

ВЛАСТИВОСТІ ДВОФАЗНОГО ПЛИНУ ДВОРІВНЕВИХ АТОМІВ, ЧАСТИНА З ЯКИХ ПЕРЕБУВАЄ У ЗБУДЖЕНОМУ СТАНІ. МЕТОД ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ

О. В. Держко¹, В. М. Мигаль²

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра теоретичної фізики, вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005

(Отримано 21 грудня 2004 р.)

У методі функціонала густини розглянуто задачу про властивості неоднорідного (двофазного) плинду дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані. Запропоновано функціонал густини великого термодинамічного потенціалу, який ураховує нові ефективні далекосяжні взаємодії між тотожними різнозбудженими атомами (резонансні диполь–дипольні взаємодії). Знайдено критичні параметри, збудовано фазову діаграму, досліджено планарну і сферичну міжфазні поверхні, обчислено коефіцієнт поверхневого натягу й нуклеаційний бар'єр для фазового переходу пари в рідину. Обговорено вплив наявності збуджених атомів на властивості двофазного атомного плинду.

Ключові слова: метод функціонала густини, резонансні диполь–дипольні взаємодії, поверхневий натяг, нуклеаційний бар'єр.

PACS numbers: 64.70.Fx, 82.65.Dp, 62.60.Nh, 64.60.Qb

Задача про рівноважні статистичні властивості газу атомів, частина з яких перебуває у збудженому електронному стані, привертає увагу вже кілька десятків років [1–6]. Атоми у збудженому стані можуть з'являтися в результаті електромагнетного опромінення з частотою, що відповідає енергії переходу атома з основного електронного стану у збуджений. Оскільки тривалість життя збудженого електронного стану значно більша від тривалості установаження рівноваги за поступальними ступенями вільності, така система має виявляти рівноважні властивості при заданій (нерівноважній) концентрації збуджених атомів. З другого боку, у системі тотожних атомів, що перебувають у різних електронних станах, можливе виникнення нових ефективних далекосяжних міжатомних взаємодій — резонансних диполь–дипольних. Такі взаємодії можуть істотно впливати на рівноважні властивості. Зокрема в методі групових розвинень було показано, що навіть малі концентрації збуджених атомів помітно змінюють термодинамічні та структурні властивості й викликають значні зміни критичних параметрів і кривої співіснування пара–рідина [5].

Хоча теоретичний аналіз передбачає нетривіальні зміни у властивостях газу за наявності збуджених атомів, нам невідомі спроби експериментально перевірити висновки теорії. Згадаймо, однак, деякі експериментальні роботи, у яких вивчали подібні системи. Передусім це праці про вплив резонансного опромінення на фазовий перехід пара–рідина в йоді й антрацені [7]. Вони містять результати, в основному, якісного дослідження, хоча для антрацену автори отримали експериментально навіть фазову діаграму для кількох значень інтенсивності фотозбудження. Інші експерименти [8] стосуються фотонуклеації, тобто зародкоутворення в парі, що опромінюється світлом, яке поглинається. Такі кількісні дослідження впливу ре-

зонансного опромінення на нуклеацію виконані для ртуті й цезію. Основний висновок, який можна зробити з цих праць, такий: при резонансному опроміненні зони нуклеації спостерігається різке зростання швидкості нуклеації. Наведені експериментальні дані, наскільки нам відомо, досі не мають вичерпного теоретичного пояснення. Можна думати, що спостережані результати могли б бути витлумачені на основі теорії зародкоутворення рідкої фази в парі, що містить атоми у збуджених станах; такі атоми з'являються в результаті резонансного опромінення. До сьогодні такої теорії нуклеації не розроблено.

У цій статті ми пропонуємо теорію нуклеаційних явищ у плинду дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані. З одного боку, ми використовуємо підхід, який розвинув Д. Окстобі зі співробітниками [9] і який ґрунтується на методі функціонала густини [10]. Ця схема дає змогу отримати величини, що вимірюються в нуклеаційних експериментах, з перших принципів. Раніше ми застосували підхід Д. Окстобі до аналізу впливу зовнішнього електричного поля на властивості двофазного плинду дворівневих атомів [11]. З другого боку, для побудови вихідного функціонала великого термодинамічного потенціалу ми використовуємо розвинуту раніше теорію рівноважних властивостей газу дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані.

План цієї статті такий. Спочатку ми обговорюємо функціонал великого термодинамічного потенціалу плинду дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані. Далі ми знаходимо критичні параметри й будуємо фазову діаграму пара–рідина такої системи. Потім ми розглядаємо двофазний плин з планарною міжфазною поверхнею. Знаходячи в цьому випадку профіль густини, ми обчислюємо коефіцієнт поверхневого натягу. Це дає змогу обчислити

швидкість нуклеації згідно з класичною теорією нуклеації, яка ґрунтується на капілярному наближенні. Нарешті ми розглядаємо двофазний плин зі сферичною міжфазною поверхнею. Знайдений профіль густини в цьому випадку дає змогу обчислити швидкість нуклеації поблизу спінодалі, де класична теорія нук-

леації перестає бути справедливою. Наприкінці статті подано висновки з проведених досліджень.

Вихідним пунктом у побудові теорії неоднорідного плинду дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані, є віряльне рівняння стану з точністю до другого віряльного коефіцієнта [1, 5]

$$\frac{p}{kT} = \rho + \rho^2 \left(4v - \frac{3}{2}v (c_0^2 i_{20} + c_0 c_1 i_{11} + c_1^2 i_{02}) \right) + \dots, \quad (1)$$

$$i_{20} = \int_2^\infty d\rho_{12} \rho_{12}^2 \left(\exp \left(\frac{a^2}{2\tau \rho_{12}^6} \right) - 1 \right),$$

$$i_{11} = \int_2^\infty d\rho_{12} \rho_{12}^2 \left(\exp \left(\frac{a}{\tau \rho_{12}^3} \right) + \exp \left(-\frac{a}{\tau \rho_{12}^3} \right) - 2 \right),$$

$$i_{02} = \int_2^\infty d\rho_{12} \rho_{12}^2 \left(\exp \left(-\frac{a^2}{2\tau \rho_{12}^6} \right) - 1 \right),$$

де ρ — густина плинду, $v = 4\pi\sigma^3/3$, σ — радіус атома, c_0 і $c_1 = 1 - c_0$ — концентрації атомів в основному та збудженому станах,

$$a = \frac{d^2/\sigma^3}{E_1 - E_0},$$

d — величина електричного дипольного моменту переходу між основним і збудженим станами атома, $E_1 - E_0$ — енергія збудження атома, $\tau = kT/(E_1 - E_0)$ і $\rho_{12} = R_{12}/\sigma$ є безрозмірними змінними температури й відстані. Рівняння (1) враховує короткосяжне відштовхування атомів з потенціалом твердих сфер і далекосяжні міжатомні взаємодії (взаємодії Ван дер Ваальса та резонансні диполь-дипольні взаємодії). Зазначимо, що в (1) не взято до уваги різниці в ефективних радіусах атома в основному і збудженому станах. Урахування такої різниці не викликає принципових труднощів, але формули стають громіздкішими (про дослідження впливу різниці в “розмірах” атома в основному і збудженому станах на рівняння стану, критичні параметри і криву співіснування пара-рідина див. [12]). Для отримання інтерполяційного рівняння стану, яке вже описує фазовий перехід пара-рідина, 1) зробимо заміну

$$1 + 4v\rho + \dots \rightarrow \frac{1 + v\rho + v^2\rho^2 - v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3}$$

(наближення Карнагана-Старлінга) і 2) візьмемо для

i_{20} , i_{11} , i_{02} лише перші неznикаючі доданки в їх розвиненні за степенями параметра a , тобто

$$i_{20} \approx \int_2^\infty d\rho_{12} \rho_{12}^2 \left(\frac{a^2}{2\tau \rho_{12}^6} \right) = \frac{a^2}{48\tau},$$

$$i_{11} \approx \frac{a^2}{24\tau^2},$$

$$i_{02} \approx -\frac{a^2}{48\tau}.$$

У результаті матимемо

$$\frac{p}{kT} = \rho \frac{1 + v\rho + v^2\rho^2 - v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3} - \frac{a(c_1, T)}{kT} \rho^2, \quad (2)$$

$$a(c_1, T) = \frac{a^2}{32} v (E_1 - E_0) \left(c_0 - c_1 + 2c_0 c_1 \frac{E_1 - E_0}{kT} \right).$$

Рівень обґрунтованости рівняння стану (2) такий, як і добре відомого рівняння Ван дер Ваальса. Хоча ми виходили з віряльного рівняння стану (1), яке справедливе лише для малих густин, рівняння (2) вважатимемо застосовним, уже як інтерполяційне рівняння, і для великих густин.

Беручи до уваги (2), візьмемо функціонал великого термодинамічного потенціалу для розгляданої системи в такому вигляді:

$$\begin{aligned}
 \Omega[\rho(\mathbf{r})] &= kT \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \left(\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) + \frac{-1 + 6v\rho(\mathbf{r}_1) - 4v^2\rho^2(\mathbf{r}_1)}{(1 - v\rho(\mathbf{r}_1))^2} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq 2\sigma} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \left(c_0^2 U_{20}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - c_0 c_1 \frac{(U_{11}^1(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|))^2 + (U_{11}^2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|))^2}{2kT} \right. \\
 &\left. + c_1^2 U_{02}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \right) - \mu \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \\
 &= kT \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \left(\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) + \frac{-1 + 6v\rho(\mathbf{r}_1) - 4v^2\rho^2(\mathbf{r}_1)}{(1 - v\rho(\mathbf{r}_1))^2} \right) \\
 &- \frac{6\sigma^3 a(c_1, T)}{\pi} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq 2\sigma} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} - \mu \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1). \tag{3}
 \end{aligned}$$

Тут Λ — довжина теплової хвилі де Бройля атома, μ — хемічний потенціал,

$$\begin{aligned}
 U_{20}(r_{12}) &= - (a^2/2r_{12}^6) \sigma^6 (E_1 - E_0), \\
 U_{11}^{1,2}(r_{12}) &= \mp (a/r_{12}^3) \sigma^3 (E_1 - E_0), \\
 U_{02}(r_{12}) &= (a^2/2r_{12}^6) \sigma^6 (E_1 - E_0).
 \end{aligned}$$

Рівноважну густину шукаємо, мінімізуючи $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ щодо $\rho(\mathbf{r})$, а отже як розв'язок такого рівняння

$$\begin{aligned}
 kT \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) + kT \frac{8v\rho(\mathbf{r}_1) - 9v^2\rho^2(\mathbf{r}_1) + 3v^3\rho^3(\mathbf{r}_1)}{(1 - v\rho(\mathbf{r}_1))^3} \\
 - \frac{12\sigma^3 a(c_1, T)}{\pi} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq 2\sigma} d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} - \mu = 0. \tag{4}
 \end{aligned}$$

Підстановка рівноважної густини у (3) дає значення великого термодинамічного потенціалу розгляданої системи $\Omega(T, \mu, V)$. В однорідному випадку, коли $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, зроблений вибір функціонала великого термодинамічного потенціалу (3) приводить до рівняння стану (2) (див. далі).

Цікаво порівняти функціонал (3) з відповідним функціоналом, який використовується для досліджень систем із диполь–дипольними міжчастинковими взаємодіями [13–15]. Наприклад, у праці [15] далекосяжна міжчастинкова взаємодія зумовлена потенціалом Леннарда-Джонса та диполь–дипольною взаємодією. Внесок останньої у функціонал великого термодинамічного потенціалу взято у формі

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq 2\sigma(T)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \int d\theta_{\mathbf{d}_1} d\varphi_{\mathbf{d}_1} d\theta_{\mathbf{d}_2} d\varphi_{\mathbf{d}_2} \alpha(\mathbf{r}_1, \theta_{\mathbf{d}_1}, \varphi_{\mathbf{d}_1}) \alpha(\mathbf{r}_2, \theta_{\mathbf{d}_2}, \varphi_{\mathbf{d}_2}) \\
 \cdot \frac{1}{2kT} \left(\frac{\mathbf{d}^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} \left((\mathbf{n}_{\mathbf{d}_1} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{d}_2}) - 3 \left(\mathbf{n}_{\mathbf{d}_1} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \left(\mathbf{n}_{\mathbf{d}_2} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right) \right)^2, \tag{5}
 \end{aligned}$$

де $\sigma(T)$ є температурно залежним радіусом частинки, $\theta_{\mathbf{d}}$ і $\varphi_{\mathbf{d}}$ — кути, що визначають орієнтацію дипольного моменту \mathbf{d} , $\mathbf{n}_{\mathbf{d}}$ — одиничний вектор уздовж \mathbf{d} , а $\alpha(\mathbf{r}, \theta_{\mathbf{d}}, \varphi_{\mathbf{d}})$ — орієнтаційний профіль. Відповідний внесок у (3) резонансних диполь–дипольних взаємодій не містить інтегрування за орієнтаціями. Як було показано у праці [16] для однорідної системи з резонансними диполь–дипольними взаємодіями, таке інтегрування приводить лише до незначних кількісних змін, але не впливає якісно на результати для термодинамічних величин.

У безрозмірній формі функціонал великого термодинамічного потенціалу (3) і рівняння для рівноважної густини (4) мають вигляд

$$\frac{\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{E_1 - E_0} = \frac{3\tau}{4\pi} \int d\rho_1 \eta(\rho_1) \left(\ln \left(\frac{\Lambda^3}{v} \eta(\rho_1) \right) + \frac{-1 + 6\eta(\rho_1) - 4\eta^2(\rho_1)}{(1 - \eta(\rho_1))^2} \right)$$

$$-\frac{9\alpha(c_1, \tau)}{2\pi^2} \int_{|\rho_1 - \rho_2| \geq 2} d\rho_1 d\rho_2 \frac{\eta(\rho_1)\eta(\rho_2)}{|\rho_1 - \rho_2|^6} - \frac{3\mu}{4\pi(E_1 - E_0)} \int d\rho_1 \eta(\rho_1); \quad (6)$$

$$\alpha(c_1, \tau) = \frac{a^2}{32} \left(c_0 - c_1 + \frac{2c_0 c_1}{\tau} \right)$$

i

$$\begin{aligned} \tau \ln \left(\frac{\Lambda^3}{v^3} \eta(\rho_1) \right) + \tau \frac{8\eta(\rho_1) - 9\eta^2(\rho_1) + 3\eta^3(\rho_1)}{(1 - \eta(\rho_1))^3} \\ - \frac{12\alpha(c_1, \tau)}{\pi} \int_{|\rho_1 - \rho_2| \geq 2} d\rho_2 \frac{\eta(\rho_2)}{|\rho_1 - \rho_2|^6} - \frac{\mu}{E_1 - E_0} = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

відповідно; тут $\eta = v\rho$ є безрозмірною густиною. Параметр a є єдиним параметром, що характеризує дворівневий атом; для простоти далі покладемо $a = 1$. Окрім випадку, коли всі атоми перебувають в основному стані, тобто $c_1 = 0$, розглядатимемо також випадок, коли частина атомів перебуває у збудженому стані; при цьому для конкретності братимемо кілька значень c_1 аж до $c_1 = 0.00010$ (0.01% атомів перебуває у збудженому стані).

Методика розрахунків у методі функціонала густини докладно описана у працях [10, 11]. Тому далі наведемо лише результати обчислень на основі (6) і (7) (порівняймо формули (3) і (4) з формулами (2.26) і (2.27) зі статті О. В. Держка, В. М. Мигалья, Журн. фіз. досл. **1**, 402 (1997)).

Почнемо з фазової діаграми пара–рідина (рис. 1). Для однорідного плин ($\rho(\mathbf{r}) = \rho$) підстановка розв'язку рівняння для густини (7) у (6) дає значення великого термодинамічного потенціалу однорідного плин $\Omega(T, \mu, V)$. Ураховуючи, що $\Omega(T, \mu, V) = -p(T, \mu)V$, і вилучаючи з (6) за допомогою (7) хемічний потенціал, отримуємо рівняння стану (2) у безрозмірних змінних

$$\frac{\pi}{\tau} = \eta \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{\alpha(c_1, \tau)}{\tau} \eta^2; \quad (8)$$

тут $\pi = pv/(E_1 - E_0)$ є безрозмірним тиском. З цього рівняння легко знайти критичні параметри, а саме, критичну густину, критичну температуру і критичний тиск. Через те, що параметр $\alpha(c_1, \tau)$ у (8) залежить від концентрації збуджених атомів c_1 , критична температура $\tau_c(c_1)$ і критичний тиск $\pi_c(c_1)$ є також функціями c_1 . На рис. 1 наведено дві ізотерми: обидві стосуються температури $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$, але різних концентрацій збуджених атомів $c_1 = 0$ (жирна крива) і $c_1 = 0.00010$ (тонка крива). Горизонтальні ділянки цих ізотерм збудовані за правилом Максвелла. Крайні точки цих горизонтальних ділянок визначають криву співіснування двох фаз пари й рідини (бінодаль), а мінімум/максимум ізотерми — спінодаль. Рис. 1 дає уявлення про зміни фазової діаграми з появою збуджених атомів. Нас цікавлять далі макроскопічні властивості при існуванні

двох фаз плин, тобто у станах “під куполом” бінодалі.

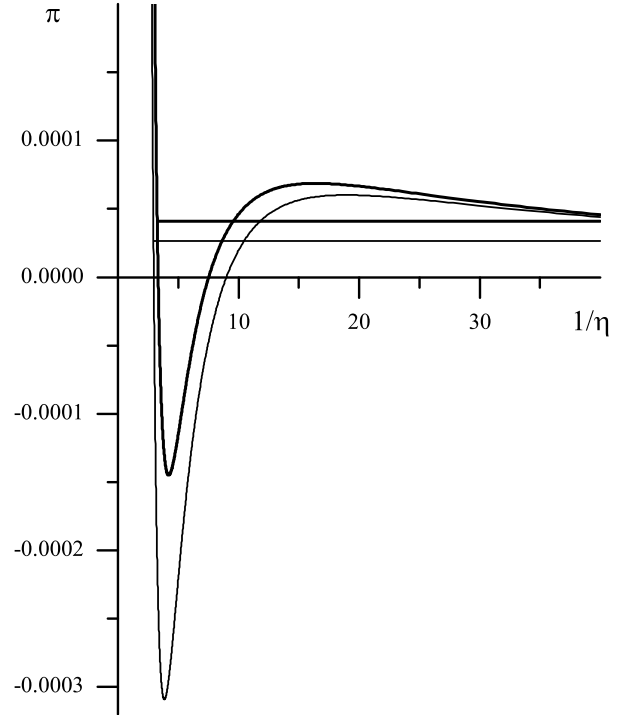


Рис. 1. До фазової діаграми плин дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані. Ізотерма $\pi(1/\eta)$ при $\tau = 0.8\tau_c(0)$. Жирна крива: $c_1 = 0$, тонка крива: $c_1 = 0.00010$. Горизонтальні фрагменти ізотерм збудовані за правилом Максвелла. Лівий кінець так збудованого фрагмента ізотерми, який видно на цьому графіку, належить бінодалі, а мінімум/максимум ізотерми — спінодалі.

Розглядаючи неоднорідний плин у циліндрі радіусом $\mathcal{R} \rightarrow \infty$ і висотою \mathcal{L} при $T < T_c$ у вигляді двох фаз у рівновазі з плоскою міжфазною поверхнею при тиску $p(T)$ і значенні хемічного потенціалу $\mu(T)$ і знаходячи залежний від висоти розв'язок $\rho(z)$ рівняння для рівноважної густини (7), обчислимо коефіцієнт

поверхневого натягу

$$\gamma = \frac{\Omega(T, \mu(T), V) - (-p(T)\pi\mathcal{R}^2\mathcal{L})}{\pi\mathcal{R}^2}. \quad (9)$$

Температурну залежність безрозмірного коефіцієнта поверхневого натягу $\Gamma = \gamma\sigma^2/(E_1 - E_0)$ для кількох концентрацій збуджених атомів наведено на рис. 2. Концентраційну залежність коефіцієнта поверхневого натягу Γ для двох значень температури $\tau = 0.6\tau_c(0) \approx 0.00176866$ і $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$ зображено на рис. 3.

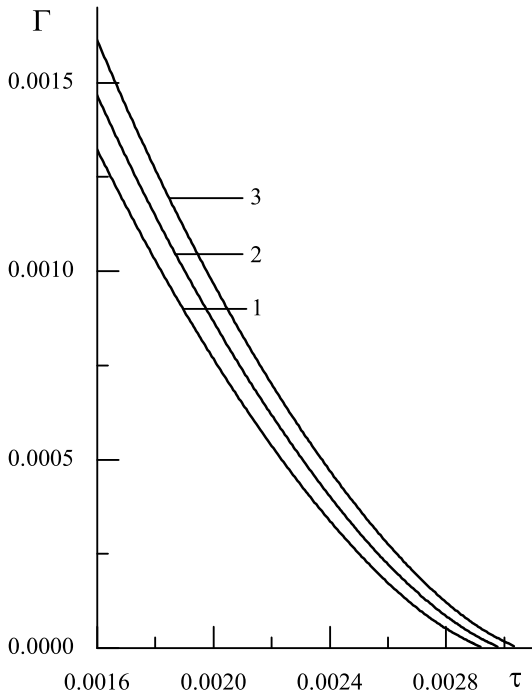


Рис. 2. Залежність коефіцієнта поверхневого натягу Γ від температури τ . 1: $c_1 = 0$, 2: $c_1 = 0.00003$, 3: $c_1 = 0.00006$.

При фіксованій концентрації збуджених атомів значення коефіцієнта поверхневого натягу зменшується з підвищенням температури, а при критичній температурі T_c коефіцієнт поверхневого натягу γ обертається в нуль. Коефіцієнт поверхневого натягу для цієї температури зростає зі зростанням концентрації збуджених атомів. Знаючи коефіцієнт поверхневого натягу, можна обчислити енергію, необхідну для утворення краплі рідини критичного розміру (з радіусом Томсона) у пересиченій парі, тобто нуклеаційний бар'єр для фазового переходу пари в рідину, якщо скористатися капілярним наближенням [9]. У результаті матимемо

$$\frac{A^{cl}}{kT} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma}{kT} \right)^3 \frac{1}{\rho_l^2 \ln^2 s}; \quad (10)$$

тут ρ_l є густиною рідкої фази (яка відповідає ліво-

му краю горизонтальної ділянки ізотерми $p(1/\rho)$ для температури T), а $s = p/p(T) > 1$ — величина пересичення, тобто відношення тиску (метастабільної) пересиченої пари p до значення рівноважного тиску при цій температурі $p(T)$.

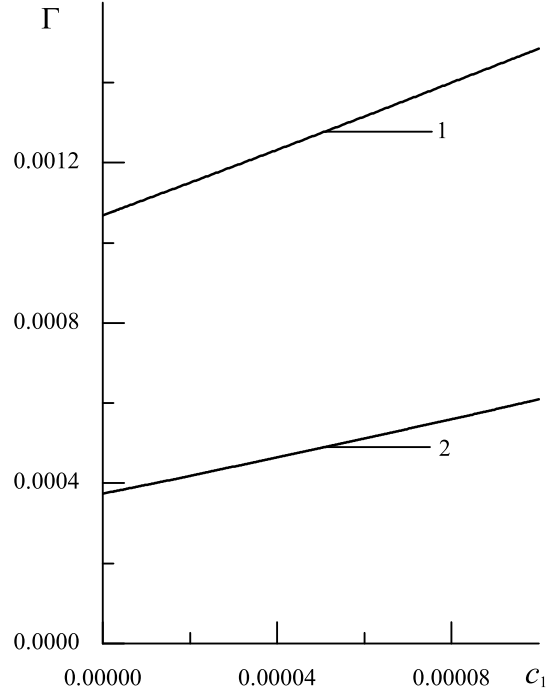


Рис. 3. Залежність коефіцієнта поверхневого натягу Γ від концентрації збуджених атомів c_1 для двох температур $\tau = 0.6\tau_c(0)$ (крива 1) і $\tau = 0.8\tau_c(0)$ (крива 2).

Нарешті наведемо результати мікроскопічного розгляду в методі функціонала густини для двох фаз, що не перебувають у рівновазі. А саме, розгляньмо метастабільну пару у сферичній посудині радіусом \mathcal{R} при температурі $T < T_c$ і тиску $p = sp(T)$, $s > 1$. Припустімо, що в центрі посудини є сферична крапля рідини, і проаналізуємо профіль густини та значення великого термодинамічного потенціалу такого двофазного плинну. Цей аналіз дає змогу на основі значення великого термодинамічного потенціалу такого метастабільного двофазного плинну $\Omega(T, \mu, V)$ обчислити нуклеаційний бар'єр для фазового переходу пари в рідину

$$A = \Omega(T, \mu, V) - \left(-p\frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3 \right). \quad (11)$$

Типове обчислення виглядає так. Візьмімо, наприклад, $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$ і $c_1 = 0$. При таких значеннях параметрів рівноважне значення тиску, згідно з (8), доповненим правилом Максвелла, є $\pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0) \approx 0.00004118$, а рівноважне значення хемічного потенціалу $-\mu(0.8\tau_c(0), c_1 = 0)/(E_1 -$

$E_0 \approx -0.00996108$ (результат обчислення згідно з (7) для однорідного випадку при температурі $\tau = 0.8\tau_c(0)$ і $c_1 = 0$ з рівноважним значенням густини $\eta = \eta_l \approx 0.30719568$ чи $\eta = \eta_v \approx 0.02172324$). Якщо тепер припустити, що у плинні з'явилася $c_1 = 0.00006$ збуджених атомів, то, оскільки рівноважний тиск плинні збудженими атомами є $\pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006) \approx 0.00003179$ (результат обчислення згідно з (8), доповненим правилом Максвелла, при $\tau = 0.8\tau_c(0)$ і $c_1 = 0.00006$), пара виявиться пересиченою з параметром пересичення $s = \pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0)/\pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006) \approx 1.29559738$. Знаючи для цієї температури й концентрації збуджених атомів густину рідкої фази $\eta_l \approx 0.32745048$ (з рівняння (8), доповненого правилом Максвелла) і коефіцієнт поверхневого натягу $\Gamma \approx 0.00051195$ (з аналізу випадку з планарною міжфазною поверхнею; див. (9) і рис. 2, 3), за формулою (10) знаходимо теоретичне передбачення класичної теорії для нуклеаційного бар'єра $A^{cl}/kT = \alpha^{cl}/\tau \approx 68.3294$. Ці ж дані дозволяють знайти й радіус Томсона $r^* = 2\gamma/kT\rho_l \ln s$; маємо $r^*/2\sigma \approx 6.614283$. Далі, рівноважне значення хемічного потенціалу при $\tau = 0.8\tau_c(0)$ і $c_1 = 0.00006$ є $\mu(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006)/(E_1 - E_0) \approx -0.01049448$ (результат обчислення згідно з (7) для однорідного випадку при $\tau = 0.8\tau_c(0)$ і $c_1 = 0.00006$ з рівноважним значенням густини $\eta = \eta_l \approx 0.32745048$ чи $\eta = \eta_v \approx 0.01596817$). З іншого боку, пара є пересиченою; значення хемічного потенціалу для неї є $\approx \mu(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006)/(E_1 - E_0) + 0.00049852$ (це значення знову ж таки впливає з (7) для однорідного випадку при $\tau = 0.8\tau_c(0)$ і $c_1 = 0.00006$ для густини η , що знайдена з рівняння (8) при температурі $\tau = 0.8\tau_c(0)$, $c_1 = 0.00006$ і тиску $\pi(\tau = 0.8\tau_c(0), c_1 = 0)$). Тепер треба розв'язати рівняння для профілю густини сферичної краплі рідини в пересиченій парі, знайти "стійке" значення великого термодинамічного потенціалу, яке і є значенням $\Omega(T, \mu, V)$ у формулі (11). У нашому випадку знаходимо $A/kT = \alpha/\tau \approx 67.12$, що узгоджується з результатом класичної теорії нуклеації. Описані обчислення слід виконати для інших значень c_1 , а також для інших значень температури τ .

На рис. 4 показано концентраційну залежність нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину для двох температур $\tau = 0.6\tau_c(0)$ (криві 1, 2) та $\tau = 0.8\tau_c(0)$ (криві 3, 4). При цьому показано як результати, отримані в межах капілярного наближення (10) (штрих-пунктирні криві 1 і 3), так і результати, одержані методом функціонала густини (11) (суцільні криві 2 і 4). Капілярне наближення переоцінює зна-

чення нуклеаційного бар'єра: при наближенні до спінодалі він має обернутися в нуль.

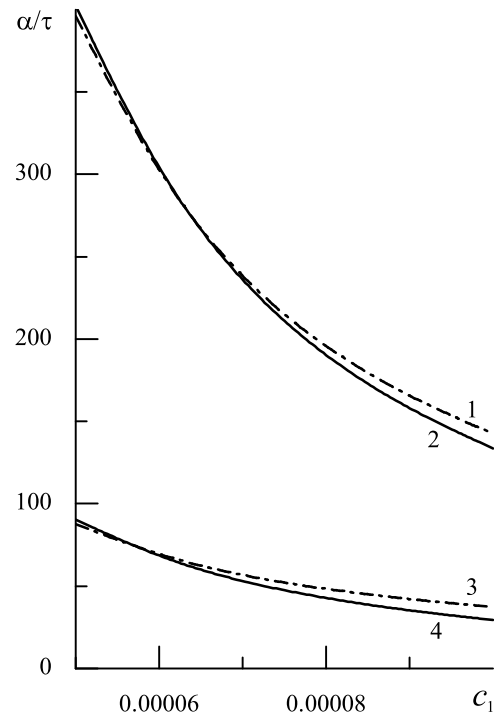


Рис. 4. Залежність нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину від концентрації збуджених атомів при температурах $\tau = 0.6\tau_c(0)$ (криві 1 і 2) та $\tau = 0.8\tau_c(0)$ (криві 3 і 4). Криві 1 та 3 отримані на основі (10). Криві 2 та 4 одержані мікроскопічним методом розрахунку нуклеаційного бар'єра.

Важливий висновок, який можна зробити з результатів, наведених на рис. 4, полягає в тому, що для заданої температури поява збуджених атомів зменшує нуклеаційний бар'єр, а отже збільшує ймовірність флуктуації в пересиченій парі, у результаті якої утворюється рідка фаза. Обчислена в нашій статті величина α/τ пов'язана з вимірюваною в нуклеаційних експериментах за наявності резонансного опромінення швидкістю нуклеації [8]. Однак аналіз цих нуклеаційних експериментів, з погляду розвинутої в цій статті теорії, вимагає окремого розгляду. Інша проблема, яка потребує окремого аналізу, стосується впливу на фазовий перехід пара-рідини виникнення комплексів незбуджений атом – збуджений атом (див. [17]).

[1] В. Н. Мальнев, С. И. Пекар, Журн. эксп. теор. физ. **51**, 1811 (1966);
В. Н. Мальнев, Журн. эксп. теор. физ. **56**, 1325 (1969);
В. Н. Мальнев, С. И. Пекар, Журн. эксп. теор. физ. **58**, 1113 (1970).

[2] Ю. А. Вдовин, Журн. эксп. теор. физ. **54**, 445 (1968).
[3] С. М. Борцайкин, Л. П. Кудрин, В. М. Новиков, Журн. эксп. теор. физ. **60**, 83 (1971).
[4] Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев, Журн. эксп. теор. физ. **71**, 1592 (1976).

- [5] I. R. Yukhnovskii, O. V. Derzhko, R. R. Levitskii, *Physica A* **203**, 381 (1994); O. Derzhko, R. Levitskii, O. Chernyavskii, *Condens. Matter Phys.* **6**, 35 (1995).
- [6] A. Ishikawa, T. Ogawa, V. I. Sugakov, *Phys. Rev. B* **64**, 144301 (2001); A. Ishikawa, T. Ogawa, *Phys. Rev. E* **65**, 026131 (2002).
- [7] Б. А. Безуглый, Е. А. Галашин, Г. Я. Дудкин, *Письма журн. эксп. теор. физ.* **22**, 76 (1975); А. Е. Галашин, Е. А. Галашин, *Докл. АН СССР* **225**, 345 (1975).
- [8] J. A. E. Martens, Dissertation, University of Marburg/Lahn, 1987 (in German); G.-S. Cha, Dissertation, University of Marburg/Lahn, 1992 (in German); J. Martens, H. Uchtmann, D. Zhukhovitskii, F. Hensel, in: *The 18th IUPAP International Conference on Statistical Physics. Berlin, 2–8 August 1992. Programme & Abstracts*. P. 8–9; S. D. Baranovskii, R. Dettmer, F. Hensel, H. Uchtmann, *J. Chem. Phys.* **103**, 7796 (1995).
- [9] D. W. Oxtoby, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7627 (1992).
- [10] R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979); Дж. Роулинсон, Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности* (Мир, Москва, 1986); *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, edited by D. Henderson (Marcel Dekker, New York, 1992); О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Вибрані питання теорії неоднорідних класичних рідин: Текст лекцій* (ЛДУ імені Івана Франка, Львів, 1999).
- [11] О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Журн. фіз. досл.* **1**, 402 (1997); О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Журн. фіз. досл.* **2**, 339 (1998); О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Журн. фіз. досл.* **4**, 424 (2000); O. V. Derzhko, V. M. Myhal, *J. Mol. Liq.* **92**, 15 (2001).
- [12] О. І. Чернявський, *Укр. фіз. журн.* **41**, 811 (1996).
- [13] P. I. Teixeira, M. M. Teloda Gama, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 111 (1991).
- [14] P. Frodl, S. Dietrich, *Phys. Rev. A* **45**, 7330 (1992).
- [15] V. Talanquer, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **99**, 4670 (1993).
- [16] О. В. Держко, Р. Р. Левицкий, Р. П. Новак, Влияние наличия частиц в возбужденных электронных состояниях на фазовый переход газ–жидкость. Препринт ИТФ–88–159Р, Институт теоретической физики АН УССР, Киев, 1989, 28 с.
- [17] V. N. Malnev, R. A. Naryshkin, *Ukr. J. Phys.* **50**, 333 (2005).

**THE PROPERTIES OF A TWO-PHASE FLUID OF TWO-LEVEL ATOMS,
A PART OF WHICH IS EXCITED. A DENSITY FUNCTIONAL APPROACH**

O. V. Derzhko¹, V. M. Myhal²

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

²*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Theoretical Physics,
12 Drahomanov St., UA-79005, Ukraine*

Within the frames of the density functional approach we consider a problem about the properties of the nonuniform (two-phase) fluid of two-level atoms, a part of which is excited. We suggest a density functional of the grand thermodynamical potential which takes into account new effective long-range interactions between the identical differently excited atoms (resonance dipole–dipole interactions). We find the critical parameters, construct the phase diagram, examine the planar and spherical interphase surfaces, calculate the surface tension and the nucleation barrier for vapour-to-liquid phase transition. We discuss the influence of the excited atoms on the properties of the two-phase atomic fluid.