

ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ СИСТЕМИ ІОНІВ У ПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Ю.Л. Блажиєвський

Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького 1, Львів, 79011
e-mail: yura@icmp.lviv.ua

Обчислено вільну енергію системи точкових іонів у пористій іонній матриці. Розрахунки виконано в наближенні хаотичних фаз. Показано, що “замороженість” іонів пористого середовища приводить лише до кількісних змін термодинамічних характеристик. Зокрема, внаслідок “замороження” іонів пористої матриці вільна енергія системи зменшується порівняно з вільною енергією двосортної системи іонів різної валентності.

Останнім часом актуальними є дослідження структурних та термодинамічних характеристик системи взаємодіючих частинок у пористих середовищах. Властивістю пористого середовища є майже незмінне положення його частинок у просторі, що дає змогу вважати середовище частково “замороженим”. Тоді поправку ΔF на взаємодію до вільної енергії системи частинок можна означити формулою [1]

$$\Delta F = -\theta \langle \ln Q_1 \rangle_2, \quad (1)$$

де θ – статистична температура, Q_1 – конфігураційний інтеграл системи частинок у зовнішньому полі, що створюється порами, символ $\langle \dots \rangle_2$ означає усереднення за гіббсівським розподілом пористої підсистеми. Як відомо [2], знаючи вільну енергію системи, окрім термодинамічних характеристик, функціональним диференціюванням можна знайти також функції розподілу. Звичайно для розрахунку (1) використовують метод реплік [3]. Зокрема в [4, 5] на основі цього методу проаналізовано вплив пористості на потенціали взаємодії точкових частинок. Аналогічні проблеми у випадку просторово-неоднорідних систем розглянуто в [6]. У нашій праці для обчислення ΔF ми

використаємо метод континуального інтегрування (своєрідний варіант відомого методу колективних змінних [2]).

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

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

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 $e_1 \Phi_{\mathbf{k}}$ – Фур’є-зображення енергії взаємодії іона з усіма частинками пор.

Розрахунок Q_1 методом континуального інтегрування базується на застосуванні гаусівського перетворення

$$e^{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_1^2 X_{\mathbf{k}} X_{-\mathbf{k}}} = \text{const} \int \prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} e^{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} \exp \sum_{\mathbf{k}} i u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}}, \quad (3)$$

де

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

Нормуючу постійну в (3) визначають з умови, що при відсутності частинок ($X_{\mathbf{k}} = 0$) інтеграл за $\rho_{\mathbf{k}}$ дорівнює одиниці. Використавши (2), (3), неважко переконатись, що конфігураційний інтеграл системи точкових іонів у зовнішньому полі матиме вигляд

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

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

$$Q_1 = \exp \left(\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} N_1 u_k^2 e_1^2 \right) \times \quad (5)$$

$$\times \text{const} \int \left(\prod_{\mathbf{k}} d\rho_{\mathbf{k}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(\rho_{\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{\mathbf{k}}}{\theta V u_k} \right) \left(\rho_{-\mathbf{k}} - \frac{i\Phi_{-\mathbf{k}}}{\theta V u_k} \right) \right\} [\bar{Q}(\rho)]^{N_1}$$

$$\bar{Q}(\rho) = \int \frac{d\mathbf{x}}{V} \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k}} u_k e_1 \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \right\}. \quad (6)$$

Розрахунок інтеграла (6) проводимо методом кумулянтних розвинень. Обмежившись наближенням другого кумулянта (це еквівалентно наближенню хаотичних фаз), знаходимо

$$\bar{Q}(\rho) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_1^2 \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\}. \quad (7)$$

Підставивши (7) в (5), бачимо, що інтеграл за $\rho_{\mathbf{k}}$ є гаусівським. Після його обчислення одержимо

$$\ln Q_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln \left[1 + N_1 e_1^2 u_k^2 \right] \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{N_1 e_1^2 / \theta^2 V^2}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2} \Phi_{\mathbf{k}} \Phi_{-\mathbf{k}}. \quad (8)$$

Згідно з (1), $\ln Q_1$ потрібно усереднити за гіббсівським розподілом частинок пористого середовища. Записавши $\Phi_{\mathbf{k}}$ у вигляді

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \alpha_{\mathbf{k}}(j),$$

де $\alpha_k(j)$ – Фур'є-зображення потенціалу взаємодії іона з однією частинкою пористого середовища, r_j – координати пор, бачимо, що для цього потрібно розрахувати вираз

$$\langle \Phi_k \Phi_{-k} \rangle_2 = \frac{1}{Q_2} \int d\gamma_N \left[\sum_j \alpha_k(j) \alpha_{-k}(j) + \sum_{j \neq l} \alpha_k(j) \alpha_{-k}(l) e^{ik(r_j - r_l)} \right] \times e^{-u(\gamma)/\theta}. \quad (9)$$

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 (9) не залежить від конкретної структури N_2 частинок пористої матриці. Надалі розглянемо випадок, коли пориста матриця містить N_2 іонів заряду e_2 . Подібну модель використано в [4, 5] для дослідження ефектів екранування іонних взаємодій. Тоді $\alpha_k(j) = \frac{4\pi}{k^2} e_2$, і формула (9) набуває вигляду

$$\langle \Phi_k \Phi_{-k} \rangle = \left(\frac{4\pi}{k^2} \right)^2 e_2^2 \left[N_2 + \frac{1}{Q_2} \int d^{3N} r \sum_{j \neq l} e^{ik(r_j - r_l)} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} u_k^2 e_2^2 \sum_{j \neq l} e^{ik(r_j - r_l)} \right) \right], \quad (10)$$

де u_k визначається формулою (4).

Бачимо, що другий доданок у квадратних дужках (10) можна представити у вигляді

$$-\frac{2}{e_2^2} \frac{1}{Q_2} \frac{\delta}{\delta u_k^2} Q_2. \quad (11)$$

У наближенні хаотичних фаз

$$Q_2 = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(N_2 e_2^2 u_k^2 - \ln \left[1 + N_2 e_2^2 u_k^2 \right] \right) \right\}. \quad (12)$$

З (10) – (12) знаходимо, що

$$\langle \Phi_k \Phi_{-k} \rangle_2 = \frac{N_2 u_k^4 e_2^2 (\theta V)^2}{1 + N_2 e_2^2 u_k^2}. \quad (13)$$

Таким чином, на основі співвідношень (1), (8), (13) отримаємо таку формулу для поправки ΔF до вільної енергії системи:

$$\Delta F = -\frac{\theta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ N_1 e_1^2 u_k^2 - \ln(1 - N_1 e_1^2 u_k^2) \right\} - \frac{\theta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{N_1 e_1^2 u_k^2}{1 + N_1 e_1^2 u_k^2} \frac{N_2 e_2^2 u_k^2}{1 + N_2 e_2^2 u_k^2}. \quad (14)$$

Тут перша сума є звичайною дебаївською поправкою до вільної енергії системи з N_1 точкових іонів, а друга описує вплив N_2 іонів пористого середовища. Замінивши у (14) суми за \mathbf{k} інтегралами і обчисливши їх, знайдемо

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi} \kappa_1^3 - \frac{\theta V}{8\pi} \frac{\kappa_1^2 \kappa_2^2}{\kappa_1 + \kappa_2} = -\frac{\theta V}{12\pi} \kappa_1^3 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{[\kappa_2/\kappa_1]^2}{1 + \kappa_2/\kappa_1} \right), \quad (15)$$

де $\kappa_1^2 = \frac{4\pi N_1 e_1^2}{V\theta}$, $\kappa_2^2 = \frac{4\pi N_2 e_2^2}{V\theta}$.

Параметри κ_1^{-1} , κ_2^{-1} мають зміст радіусів екранування взаємодії іонів у першій і другій підсистемах. Легко переконатись, що (15) можна переписати у вигляді

$$\Delta F = -\frac{\theta V}{12\pi} \kappa_0^3 \psi,$$

де

$$\psi = \frac{1}{(1+q^2)^{3/2}} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{q^2}{1+q} \right], \quad \kappa_0^2 = \frac{4\pi}{V\theta} (N_1 e_1^2 + N_2 e_2^2), \quad q^2 = \frac{N_2 e_2^2}{N_1 e_1^2}.$$

Параметр q характеризує ступінь пористості системи. При малих значеннях q одержимо $\psi(q) \rightarrow 1$, і тоді ΔF збігається зі звичайною дебаївською поправкою на взаємодію двосортної іонної системи. Як бачимо, $\psi(q)$ не залежить від температури і об'єму системи. Це означає, що в наближенні хаотичних фаз врахування пористості приводить лише до кількісних змін термодинамічних характеристик.

Література

1. Займан Дж., Модели беспорядка. (Мир, Москва, 1982).
2. И.Р. 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. B. Hribar, O. Pizio. A. Trokhymchuk, V. Vlachy, J. Chem. Phys. **109**, 2480 (1998).
5. M.F. Holovko, Z.V. Polishchuk, Cond. Matt. Phys. **2**, 262 (1999).
6. М.Ф. Головки, Є.М. Сов'як, Журн. Фіз. Дослідж. **4**, 391 (2000).

FREE ENERGY OF AN ION SYSTEM IN POROUS MEDIA

Yu.L. Blazhyevskiy

Institute for Condensed Matter Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
1 Svientsitskii St., Lviv, 79011, Ukraine
e-mail: yura@icmp.lviv.ua

Free energy for a system of point ions in porous ion matrix is calculated. The calculation is made in the random phase approximation. The 'quenchedness' of porous ion medium is shown to provide for solely quantitative 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 valence.