному, який надіслав копії декількох використаних статей. Вони також вдячні учасникам Новорічних дискусій за обговорення першої частини роботи.

---

[1] R. Evans, Adv. Phys. **28**, 143 (1979).

[2] Дж. Роулинсон, Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности* (Мир, Москва, 1986).

[3] В. М. Агранович, *Теория экситонов* (Наука, Москва, 1968).

[4] И. Р. Юхновский, Р. Н. Кадобянский, Р. Р. Левицкий, О. В. Держко, Укр. физ. журн. **34**, 300 (1989).

[5] К. Хир, *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы* (Мир, Москва, 1976).

[6] Подібне дослідження у межах теорії Ван–дер–Ваальса див. у праці О. І. Чернявський, Укр. фіз. журн. **41**, 811 (1996).

[7] М. Фольмер, *Кинетика образования новой фазы* (Наука, Москва, 1986).

[8] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, часть 1* (Наука, Москва, 1976).

[9] К. Хуанг, *Статистическая механика* (Мир, Москва, 1966).

[10] D. W. Oxtoby, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 7627 (1992).

[11] D. W. Oxtoby, R. Evans, J. Chem. Phys. **89**, 7521 (1988).

[12] X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **94**, 4472 (1991).

[13] X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **95**, 5940 (1991).

[14] V. Talanquer, D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **99**, 4670 (1993).

[15] V. Talanquer, D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **100**, 5190 (1994).

[16] V. Talanquer, D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **103**, 3686 (1995).

NONUNIFORM PROPERTIES OF ATOMIC FLUID IN THE ELECTRICAL FIELD

O. V. Derzhko[†,††], V. M. Myhal[††]

[†] *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine*
1 Svientsitskii Str., UA–290011 Lviv, Ukraine

[††] *Ivan Franko Lviv State University, Chair of Theoretical Physics*
12 Drahomanov Str., Lviv UA–290005, Ukraine

The density functional of grand thermodynamical potential for a fluid of two-level atoms in external electrical field has been suggested. The uniform and nonuniform properties of such a fluid have been examined. Namely, the gas–liquid phase diagram has been constructed, the density profiles for a planar and spherical interfaces have been found, the surface tension and nucleation barrier have been calculated. The influence of the field on these quantities has been studied.