ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 13, № 1 (2009) 1501(5 с.)

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 13, No. 1 (2009) 1501(5 p.)

КОНФІҐУРАЦІЙНИЙ ІНТЕҐРАЛ ЙОННОЇ СИСТЕМИ В ПОРИСТІЙ МАТРИЦІ

Ю. Л. Блажиєвський
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 12 лютого 2009 р.)

Обчислено вільну енерґію системи точкових йонів у пористій матриці заряджених твердих сфер. Розрахунки ґрунтуються на застосуванні методу колективних змінних при реплічному формулюванні вихідних співвідношень. У наближенні хаотичних фаз отримано загальні формули для вільної енерґії. Показано, що неточковість частинок матриці приводить до якісних змін термодинамічних функцій аналізованої системи.

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

I. ВСТУП

Однією з актуальних проблем статистичної фізики є дослідження термодинамічних і структурних характеристик бінарної системи "взаємодіючі частинки — пористе середовище". У багатьох випадках пористу підсистему можна вважати частково "замороженою" системою частинок (пористою матрицею), що пов'язано з майже незмінним розташуванням частинок цієї підсистеми в просторі.

Надалі розглянемо систему N_1 взаємодіючих частинок у пористій матриці з N_2 частинок. Предметом нашого дослідження є вільна енерґія цієї системи. Для обраної моделі складник ΔF, зумовлений взаємодією, описують формулою

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

де θ — статистична температура, Q_1 — конфіґураційний інтеґрал системи N_1 частинок

$$Q_1 = \int \frac{\mathrm{d}^{N_1}\mathbf{x}}{V^{N_1}} \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U_0(\mathbf{x}_1,\ldots) + U_1(\mathbf{x}_1,\ldots;\mathbf{r}_1,\ldots)\right)\right],$$

$$U_0(\mathbf{x}_1,\ldots) = \frac{1}{2}\sum_{j\neq l} U_0(\mathbf{x}_j,\mathbf{x}_l)$$

— енерґія взаємодії N_1 частинок системи,

$$U_1(\mathbf{x}_1,\ldots;\mathbf{r}_1,\ldots) = \sum_{i=1}^{N_2} U_1(\mathbf{x}_i,\ldots;\mathbf{r}_i) \tag{2}$$

— енерґія взаємодії частинок із зовнішнім полем матриці. Через $\mathbf{x}_i$ і $\mathbf{r}_j$ ми позначаємо координати i-ої частинки системи та j-ої частинки матриці, символ $\langle\ldots\rangle_2$ означає усереднення за ґіббсівським розподілом частинок матриці.

У наших попередніх працях [1, 2] розраховано ΔF для системи йонів у йонній пористій матриці за таким алґоритмом: спочатку в (1) обчислено $\ln Q_1$, потім проведено статистичне усереднення.

У цій роботі, ґрунтуючись на методі реплік, виконуємо спочатку усереднення $\ln Q_1$ за розподілом частинок пористої матриці.

II. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ РЕПЛІК ДО ОБЧИСЛЕННЯ ΔF

В основі методу реплік [3] лежить співвідношення

$$\ln Q = \lim_{s\to 0}\frac{\mathrm{d}Q^s}{\mathrm{d}s}.$$

Використовуючи цю рівність, подамо формулу (1) у вигляді

$$\Delta F = -\theta \lim_{s\to 0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\langle [Q_1]^s\rangle_2. \tag{3}$$

Очевидно, що Q_1^s потрібно описати формулою

$$\begin{aligned}[Q_1]^s &= \int \left(\prod_{a=1}^{s}\mathrm{d}\gamma(\mathbf{x}^a)\right)\exp\left[-\frac{1}{\theta}\sum_{a=1}^{s}U_0(\mathbf{x}_1^a,\ldots)\right]\\ &\times \exp\left[-\frac{1}{\theta}\sum_{i=1}^{N_2}\sum_{a=1}^{s}U_1\left(\mathbf{x}_1^a,\ldots;\mathbf{r}_i,\ldots\right)\right],\\ \mathrm{d}\gamma(\mathbf{x}^a) &= \frac{\mathrm{d}^{N_1}\mathbf{x}^a}{V^{N_1}}.\end{aligned} \tag{4}$$

Вираз і величина (4) має зміст конфіґураційного інтеґрала системи s ідентичних сортів з N_1 частинок у зовнішньому полі матриці за умови, що частинки сортів між собою не взаємодіють [4].

Отже, для знаходження $\langle Q_1^s\rangle_2$ потрібно обчислити

$$I = \left\langle \exp\left[-\frac{1}{\theta}\sum_{i=1}^{N_2}\sum_{a=1}^{s}U_1\left(\mathbf{x}_1^a,\ldots;\mathbf{r}_i,\ldots\right)\right]\right\rangle_2.$$

Для розрахунку використаймо метод кумулянтних розвинень [5]. Щоб спростити запис отримуваних формул, уведемо позначення

$$\frac{1}{\theta}\sum_{i=1}^{N_2}\sum_{a=1}^{s}U_1\left(\mathbf{x}_1^a,\ldots;\mathbf{r}_i,\ldots\right)=\sum_{i=1}^{N_2}\phi^{(s)}(\mathbf{r}_i)\equiv A. \qquad (5)$$

Обмежимося врахуванням лише перших двох кумулянтів. Тоді

$$I\equiv\langle e^{-A}\rangle_2=\exp\left\{-\langle A\rangle_2+\frac{1}{2}\left(\langle A^2\rangle_2-\langle A\rangle_2^2\right)\right\}.$$

Розрахуймо кумулянти. Беручи до уваги позначення (5) і те, що усереднення проводимо за ґіббсівським розподілом частинок матриці отримуємо

$$\langle A\rangle_2=\frac{1}{Q_2}\int\frac{\mathrm{d}^{N_2}\mathbf{r}}{V^{N_2}}e^{-\frac{1}{\theta}\tilde{U}(\mathbf{r}_1,\ldots)}\sum_{i=1}^{N_2}\phi^{(s)}(\mathbf{r}_i), \qquad (6)$$

де $\tilde{U}(\mathbf{r}_1,\ldots)$ — енерґія взаємодії частинок матриці, а Q_2 — конфіґураційний інтеґрал матриці.

Очевидно, що (6) можна записати у вигляді

$$\langle A\rangle_2=\frac{N_2}{V}\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,F_1(\mathbf{r})\phi^{(s)}(\mathbf{r}), \qquad (7)$$

де

$$F_1(\mathbf{r})=\frac{1}{Q_2}\int\frac{\mathrm{d}^{N_2-1}\mathbf{r}}{V^{N_2-1}}e^{-\frac{1}{\theta}\tilde{U}(\mathbf{r}_1,\ldots)}$$

— унарна функція розподілу частинок матриці.

Аналогічно одержуємо

$$\begin{aligned}\langle A^2\rangle_2&=\left\langle\left[\sum_{i=1}^{N_2}\phi^{(s)}(\mathbf{r}_i)\right]^2\right\rangle_2=\left\langle\sum_i\left(\phi^{(s)}(\mathbf{r}_i)\right)^2\right\rangle_2\\&+\left\langle\sum_{j\neq l}\left(\phi^{(s)}(\mathbf{r}_j)\phi^{(s)}(\mathbf{r}_l)\right)\right\rangle_2\\&=\frac{N_2}{V}\int\mathrm{d}\mathbf{r}\,F_1(\mathbf{r})\left[\phi^{(s)}(\mathbf{r})\right]^2\\&+\frac{N_2\left(N_2-1\right)}{V^2}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2\,F_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\phi^{(s)}(\mathbf{r}_1)\phi^{(s)}(\mathbf{r}_2),\end{aligned} \qquad (8)$$

де

$$F_2(\mathbf{r})=\frac{1}{Q_2}\int\frac{\mathrm{d}^{N_2-2}\mathbf{r}}{V^{N_2-2}}e^{-\frac{1}{\theta}\tilde{U}(\mathbf{r}_1,\ldots)}$$

— бінарна функція розподілу частинок матриці.

Для просторово однорідної матриці $F_1(\mathbf{r})=1$, $F_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=F_2(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)$. Вважаємо також, що взаємодії між частинками є далекосяжними. Тоді зручно скористатися представленням Фур'є. Покладімо

$$\phi^{(s)}(\mathbf{r})=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\phi_{\mathbf{k}}^{(s)}, \qquad (9)$$

$$F_2(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}\tilde{F}_2(\mathbf{k}), \qquad (10)$$

де $\tilde{F}_2(\mathbf{k})$ — зображення Фур'є бінарної функції розподілу. Використавши ці співвідношення, бачимо, що формули (7), (8) набувають вигляду

$$\langle A\rangle_2=\frac{N_2}{V}\phi_0^{(s)}, \qquad (11)$$

$$\langle A^2\rangle_2=\frac{N_2}{V}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\phi_{\mathbf{k}}^{(s)}\phi_{-\mathbf{k}}^{(s)}\left(1+\frac{N_2}{V}\tilde{F}_2(\mathbf{k})\right). \qquad (12)$$

Як видно з формул (5), (9), функція $\phi_{\mathbf{k}}^{(s)}$ пов'язана з енерґією взаємодії системи й пористої матриці $U_1(\mathbf{x}_1,\ldots;\mathbf{r}_1,\ldots)$. Подамо енерґію взаємодії $U_1(\mathbf{x},\mathbf{r})$ частинки системи з координатою $\mathbf{x}$ і частинки матриці з координатою $\mathbf{r}$ як ряд Фур'є

$$U_1(\mathbf{x},\mathbf{r})=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}}U_1(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}(\mathbf{x}-\mathbf{r})}. \qquad (13)$$

Використавши таке представлення у співвідношеннях (2), (5), (9), неважко переконатися, що

$$\phi_{\mathbf{k}}^{(s)}=\sum_{a=1}^{s}\frac{U_1(\mathbf{k})}{\theta}\sum_{j=1}^{N_1}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_j^a}\equiv\frac{U_1(\mathbf{k})}{\theta}\sum_{a=1}^{s}X_{-\mathbf{k}}^{(a)}. \qquad (14)$$

Підставивши (14) у (11), (12), знаходимо

$$\langle A\rangle_2=s\frac{N_1N_2}{\theta V}U_1(0),$$

$$\langle A^2\rangle_2=N_2\sum_{\mathbf{k}}\frac{U_1(\mathbf{k})U_1(-\mathbf{k})}{(\theta V)^2}\left(1+\frac{N_1}{V}\tilde{F}_2(\mathbf{k})\right)\sum_{a=1}^{s}X_{\mathbf{k}}^{(a)}\sum_{b=1}^{s}X_{\mathbf{k}}^{(b)},$$

Беручи до уваги отримані вище формули та подібно до (13) представляючи енерґію взаємодії $U_0(\mathbf{x}_1^0,\ldots)$ частинок системи рядом Фур'є, знайдемо

$$\begin{aligned}\langle[Q_1]^s\rangle_2=e^{\psi}\int\left(\prod_{a=1}^{s}\mathrm{d}\gamma(\mathbf{x}^a)\right)\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{U_0(\mathbf{k})}{\theta V}\sum_a\left(X_{\mathbf{k}}^{(a)}X_{-\mathbf{k}}^{(a)}-N_1\right)\right\}\\\times\exp\left\{\frac{1}{2}\sum_k\frac{U_1(\mathbf{k})U_1(-\mathbf{k})}{(\theta V)^2}N_2\left(1+\frac{N_2}{V}\tilde{F}_2(\mathbf{k})\right)\sum_{a,b}X_{\mathbf{k}}^{(a)}X_{-\mathbf{k}}^{(b)}\right\}.\end{aligned} \qquad (15)$$

$$\psi = -s\frac{N_1N_2}{\theta V}U_1(0) - \frac{1}{2}s^2\frac{N_1^2N_2^2}{(\theta V)^2}U_1^2(0).$$

III. ОБЧИСЛЕННЯ $\langle Q_1^s\rangle_2$

Для розрахунку (15) використаймо метод колективних змінних [6]. Уведімо позначення

$$\frac{U_0(\mathbf{k})}{\theta V} = A_{\mathbf{k}}, \quad \frac{U_1(\mathbf{k})U_1(-\mathbf{k})}{(\theta V)^2}N_2\left(1 + \frac{N_2}{V}\tilde{F}_2(\mathbf{k})\right) = B_{\mathbf{k}} \tag{16}$$

та виділімо члени з $\mathbf{k} = 0$. Одержуємо

$$\langle Q_1^s\rangle_2 = e^{\tilde{\Psi}}\int\left(\prod_a\prod_{\mathbf{k}}{}' \mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}}^a\right)J(\rho_{\mathbf{k}}^a)\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}' A_{\mathbf{k}}\sum_a\rho_{\mathbf{k}}^a\rho_{-\mathbf{k}}^a + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}' B_{\mathbf{k}}\sum_{a,b}\rho_{\mathbf{k}}^a\rho_{-\mathbf{k}}^b\right\}, \tag{17}$$

де

$$\tilde{\Psi} = \Psi + \frac{s}{2}NA_0 + \frac{s^2}{2}NB_0 - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{NU_{\mathbf{k}}}{\theta V}, \tag{18}$$

а $J(\rho_{\mathbf{k}}^a)$ є якобіаном переходу від змінних X_j^a до колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}}^a$. Він визначається формулою

$$J(\rho_{\mathbf{k}}^a) = \int\left(\prod_a \mathrm{d}\gamma(\mathbf{x}^a)\right)\prod_a\prod_{\mathbf{k}}{}'\delta(\rho_{\mathbf{k}}^a - X_{\mathbf{k}}^a).$$

Значок “ $'$ ” означає, що у формулах (17), (18) $\mathbf{k} \neq 0$.

Використавши інтеґральне представлення δ-функції і врахувавши означення $X_{\mathbf{k}}^a$, отримаємо

$$J(\rho_{\mathbf{k}}^a) = \prod_a\prod_{\mathbf{k}}{}'\int\frac{\mathrm{d}\omega_{\mathbf{k}}^a}{2\pi}e^{i\omega_{\mathbf{k}}^a\rho_{\mathbf{k}}^a}\left[\int\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}^a}{V}\exp\left\{-i\omega_{\mathbf{k}}^a e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}^a}\right\}\right]^{N_1}. \tag{19}$$

Інтеґрал за $\mathbf{x}^a$ у наближенні хаотичних фаз дорівнює $\exp\left(-\frac{1}{2}\omega_{\mathbf{k}}^a\omega_{-\mathbf{k}}^a\right)$. Легко переконатися, що тоді якобіан переходу до колективних змінних описується формулою

$$J(\rho_{\mathbf{k}}^a) = \left[\prod_a\prod_{\mathbf{k}}{}'(2\pi N_1)^{1/2}\right]\exp\left(-\frac{1}{2N_1}\sum_a\sum_{\mathbf{k}}{}'\rho_{\mathbf{k}}^a\rho_{-\mathbf{k}}^a\right). \tag{20}$$

Підставмо (20) у (17) і замінімо $\rho_{\mathbf{k}}^a$ на $\sqrt{N_1}\rho_{\mathbf{k}}^a$. Отримуємо

$$\langle Q_1^s\rangle_2 = e^{\tilde{\psi}}\int\left(\prod_a\prod_{\mathbf{k}}{}'\frac{\mathrm{d}\rho_{\mathbf{k}}^a}{\sqrt{2\pi}}\right)\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\sum_{a,b}\Gamma_{a,b}(\mathbf{k})\rho_{\mathbf{k}}^a\rho_{-\mathbf{k}}^b\right\},$$

де

$$\Gamma_{a,b}(\mathbf{k}) = \delta_{a,b}\left(1 + N_1A_{\mathbf{k}}\right) - N_1B_{\mathbf{k}},$$

$\delta_{a,b}$ — символ Кронекера. Інтеґрал за змінними $\rho_{\mathbf{k}}^a$ є ґауссівським. Отже, маємо

$$\langle Q_1^s\rangle_2 = e^{\tilde{\psi}}\prod_{\mathbf{k}}{}'\left[\det|\Gamma_{a,b}(\mathbf{k})|\right]^{-1/2} = e^{\tilde{\psi}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\ln\det|\Gamma_{a,b}(\mathbf{k})|\right\}. \tag{21}$$

Можна показати, що визначник s-го порядку

$$\det|\delta_{a,b}\alpha + \gamma| = \alpha^s\left(1 + s\frac{\gamma}{\alpha}\right).$$

З огляду на це знаходимо

$$\det|\Gamma_{a,b}(\mathbf{k})| = (1+N_1A_{\mathbf{k}})^s\left(1-\frac{sN_1B_{\mathbf{k}}}{1+N_1A_{\mathbf{k}}}\right). \tag{22}$$

Із співвідношень (21), (22) одержуємо формулу для середнього значення конфіґураційного інтеґрала s невзаємодіючих між собою ідентичних сортів з N_1 частинок у зовнішньому полі матриці. Запишімо її у вигляді

$$\langle Q_1^s\rangle_2 = e^{\tilde{\psi}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\left[s\ln(1+N_1A_{\mathbf{k}})+\ln\left(1-s\frac{N_1B_{\mathbf{k}}}{1+N_1A_{\mathbf{k}}}\right)\right]\right\}, \tag{23}$$

де $A_{\mathbf{k}}, B_{\mathbf{k}}, \tilde{\Psi}$ визначаються формулами (16), (18).

IV. ВІЛЬНА ЕНЕРҐІЯ

Підставивши (23) у (3), знайдемо поправку на взаємодію до вільної енерґії системи з N_1 частинок у пористій матриці. Провівши необхідні розрахунки, отримуємо

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3, \tag{24}$$

де

$$\begin{aligned}
\Delta F_1 &= \frac{1}{2}\frac{N_1^2}{V}U_0(0)+\frac{N_1N_2}{V}U_1(0),\\
\Delta F_2 &= -\frac{\theta}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\left[\frac{N_1}{\theta V}U_0(\mathbf{k})-\ln\left(1+\frac{N_2}{\theta V}U_0(\mathbf{k})\right)\right], \qquad (25)\\
\Delta F_3 &= -\frac{\theta}{2}\sum_{\mathbf{k}}{}'\frac{N_1N_2U_1^2(\mathbf{k})/(\theta V)^2}{1+\frac{N_1}{\theta V}U_0(\mathbf{k})}\left(1+\frac{N_2}{V}\tilde{F}_2(\mathbf{k})\right).
\end{aligned}$$

Як бачимо, ΔF_1 не залежить від температури, тобто ΔF_1 є високотемпературною поправкою на взаємодію [6] при наявності матриці; ΔF_2 — звичайна дебаївська поправка до вільної енерґії системи N_1 частинок із далекосяжною взаємодією; ΔF_3 описує вплив пористого середовища.

В останній формулі $\tilde{F}_2(\mathbf{k})$ є зображенням Фур'є бінарної функції розподілу системи з N_2 частинок пористої матриці. Як відомо [6], бінарну функцію розподілу системи частинок із далекосяжною взаємодією можна отримати функціональним диференціюванням вільної енерґії цієї системи за потенціалом взаємодії. Неважко показати, що

$$\frac{N_2^2}{V^2}\tilde{F}_2(\mathbf{k}) = \frac{\delta F_M}{\delta\tilde{U}(\mathbf{k})},$$

де $\tilde{U}(\mathbf{k})$ — зображення Фур'є енерґії взаємодії частинок матриці, а F_M — її вільна енерґія.

У наближенні хаотичних фаз F_M визначається формулою (25), якщо в ній замінити N_1 на N_2, а $U_0(\mathbf{k})$ на $\tilde{U}(\mathbf{k})$. Ураховуючи це, знайдемо

$$1+\frac{N_2}{V}\tilde{F}_2(\mathbf{k}) = \left(1+\frac{N_2}{\theta V}\tilde{U}(\mathbf{k})\right)^{-1}.$$

Отже, поправка на взаємодію системи N_1 частинок, зумовлена наявністю матриці, є такою:

$$\Delta F_3 = -\frac{\theta}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{N_1N_2}{(\theta V)^2}U_1^2(\mathbf{k})\left(1+\frac{N_1}{\theta V}U_0(\mathbf{k})\right)^{-1}\left(1+\frac{N_2}{\theta V}\tilde{U}(\mathbf{k})\right)^{-1}. \tag{26}$$

Це загальна формула, отримана в наближенні хаотичних фаз. Тут $U_0(\mathbf{k})$, $\tilde{U}(\mathbf{k})$, $U_1(\mathbf{k})$ є зображеннями Фур'є енерґії взаємодії частинок системи, частинок матриці, частинок системи з частинками матриці.

Для системи точкових йонів із зарядом e ці зображення пропорційні до $4\pi/k^2$. Уведімо позначення

$$\varkappa_1^2 = \frac{4\pi N_1e_1^2}{\theta Vk^2} \qquad \varkappa_2^2 = \frac{4\pi N_2e_2^2}{\theta Vk^2}$$

$\varkappa_1^{-1}$, $\varkappa_2^{-1}$ мають зміст оберненого радіуса екранування йонів системи та йонів матриці. Тоді

$$\Delta F_3 = -\frac{\theta}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varkappa_1^2}{k^2+\varkappa_1^2}\frac{\varkappa_2^2}{k^2+\varkappa_2^2}.$$

Це збігається з результатом, який ми отримали раніше [2]. Розгляньмо тепер випадок, коли частинки матриці є зарядженими сферами з діаметром σ. Потенціал електростатичного поля $\Phi(r)$ такої сфери описується формулою

$$\Phi(r) = \begin{cases}\dfrac{2e_2}{\sigma}, & r<\dfrac{\sigma}{2}\\[2mm] \dfrac{e_2}{r}, & r>\dfrac{\sigma}{2}\end{cases}.$$

Його фур'є-зображення має вигляд

$$\Phi(k) = \frac{4\pi e}{k^2}\frac{\sin(k\sigma/2)}{k\sigma/2}.$$

Можна переконатися, що тоді

$$\frac{N_1N_2}{(\theta V)^2}U_1^2(k) = \frac{\varkappa_1^2}{k^2}\frac{\varkappa_2^2}{k^2}\left[\frac{\sin(k\sigma/2)}{k\sigma/2}\right]^2 = \frac{\varkappa_1^2}{k^2}\frac{\varkappa_2^2}{k^2}\frac{2}{(k\sigma)^2}\left(1-\cos k\sigma\right),$$

$$\frac{N_2}{\theta V}\tilde{U}(k) = \frac{\varkappa_2^2}{k^2}\cos k\sigma.$$

Таким чином, формула (26)набирає вигляду

$$\Delta F_3 = -\frac{\theta}{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\varkappa_1^2}{k^2+\varkappa_1^2}\frac{\varkappa_2^2}{k^2+\varkappa_2^2\cos k\sigma}\frac{2}{(k\sigma)^2} \times \left(1-\cos k\sigma\right).$$

У цій сумі головні внески зумовлені малим значенням вектора $\mathbf{k}$, тобто можемо використати розклад за $k\sigma$. Замінивши суму інтеґралом і врахувавши лише члени порядку $(k\sigma)$ і $(k\sigma)^2$, знайдемо

$$\Delta F_3 = -\frac{\theta V}{8\pi}\frac{\varkappa_1\varkappa_2}{\varkappa_1+\varkappa_2} - \frac{\theta V}{16\pi}\frac{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}{(\varkappa_1+\varkappa_2)^2} \times \left(\varkappa_1+\frac{1}{2}\varkappa_2\right)\varkappa_2^2\sigma^2.$$

Увівши параметр

$$q^2 = \frac{\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} = \frac{N_2e_2^2}{N_1e_1^2},$$

який характеризує ступінь пористості системи, одержимо

$$\Delta F_3 = -\frac{\theta V}{8\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2}{1+q} - \frac{\theta V}{16\pi}\varkappa_1^3\frac{q^2(1+q/2)}{(1+q)^2}\varkappa_2^2\sigma^2. \quad (27)$$

Аналізуючи поправку δF до вільної енерґії системи з N_1 точкових йонів у пористій матриці, враховуємо, що дебаївська частина вільної енерґії в цьому випадку дорівнює $\theta V\varkappa_1^3/12\pi$, а $\delta F_1 = 0$. Тому на основі (24) і (27) отримаємо

$$\Delta F_3 = -\frac{\theta V}{12\pi}\varkappa_1^3\left\{1+\Psi_1(q)+\Psi_2(q)\right\},$$

де

$$\Psi_1(q) = \frac{3}{2}\frac{q^2}{1+q}, \quad \Psi_2(q,\varkappa_2^2\sigma^2) = \frac{3}{4}\frac{q^2(1+q/2)}{(1+q)^2}\varkappa_2^2\sigma^2.$$

Внесок у ΔF величини $\Psi_2(q,\varkappa_2^2\sigma^2)$ пов'язаний з неточковістю частинок матриці. Взаємодія точкових йонів у точковій пористій матриці, коли $\varkappa_2\sigma = 0$, залежить від$\Psi_1(q)$, тобто не залежить від температури й об'єму і наявність матриці ($q \neq 0$) лише кількісно змінює термодинамічні характеристики системи.

Урахування розмірів частинок пористої матриці зумовлює якісні зміни термодинамічних величин.

Автор вдячний проф. М. Ф. Головку за поради і постійну увагу до роботи.

[1] Ю. Л. Блажиєвський, Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. фіз. **14**, 105 (2003).

[2] М. Ф. Головко, Ю. Л. Блажиєвський, Журн. фіз. досл. **10**, 187 (2006).

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

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

[5] А. Исихара, *Статистическая физика* (Мир, Москва, 1973).

[6] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головко, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).

CONFIGURATIONAL INTEGRAL OF THE ION SYSTEM IN A POROUS MATRIX

Yu. L. Blazhyevskyi

Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Svientsitskii St., Lviv, UA–79011, Ukraine

Free energy for a system of point ions in a porous matrix of charged hard spheres is calculated. The calculations are based on the collective variables method with replica approach for the initial expressions. In the random phase approximation general formulae for the free energy are obtained. It is shown that the non-point nature of the matrix particles leads to qualitative changes in the thermodynamic functions of the system under consideration.