

## ВЛАСТИВОСТІ ДВОФАЗНОГО ПЛИНУ ДВОРІВНЕВИХ АТОМІВ З УРАХУВАННЯМ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ

В. М. Мигаль<sup>1</sup>, О. В. Держко<sup>2,1,3</sup>

<sup>1</sup> Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики,  
вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

<sup>3</sup> Міжнародний центр теоретичної фізики імені Абдуса Салама,  
Страда Кост'єра, 11, Трієст, I-34151, Італія  
(Отримано 1 червня 2013 р.)

Запропоновану раніше теорію неоднорідного плинду дворівневих атомів [Журн. фіз. до-сл. **1**, 402 (1997); Журн. фіз. досл. **9**, 156 (2005)] поліпшено врахуванням близького порядку, зумовленого короткосяжними взаємодіями. Досліджено зміни фазової діаграми пара-рідина, профілю густини плинду у випадку планарної міжфазної поверхні, а також коефіцієнта поверхневого натягу, які зумовлені виходом за межі простого середньопольового наближення.

**Ключові слова:** метод функціонала густини, профіль густини, поверхневий натяг.

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

### I. ВСТУПНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У наших недавніх працях [1] ми розвинули просту мікроскопічну теорію плинду дворівневих атомів, яка дає змогу простежити вплив зовнішнього електричного поля чи резонансного опромінення на такі макроскопічні властивості неоднорідної системи, як бінодаль, спінодаль, коефіцієнт поверхневого натягу чи нуклеаційний бар'єр для фазового переходу пари в рідину або рідини в пару. Формально розгляд виглядає, як для системи частинок із потенціалом Сазерленда (із показником 6), однак глибина потенціалу залежить від величини напруженості електричного поля чи концентрації збуджених атомів. Установлення цих залежностей є одним із головних результатів праці [1], бо вони дають змогу зрозуміти зв'язок між зовнішніми впливами й зумовленими ними макроскопічними властивостями плинду. Зрозуміло також, що природно користуватися одиницями виміру, які пов'язані з характеристиками дворівневого атома (а не з параметрами потенціалу Сазерленда).

Розвинена у працях [1] теорія використовує метод функціонала густини [2–4]. При цьому короткосяжне відштовхування враховують у локальному наближенні, що відповідає рівнянню стану твердих кульок Карнагана–Старлінга, а далекосяжна взаємодія — у нелокальному середньопольовому наближенні. Хоча такий підхід широко використовують різні дослідники, він не позбавлений деяких недоліків [2]. Зокрема середньопольове врахування далекосяжної взаємодії приводить до об'ємних і міжфазних характеристик, які відрізняються кількісно від даних комп'ютерних симуляцій (для плинду Ленарда–Джонса дивись, наприклад, праці [5, 6]; на цей недолік звернено увагу і у праці [7]).

Мета цієї праці — поліпшити попередню теорію [1], вийшовши за межі середньопольового наближення для далекосяжних взаємодій у дусі праці [7] (зауважимо, що є й інші варіанти такого поліпшення,

дивись, поклики в [7] і, зокрема, працю [8], а також [9–11]). Виходитимемо з відомого початкового виразу в методі функціонала густини для функціонала великого термодинамічного потенціалу

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\mathbf{r})] = & F_{CS}[\rho(\mathbf{r})] \\ & + \frac{1}{2} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq \sigma} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & - \mu \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (1.1)$$

який ураховує короткосяжне відштовхування твердих кульок діаметром  $\sigma$  у формі Карнагана–Старлінга

$$\begin{aligned} F_{CS}[\rho(\mathbf{r})] = & kT \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \left( \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) \right. \\ & \left. + \frac{-1 + 6v\rho(\mathbf{r}_1) - 4v^2\rho^2(\mathbf{r}_1)}{(1 - v\rho(\mathbf{r}_1))^2} \right), \end{aligned} \quad (1.2)$$

( $\mu$  — хімічний потенціал,  $\Lambda$  — довжина теплової хвилі де Бройля, а  $v = \pi\sigma^3/6$ ), а в доданку, що враховує далекосяжну взаємодію,

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \simeq & \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \bar{\rho}) \\ \simeq & \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

— парна функція розподілу,  $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho})$  — радіальна функція розподілу,

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = -\frac{3\sigma^3 a}{2\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} \quad (1.4)$$

— притягальна частина далекосяжного потенціалу попарної взаємодії,  $a = v(E_1 - E_0)\aleph^2/32$ ,  $E_1 - E_0$  — енергія збудження атома,  $\aleph = |\mathbf{p}|^2/(\sigma^3(E_1 - E_0))$  — безрозмірний параметр, який характеризує атом (у подальших числових розрахунках покладено  $\aleph = 1$ ),  $|\mathbf{p}|$  — величина електричного дипольного моменту переходу між основним і збудженим станами атома.

На відміну від середньопольового підходу [1], коли при  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq \sigma$

$$g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho}) = 1, \quad \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \simeq \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2), \quad (1.5)$$

радіальна функція розподілу  $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho})$  тепер не дорівнює одиниці, а залежить від відстані й густини, що відображає близький порядок, сформований короткосяжним відштовхуванням. Підкреслимо, що взятий вираз (1.3) містить наближення: ми беремо радіальну функцію розподілу для однорідної системи з середньою однорідною густиною  $\bar{\rho}$ .

Середню густиною  $\bar{\rho}$  в радіальній функції розподілу  $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho})$  можна вибрати, наприклад, у вигляді [5]

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} (\rho(\mathbf{r}_1) + \rho(\mathbf{r}_2)). \quad (1.6)$$

Інший вибір [6] —

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} (\rho_v(\mathbf{r}_1) + \rho_v(\mathbf{r}_2)), \quad (1.7)$$

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi r_v^3} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \leq r_v} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}').$$

Тут огрублена густина  $\rho_v(\mathbf{r})$  є усередненою локальною густиною в кулі радіусом  $r_v$  навколо точки  $\mathbf{r}$ . Звичайно беруть  $r_v$  близьким до  $\sigma$ .

Рівняння для рівноважної густини  $\rho(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (1.8)$$

залежно від того, як вибираємо середню густиною — у вигляді (1.6) чи у вигляді (1.7), матиме різний вигляд.

Якщо взяти середню густиною згідно з (1.6), то рівняння (1.8) запишемо так:

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + \frac{8v\rho(\mathbf{r}) - 9v^2\rho^2(\mathbf{r}) + 3v^3\rho^3(\mathbf{r})}{(1 - v\rho(\mathbf{r}))^3} \right) + \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}| \geq \sigma} d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|, \bar{\rho}) U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|) \\ & + \frac{\rho(\mathbf{r})}{2} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}| \geq \sigma} d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \frac{\partial g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|, \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Якщо ж узяти середню густиною згідно з (1.7), то рівняння (1.8) запишемо так:

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + \frac{8v\rho(\mathbf{r}) - 9v^2\rho^2(\mathbf{r}) + 3v^3\rho^3(\mathbf{r})}{(1 - v\rho(\mathbf{r}))^3} \right) + \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}| \geq \sigma} d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|, \bar{\rho}) U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|) \\ & + \frac{3}{8\pi r_v^3} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1| \leq r_v} d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \int_{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \geq \sigma} d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \frac{\partial g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|, \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} U(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Далі ми дослідимо плин (1.1), (1.2), (1.3), (1.4), беручи середню густиною або з рівняння (1.6), або з рівняння (1.7). Ми почнемо з однорідного випадку і збудуємо фазову діаграму пара-рідина. Потім розглянемо випадок планарної міжфазної поверхні та знайдемо профіль густини й обчислимо коефіцієнт поверхневого натягу. Ми покажемо, до чого приводить урахування близького порядку, зумовленого короткосяжним відштовхуванням, тобто використання рівнянь (1.3), (1.6) або рівнянь (1.3), (1.7), замість середньопольового рівняння (1.5).

## II. ВЛАСТИВОСТІ ОДНОРІДНОГО ПЛИНУ. ФАЗОВА ДІАГРАМА ПАРА-РІДИНА

Поцікавимося властивостями описаного однорідного плинку. Для цього треба досліджувати функціонали, які залежать від однорідної густини; у такому разі вони є функціями густини. Отже, однорідні властивості отримуємо, коли працюватимемо з великим термодинамічним потенціалом (1.1) як наступною функцією густини

$$\Omega(\rho) = kTV\rho \left( \ln(\Lambda^3\rho) + \frac{-1 + 6v\rho - 4v^2\rho^2}{(1 - v\rho)^2} \right) \quad (2.11)$$

$$+ a_1(\rho)V\rho^2 - \mu V\rho,$$

а хімічний потенціал (дивись (1.9) чи (1.10)) визначитимемо з рівняння

$$\mu = kT \left( \ln(\Lambda^3\rho) + \frac{8v\rho - 9v^2\rho^2 + 3v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3} \right) \quad (2.12)$$

$$+ \rho(2a_1(\rho) + \rho a_2(\rho)),$$

де

$$a_1(\rho) = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 g(r, \rho) U(r),$$

$$a_2(\rho) = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \frac{\partial g(r, \rho)}{\partial \rho} U(r).$$

Відзначимо, що обидва вибори для середньої густини (1.6) чи (1.7) приводять до однакового рівняння для густини в однорідному випадку (2.12). Значення написаного вище великого термодинамічного потенціалу як функції густини (2.11) при густині, знайденій із рівняння (2.12), дасть значення великого термодинамічного потенціалу однорідного плинину  $\Omega$ .

Потрібний для дальших розрахунків аналітичний вигляд радіальної функції розподілу  $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho})$  (нагадаємо, що наші вирази містять і похідні за густиною від радіальної функції розподілу) можна знайти в низці публікацій, дивись, наприклад, [12–16]. При цьому нам видається чи не найзручнішим компактний аналітичний вираз для радіальної функції розподілу  $g(r, \rho)$  моделі твердих кульок, який досить легко дозволяє розраховувати й похідні за густиною і який отримали недавно А. Трохимчук і співавтори [16] (див. Додаток). Надалі ми користуватимемося саме цим результатом для радіальної функції розподілу  $g(r, \rho)$ .

Із термодинаміки відомо, що великий термодинамічний потенціал  $\Omega$  є значенням величини  $-pV$ , де  $p$  — тиск системи, а  $V$  — її об'єм. Підставляючи хімічний потенціал (2.12) в (2.11), приходимо до рівняння стану плинину

$$-\frac{\Omega}{V} = p = kT\rho \frac{1 + v\rho + v^2\rho^2 - v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3} \quad (2.13)$$

$$+ \rho^2 (a_1(\rho) + \rho a_2(\rho)).$$

Рівняння (2.13), що визначає рівноважну густину  $\rho$ , при достатньо низьких температурах (нижчих за критичну температуру  $T_c$ ) може мати два розв'язки, які

дають те саме значення великого термодинамічного потенціалу системи  $\Omega$ . Це означає, що плин може перебувати у вигляді двох фаз (вони різняться густиною), які співіснують. Критичні параметри  $T_c$ ,  $p_c$ ,  $\rho_c$  визначаємо зі системи рівнянь

$$p = p(\rho, T), \quad \left. \frac{\partial p(\rho, T)}{\partial \rho} \right|_T = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p(\rho, T)}{\partial \rho^2} \right|_T = 0. \quad (2.14)$$

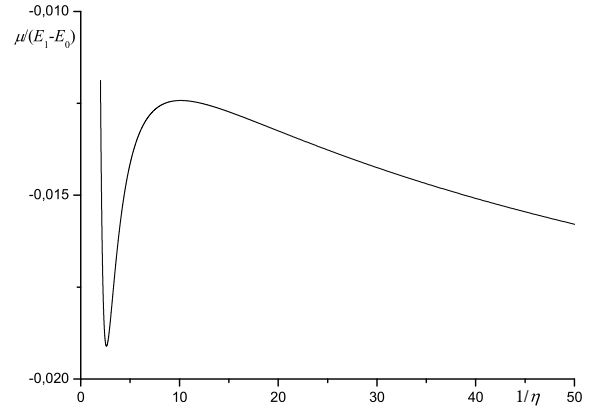


Рис. 1. Хімічний потенціал  $\mu$  (2.12) (у безрозмірних одиницях  $\mu/(E_1 - E_0)$ ) при температурі  $\tau = 0.75\tau_c$ .

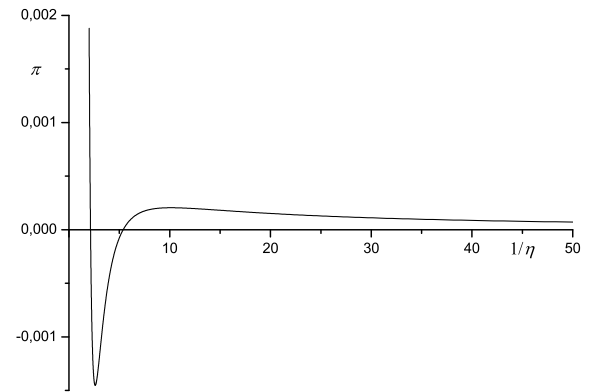


Рис. 2. Ізотерма  $p(\rho)$  (2.14) при температурі  $\tau = 0.75\tau_c$ .

Виконуючи числові розрахунки, користуватимемося безрозмірними величинами, а саме: безрозмірною температурою  $\tau = kT/(E_1 - E_0)$ , безрозмірною густиною  $\eta = v\rho$ , безрозмірним тиском  $\pi = pv/(E_1 - E_0)$  тощо.

У праці [1] для критичних параметрів знайдено такі значення:  $\tau_c \approx 0.00294777$ ,  $\eta_c \approx 0.13044388$ ,  $\pi_c \approx 0.00013803$ . Це значення критичних параметрів у наближенні середнього поля. Якщо ж урахувати близький порядок, зумовлений короткосяжним відштовхуванням твердих кульок, то для

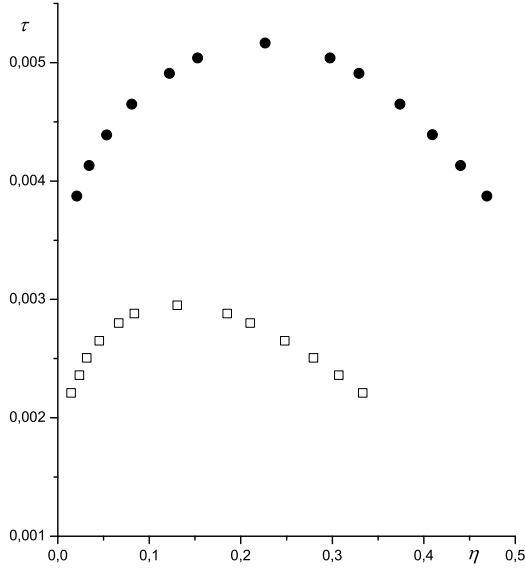


Рис. 3. Фазова діаграма у площині густина–температура. Квадратики відповідають результату в наближенні середнього поля, а кружечки — результату з урахуванням близького порядку.

критичної точки матимемо такі значення:  $\tau_c \approx 0.00516546$ ,  $\eta_c \approx 0.22656043$ ,  $\pi_c \approx 0.00054797$ . Ці дані розумно узгоджуються з іншими результатами для плин у Сазерленда, дивись, наприклад, праці [10]. На рис. 1 показана типова залежність хімічного потенціалу  $\mu$  від густини  $\rho$  при  $T = 0.75T_c$ , знайдена згідно

з рівнянням (2.12), а на рис. 2 — типова залежність тиску  $p$  від густини  $\rho$  при цій же температурі, знайдена згідно з рівнянням (2.13). Фазова діаграма (визначена з рівнянь (2.11), (2.12), (2.13), (2.14)) показана на рис. 3. Тут квадратики відповідають результату в наближенні середнього поля, а кружечки — результату з урахуванням близького порядку. Порівнюючи ці результати, бачимо, що врахування близького порядку приводить до помітних кількісних змін: критична температура і критична густина зростають майже вдвічі, а критичний тиск — майже в чотири рази. Подібні зміни у фазовій діаграмі після врахування близького порядку були виявлені і для інших модельних систем, дивись, наприклад, [7] і наведені там поклики.

### III. ПЛАНАРНА МІЖФАЗНА ПОВЕРХНЯ. КОЕФІЦІЄНТ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

Розглянемо далі двофазний плин при температурі, нижчій за критичну, з планарною міжфазною поверхнею. Знайдемо рівноважну густину такого двофазного плин у. Рівняння для густини тепер повинне мати відповідну симетрію: густина мусить бути залежною лише від висоти, якою вважаємо  $z$ -координату, тобто шукатимемо  $\rho(z)$ . При цьому вважатимемо, що плин поміщений у циліндричну посудину радіусом  $\mathcal{R} \rightarrow \infty$  і висотою  $\mathcal{L}$ , вісь  $z$  системи координат спрямована уздовж осі циліндра, початок системи координат вибрано посередині висоти циліндра. Наша задача — знайти залежний від висоти розв’язок  $\rho(z)$  рівняння для рівноважної густини (1.9) чи (1.10).

Для циліндричної симетрії рівняння (1.9) для рівноважного профілю густини  $\rho(z)$  має вигляд:

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(z)) + \frac{8v\rho(z) - 9v^2\rho^2(z) + 3v^3\rho^3(z)}{(1 - v\rho(z))^3} \right) \\ & + 2\pi \left( \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{z-\sigma} dz_1 \rho(z_1) \int_0^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 U \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2} \right) \left( g \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1) \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g(\sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right) \\ & + \int_{z-\sigma}^{z+\sigma} dz_1 \rho(z_1) \int_{\sqrt{\sigma^2 - (z - z_1)^2}}^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 U \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2} \right) \left( g \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1) \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g(\sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1))}{\partial \bar{\rho}} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_{z+\sigma}^{\frac{z}{2}} dz_1 \rho(z_1) \int_0^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 U \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2} \right) \left( g \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1) \right) \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g(\sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1))}{\partial \bar{\rho}} \right) \Bigg), \\
 & \bar{\rho}(z_1, z_2) = \frac{1}{2} (\rho(z_1) + \rho(z_2)).
 \end{aligned}$$

Подібно рівняння (1.10) для профілю густини  $\rho(z)$  запишемо так:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(z)) + \frac{8v\rho(z) - 9v^2\rho^2(z) + 3v^3\rho^3(z)}{(1 - v\rho(z))^3} \right) \tag{3.16} \\
 & + 2\pi \left( \int_{-\frac{z}{2}}^{z-\sigma} dz_1 \rho(z_1) \int_0^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 g \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1) \right) U \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2} \right) \right. \\
 & + \int_{z-\sigma}^{z+\sigma} dz_1 \rho(z_1) \int_{\sqrt{\sigma^2 - (z - z_1)^2}}^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 g \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1) \right) U \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2} \right) \\
 & + \int_{z+\sigma}^{\frac{z}{2}} dz_1 \rho(z_1) \int_0^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 g \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \bar{\rho}(z, z_1) \right) U \left( \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2} \right) \Bigg) \\
 & + \frac{3\pi}{4r_v^3} \int_{z-r_v}^{z+r_v} dz_1 \rho(z_1) (r_v^2 + (z - z_1)^2) \\
 & \times \left( \int_{-\frac{z}{2}}^{z_1-\sigma} dz_2 \rho(z_2) \int_0^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 \frac{\partial g(\sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}, \bar{\rho}(z_1, z_2))}{\partial \bar{\rho}} U \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2} \right) \right. \\
 & + \int_{z_1-\sigma}^{z_1+\sigma} dz_2 \rho(z_2) \int_{\sqrt{\sigma^2 - (z_1 - z_2)^2}}^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 \frac{\partial g(\sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}, \bar{\rho}(z_1, z_2))}{\partial \bar{\rho}} U \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2} \right) \\
 & + \int_{z_1+\sigma}^{\frac{z}{2}} dz_2 \rho(z_2) \int_0^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 \frac{\partial g(\sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}, \bar{\rho}(z_1, z_2))}{\partial \bar{\rho}} U \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2} \right) \Bigg), \\
 & \bar{\rho}(z_1, z_2) = \frac{1}{2} (\rho_v(z_1) + \rho_v(z_2)), \quad \rho_v(z) = \frac{3}{4\pi r_v^3} \int_{z-r_v}^{z+r_v} dz' \rho(z') (r_v^2 - (z - z')^2).
 \end{aligned}$$

Згідно з [6], радіус  $r_v$  ми беремо рівним  $r_v = 0.8\sigma$ .

На рис. 4 наведено профіль густини для планарної міжфазної поверхні при температурі  $T = 0.75T_c$ , отриманий у різних наближеннях. При цьому для середньопольової теорії  $\tau_c \approx 0.00294777$ , а для наближень, що враховують близький порядок,  $\tau_c \approx 0.00516546$  (див. вище). Із рисунка видно, що різний вибір середньої густини  $\bar{\rho}$  (див. рівняння (1.6) і (1.7)) практично не змінює профілю густини.

Знайдений профіль густини дає змогу обчислити коефіцієнт поверхневого натягу. Ми маємо неоднорід-

ний плин у циліндрі радіусом  $\mathcal{R} \rightarrow \infty$  і висотою  $\mathcal{L}$  при  $T < T_c$  у вигляді двох фаз у рівновазі зі плоскою міжфазною поверхнею при тиску  $p(T)$  і значенні хімічного потенціалу  $\mu(T)$ . Залежний від висоти розв'язок  $\rho(z)$ , знайдений із рівнянь для рівноважної густини (3.15) або (3.16), дає значення великого термодинамічного потенціалу неоднорідного плинку  $\Omega$ , а отже і внесок міжфазної поверхні в цю величину  $\Omega - (-p \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L})$ . У результаті знаходимо й коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$ . Маємо

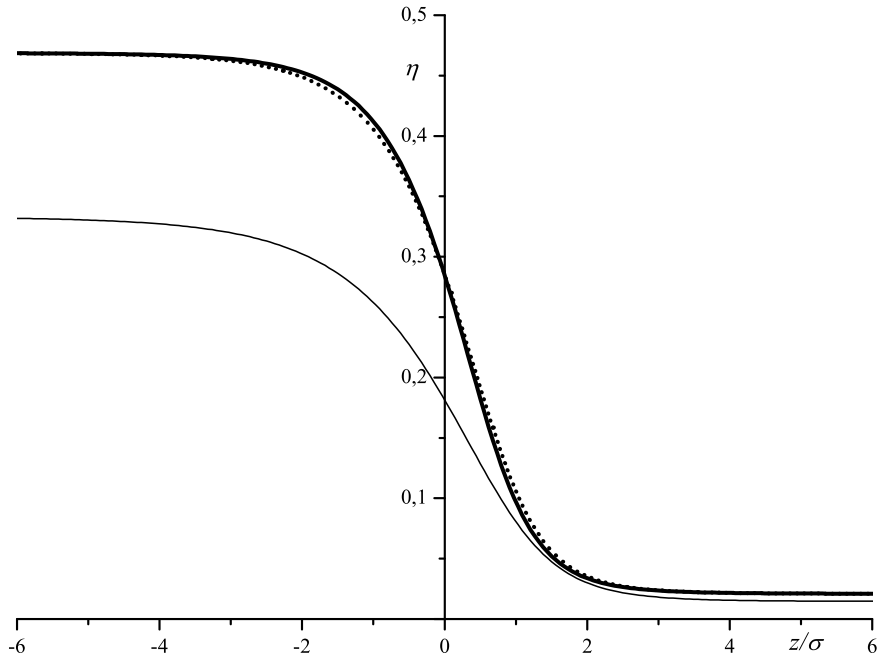


Рис. 4. Профіль густини при температурі  $\tau = 0.75\tau_c$ . Жирна суцільна крива — розв'язок рівняння (3.15), жирна пунктирна крива — розв'язок рівняння (3.16), тонка суцільна крива — результат у середньопольовому наближенні.

$$\gamma = \frac{\Omega - (-p \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L})}{\pi \mathcal{R}^2}, \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \Omega = & \frac{\pi \mathcal{R}^2}{\beta} \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dz_1 \rho(z_1) \left( \ln(\Lambda^3 \rho(z_1)) + \frac{8v\rho(z_1) - 9v^2\rho^2(z_1) + 3v^3\rho^3(z_1)}{(1 - v\rho(z_1))^3} \right. \\ & - \pi\beta \left( \frac{\mu}{\pi} - \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{z_1 - \sigma} dz_2 \rho(z_2) \int_0^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 g \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}, \bar{\rho}(z_1, z_2) \right) U \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2} \right) \right. \\ & + \int_{z_1 - \sigma}^{z_1 + \sigma} dz_2 \rho(z_2) \int_{\sqrt{\sigma^2 - (z_1 - z_2)^2}}^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 g \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}, \bar{\rho}(z_1, z_2) \right) U \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2} \right) \\ & \left. \left. + \int_{z_1 + \sigma}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dz_2 \rho(z_2) \int_0^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 g \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}, \bar{\rho}(z_1, z_2) \right) U \left( \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2} \right) \right) \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

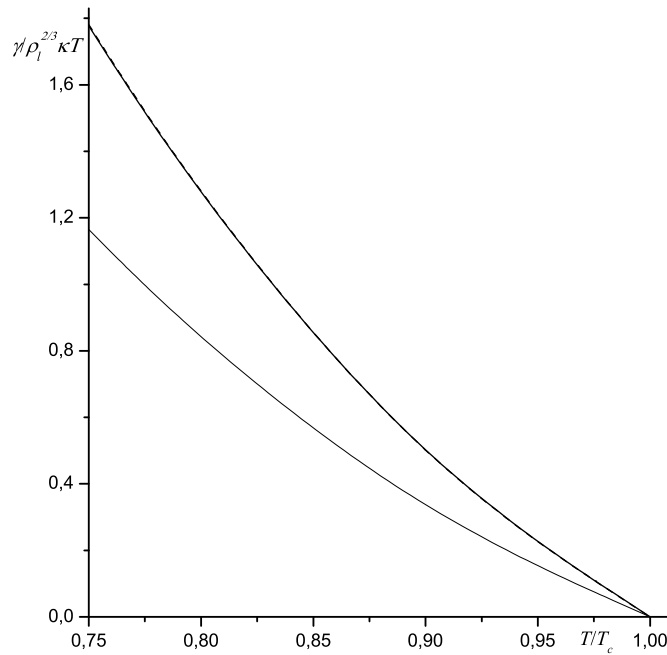


Рис. 5. Поверхневий натяг  $\gamma$  (у безрозмірних одиницях  $\gamma/\rho_l^{2/3} kT$ ; тут  $\rho_l$  — густина рідини) як функція температури  $T$ . Тонка суцільна крива відповідає наближенню середнього поля, жирна суцільна крива розрахована з профілем густини, отриманим із рівняння (3.15), жирна штрихова крива (яка практично збігається з жирною суцільною кривою) розрахована з профілем густини, отриманим із рівняння (3.16). При температурі  $\tau = 0.75\tau_c$ :  $\gamma/(\rho_l^{2/3} kT) \approx 1.77729$  — для профілю густини (3.15);  $\gamma/(\rho_l^{2/3} kT) \approx 1.78116$  — для профілю густини (3.16);  $\gamma/(\rho_l^{2/3} kT) \approx 1.16506$  — у наближенні середнього поля.

На рис. 5 наведена температурна залежність коефіцієнта поверхневого натягу для розглянутого плинну. Як видно з рис. 5, наближення середнього поля дає якісно правильну залежність від температури, але значення поверхневого натягу дещо занижені. Цей висновок узгоджується з отриманою в попередньому розділі фазовою діаграмою (див. рис. 3). Для кількісного розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу недостатньо середньопольової теорії, а потрібно будувати вищі наближення, ураховуючи зумовлений короткосяжними взаємодіями близький порядок.

$$a = \frac{v(E_1 - E_0)\aleph^2}{48} (1 + 2\aleph^2 \mathcal{E}^2), \quad (4.19)$$

де  $\mathcal{E} = |\mathbf{E}|\sigma^3/|\mathbf{p}|$  — безрозмірна величина напруженості зовнішнього електричного поля. (Тут множник  $1/48$ , замість  $1/32$ , з'явився через усереднення за орієнтаціями дипольних моментів переходу атомів, дивись [1].) У випадку наявності збуджених атомів

$$a = \frac{v(E_1 - E_0)\aleph^2}{32} \left( 1 - 2c_1 + 2(1 - c_1)c_1 \frac{E_1 - E_0}{kT} \right), \quad (4.20)$$

#### IV. ВИСНОВКИ

У нашому розгляді ми обмежилися загальним випадком плинну дворівневих атомів, мікроскопічні властивості якого заховані в параметрі  $a$ . Ми не конкретизували залежності від величини напруженості зовнішнього електричного поля чи від концентрації збуджених атомів, які в межах цього підходу містяться лише в параметрі  $a$ . Але знайдені результати, зрозуміло, дають змогу продемонструвати вплив цих чинників із використанням описаного поліпшеного наближення. Детальніше в цьому дослідженні ми взяли параметр  $a$  у вигляді  $a = v(E_1 - E_0)\aleph^2/32$ . У випадку наявності зовнішнього електричного поля

де  $c_1$  — концентрація атомів у збудженому стані. У працях [1] продемонстровано, як змінюється фазова діаграма пара-рідина, профіль густини для планарної міжфазної поверхні чи коефіцієнт поверхневого натягу в середньопольовому наближенні при  $\mathcal{E} \neq 0$  чи  $c_1 \neq 0$ . При цьому результати для  $\mathcal{E} = 0$  і  $c_1 = 0$  відповідають квадратикам на рис. 3 і тонким суцільним лініям на рис. 4 і 5. Тому, комбінуючи результати стосовно впливу наявності електричного поля чи збуджених атомів із праць [1] і результати, показані на рис. 3, 4 і 5, можна мати уявлення про передбачення поза межами середньопольової теорії для, скажімо, коефіцієнта поверхневого натягу плинну дворівневих атомів за наявності електричного поля чи збуджених атомів.

ДОДАТОК

Для повноти викладу наведемо аналітичний вираз для радіальної функції розподілу  $g(r, \rho)$  моделі твердих кульбок із праці [16] ( $0.2 \leq \rho\sigma^3 \leq 0.9$ ):

$$\begin{aligned} g(r, \rho) &= 0, \quad r < \sigma, \\ g(r, \rho) &= \frac{A}{r} e^{\mu[r-\sigma]} + \frac{B}{r} \cos(\beta[r-\sigma] + \gamma) e^{\alpha[r-\sigma]}, \quad \sigma \leq r \leq r^*, \\ g(r, \rho) &= 1 + \frac{C}{r} \cos(\omega r + \delta) e^{-\kappa r}, \quad r \geq r^*. \end{aligned}$$

Тут уведені такі позначення ( $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ ):

$$\begin{aligned} \mu\sigma &\equiv \mu_0\sigma = \frac{2\eta}{1-\eta} \left( -1 - \frac{d}{2\eta} + \frac{\eta}{d} \right), \\ \gamma &\equiv \gamma_0 = \arctan \left\{ -\frac{1}{\beta_0} \frac{[\sigma(\alpha_0[\alpha_0^2 + \beta_0^2] - \mu_0[\alpha_0^2 - \beta_0^2])(1 + \frac{1}{2}\eta) + (\alpha_0^2 + \beta_0^2 - \mu_0\alpha_0)(1 + 2\eta)]}{\sigma(\alpha_0^2 + \beta_0^2 - 2\mu_0\alpha_0)(1 + \frac{1}{2}\eta) - \mu_0(1 + 2\eta)} \right\}, \\ \alpha_0\sigma &= \frac{2\eta}{1-\eta} \left( -1 + \frac{d}{4\eta} - \frac{\eta}{2d} \right), \\ \beta_0\sigma &= \frac{2\eta}{1-\eta} \sqrt{3} \left( -\frac{d}{4\eta} - \frac{\eta}{2d} \right), \\ d &= \left[ 2\eta \left( \eta^2 - 3\eta - 3 + \sqrt{3(\eta^4 - 2\eta^3 + \eta^2 + 6\eta + 3)} \right) \right]^{1/3}, \\ \omega\sigma &= \omega_0\sigma = -0.682 \exp(-24.697\eta) + 4.720 + 4.450\eta, \\ \kappa\sigma &= \kappa_0\sigma = 4.674 \exp(-3.935\eta) + 3.536 \exp(-56.27\eta), \\ \alpha\sigma &= 44.554 + 79.868\eta + 116.432\eta^2 - 44.652 \exp(2\eta), \\ \beta\sigma &= -5.022 + 5.857\eta + 5.089 \exp(-4\eta), \\ r^*/\sigma &= 2.0116 - 1.0647\eta + 0.0538\eta^2, \\ g_m &= 1.0286 - 0.6095\eta + 3.5781\eta^2 - 21.3651\eta^3 + 42.6344\eta^4 - 33.8485\eta^5, \\ B &= \frac{g_m - (\sigma g_\sigma^{\text{expt}}/r^*) \exp \mu[r^* - \sigma]}{\cos(\beta[r^* - \sigma] + \gamma) \exp \alpha[r^* - \sigma] - \cos \gamma \exp \mu[r^* - \sigma]} r^*, \\ A &= \sigma g_\sigma^{\text{expt}} - B \cos \gamma, \\ \delta &= -\omega r^* - \arctan \frac{\kappa r^* + 1}{\omega r^*}, \\ C &= \frac{r^*[g_m - 1] \exp \kappa r^*}{\cos(\omega r^* + \delta)}, \\ g_\sigma^{\text{expt}} &= \frac{1}{4\eta} \left( \frac{1 + \eta + \eta^2 - 2/3\eta^3 - 2/3\eta^4}{(1-\eta)^3} - 1 \right). \end{aligned}$$



- [1] О. В. Держко, В. М. Мигаль, Журн. фіз. досл. **1**, 402 (1997); **2**, 339 (1998); **4**, 424 (2000); О. V. Derzhko, V. M. Myhal, J. Mol. Liquids **92**, 15 (2001); О. В. Держко, В. М. Мигаль, Журн. фіз. досл. **9**, 156 (2005); **10**, 203 (2006); О. Derzhko, V. Myhal, Condens. Matter Phys. **9**, 703 (2006).
- [2] R. Evans, Adv. Phys. **28**, 143 (1979); R. Evans, Density Functional Theory for Inhomogeneous Fluids I: Simple Fluids in Equilibrium. *Lecture Notes at 3rd Warsaw School of Statistical Physics, Kazimierz Dolny, 27 June – 3 July 2009* (Warsaw University Press, 2010), p. 43.
- [3] D. W. Oxtoby, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 7627 (1992).
- [4] О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Вибрані питання теорії неоднорідних класичних рідин: Текст лекцій* (ЛДУ імені Івана Франка, Львів, 1999).
- [5] X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **94**, 4472 (1991).
- [6] S. Sokolowski, J. Fischer, J. Chem. Phys. **96**, 5441 (1992).
- [7] T. Wadewitz, J. Winkelmann, J. Chem. Phys. **113**, 2447 (2000).
- [8] Z. Tang, L. E. Scriven, H. T. Davis, J. Chem. Phys. **95**, 2659 (1991).
- [9] J. Mi, Y. Tang, C. Zhong, J. Chem. Phys. **128**, 054503 (2008).
- [10] R. Melnyk, I. Nezbeda, D. Henderson, A. Trokhymchuk, Fluid Phase Equilibria **279**, 1 (2009); R. Melnyk, P. Orea, I. Nezbeda, A. Trokhymchuk, J. Chem. Phys. **132**, 134504 (2010) і поклики, наведені там.
- [11] S. Zhou, J. Chem. Phys. **135**, 074103 (2011).
- [12] M. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963); W. R. Smith, D. Henderson, Mol. Phys. **19**, 411 (1970).
- [13] S. B. Yuste, A. Santos, Phys. Rev. A **43**, 5418 (1991).
- [14] Y. Tang, B. C.-Y. Lu, Mol. Phys. **90**, 215 (1997).
- [15] T. Boublik, Mol. Phys. **91**, 161 (1997).
- [16] A. Trokhymchuk, I. Nezbeda, J. Jirsák, D. Henderson, J. Chem. Phys. **123**, 024501 (2005); Erratum: *ibid.* **124**, 149902 (2006).

**THE PROPERTIES OF A TWO-PHASE FLUID OF TWO-LEVEL ATOMS  
TAKING INTO ACCOUNT SHORT-RANGE ORDER**

V. M. Myhal<sup>1</sup>, O. V. Derzhko<sup>2,1,3</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Theoretical Physics,  
12 Drahomanov St., UA-79005, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
1 Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

<sup>3</sup>*Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics,  
11 Strada Costiera, Trieste, I-34151, Italy*

The suggested earlier theory of nonuniform fluid of two-level atoms [J. Phys. Studies **1**, 402 (1997); J. Phys. Studies **9**, 156 (2005)] has been improved by taking into account the short-range order owing to short-range interactions. The changes in the vapour-liquid phase diagram, the density profile for planar interface, as well as the surface tension which are conditioned by going beyond a simple mean-field approximation are studied.