

## ПЕРЕХІД ПАРИ В РІДИНУ У ПЛИНІ ДВОРІВНЕВИХ АТОМІВ З УРАХУВАННЯМ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ

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

<sup>1</sup>Львівський національний 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 16 вересня 2014 р.)

Теорію неоднорідного плинну дворівневих атомів з урахуванням близького порядку, зумовленого короткосяжними взаємодіями [Журн. фіз. досл. **17**, 3601 (2013)], застосовано до аналізу профілю густини плинну для сферичної міжфазної поверхні та обчислення нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину.

**Ключові слова:** метод функціонала густини, поверхневий натяг, нуклеаційний бар'єр.

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

### I. ВСТУП

Теорія неоднорідних плиннів — важлива ділянка фізики конденсованих систем як із фундаментального погляду, так і через практичне застосування. Чи не найпоширенішим методом теоретичного дослідження неоднорідних плиннів є метод функціонала густини [1]. Для виявлення на мікроскопічному рівні впливу на макроскопічні властивості неоднорідного плинну таких чинників, як зовнішнє електричне поле чи резонансне опромінення, зручною є модель плинну дворівневих атомів [2]. Мікроскопічна теорія плинну 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, була запропонована в наших працях [3]. У них використано метод функціонала густини в так званому середньопольовому наближенні (див. нижче). У нашій недавній праці [4] ми вийшли за межі середньопольового наближення, а саме, розрахували коефіцієнт поверхневого натягу плинну дворівневих атомів з урахуванням близького порядку, зумовленого короткосяжними взаємодіями. Проведений аналіз стосувався однорідного випадку (рівняння стану, фазова діаграма пара-рідина) і випадку планарної міжфазної поверхні (профіль густини плинну, коефіцієнт поверхневого натягу). У праці [4] ми не розглядали того чи іншого зовнішнього впливу на плинну дворівневих атомів, а аналізували загально. При цьому залишилася недослідженою сферична міжфазна поверхня, що дозволяє, зокрема, обчислити нуклеаційний бар'єр для переходу пари в рідину (тобто мінімальну роботу, необхідну для утворення краплі рідини критичного розміру в пересиченій парі). На відміну від середньопольового наближення чи

планарної міжфазної поверхні в наближенні, що враховує близький порядок, аналіз сферичної міжфазної поверхні в наближенні з урахуванням близького порядку вимагає значно більших комп'ютерних затрат.

У цій статті ми повідомимо результати проведених досліджень сферичної міжфазної поверхні у плинні дворівневих атомів, отримані методом функціонала густини з урахуванням близького порядку. Такого типу обчислення, наскільки нам відомо, виконані вперше. При цьому для конкретності ми зосередимося на частково збудженому плиннові дворівневих атомів, властивості якого можна змінювати, міняючи концентрацію збуджених атомів [2, 5]. До кінця цього розділу ми нагадаємо вихідні формули й отримані у праці [4] результати. У наступних двох розділах розглянемо: 1) випадок планарної міжфазної поверхні та обчислимо коефіцієнт поверхневого натягу залежно від концентрації збуджених атомів і 2) випадок сферичної краплі рідини в пересиченій парі, зосередившись на обчисленні нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину. Завершують статтю короткі висновки.

Розвинена у працях [3, 4] теорія неоднорідного плинну дворівневих атомів використовує метод функціонала густини [1, 6, 7]. При цьому короткосяжне відштовхування враховують у локальному наближенні, що відповідає рівнянню стану твердих кульок Карнагана-Старлінга, а далекосяжну взаємодію — у нелокальному наближенні. Важливо, що, враховуючи далекосяжну взаємодію в цій праці, ми не використовуємо середньопольового наближення [1, 6, 7], яке, незважаючи на простоту розрахунків, не позбавлене деяких недоліків [1, 8–10], а використовуємо наближення, що враховує близький порядок, зумовлений короткосяжними взаємодіями [10–14], див. також нашу попередню статтю [4].

Конкретніше, виходитимемо з такого функціонала великого термодинамічного потенціалу:

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

Перший доданок у цьому виразі враховує короткосяжне відштовхування твердих кульок діаметром  $\sigma$  у формі Карнагана-Старлінга

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

( $\mu$  — хімічний потенціал,  $\Lambda$  — довжина теплової хвилі де Бройля, а  $v = \pi\sigma^3/6$ ), а другий доданок у (1.1) враховує далекосяжну взаємодію. При цьому

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

— 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 парної взаємодії. У випадку наявності збуджених атомів

$$a = \frac{v(E_1 - E_0)\aleph^2}{32} \left( 1 - 2c_1 + 2c_1(1 - c_1) \frac{E_1 - E_0}{kT} \right), \quad (1.5)$$

де  $E_1 - E_0$  — енергія збудження дворівневого 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, а  $c_1$  — концентрація атомів у збудженому стані.

На відміну від середньопольового підходу [3], коли при  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq \sigma$  покладалося

$$g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho}) = 1, \quad \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \simeq \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2), \quad (1.6)$$

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 густину  $\bar{\rho}$  в радіальній функції розподілу  $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho})$  можна вибрати, наприклад, у вигляді [8]

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

Інший вибір [9] —

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} (\rho_v(\mathbf{r}_1) + \rho_v(\mathbf{r}_2)), \quad (1.8)$$

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

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  $\sigma$  [9]. Зазначимо відразу, що результати мало залежатимуть від зробленого вибору для  $\bar{\rho}$  (1.7) чи (1.8), див. також [4].

Рівняння для рівноважної густини  $\rho(\mathbf{r})$  має вигляд [4]:

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

якщо середня густина  $\bar{\rho}$  взята згідно з (1.7), або

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

якщо середня густина  $\bar{\rho}$  взята згідно з (1.8).

В однорідному випадку хімічний потенціал і рівняння стану описаного плинину визначаємо з рівнянь [4]

$$\mu = kT \left( \ln(\Lambda^3 \rho) + \frac{8v\rho - 9v^2\rho^2 + 3v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3} \right) + \rho(2a_1(\rho) + \rho a_2(\rho)) \quad (1.11)$$

і

$$p = kT\rho \frac{1 + v\rho + v^2\rho^2 - v^3\rho^3}{(1 - v\rho)^3} + \rho^2 (a_1(\rho) + \rho a_2(\rho)), \quad (1.12)$$

де

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

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

Далі нам потрібна радіальна функція розподілу  $g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|, \bar{\rho})$ . У праці [4] ми використовували аналітичний вираз для радіальної функції розподілу  $g(r, \rho)$  моделі твердих кульок, який отримали недавно А. Трохимчук і співавтори [15].

При числових розрахунках зручно використовувати притаманні цій задачі одиниці виміру, тобто користуватися такими безрозмірними величинами, як без-

розмірна температура  $\tau = kT/(E_1 - E_0)$ , безрозмірна густина  $\eta = v\rho$ , безрозмірний тиск  $\pi = p v/(E_1 - E_0)$  тощо.

У нашій попередній праці [4] ми фактично зафіксували у (1.5)  $c_1 = 0$  і збудували фазову діаграму пара-рідина та обчислили температурну залежність коефіцієнта поверхневого натягу. У цій статті ми розглянемо  $c_1 \neq 0$  і для планарної міжфазної поверхні знайдемо профіль густини плинину та розрахуємо залежний від концентрації збуджених атомів коефіцієнт поверхневого натягу. Ми також уперше розглянемо сферичну міжфазну поверхню: знайдемо профіль густини плинину в цьому випадку й розрахуємо нуклеаційний бар'єр для утворення краплі рідини в пересиченій парі за наявності резонансного опромінення плинину. Ми покажемо, до чого приводить урахування близького порядку, зумовленого короткосяжним відштовхуванням.

## II. КОЕФІЦІЄНТ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ. ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД $c_1$

Для двофазного плинину при температурі, нижчій за критичну, із планарною міжфазною поверхнею густина залежить 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.

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

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(z)) + \frac{8v\rho(z) - 9v^2\rho^2(z) + 3v^3\rho^3(z)}{(1 - v\rho(z))^3} \right) \\ & + 2\pi \left\{ \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{z-\sigma} dz_1 \rho(z_1) \int_0^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 U(z') \left( g(z', \bar{\rho}(z, z_1)) + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g(z', \bar{\rho}(z, z_1))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right. \\ & + \int_{z-\sigma}^{z+\sigma} dz_1 \rho(z_1) \int_{\sqrt{\sigma^2 - (z-z_1)^2}}^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 U(z') \left( g(z', \bar{\rho}(z, z_1)) + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g(z', \bar{\rho}(z, z_1))}{\partial \bar{\rho}} \right) \\ & \left. + \int_{z+\sigma}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dz_1 \rho(z_1) \int_0^{\mathcal{R}} dL_1 L_1 U(z') \left( g(z', \bar{\rho}(z, z_1)) + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g(z', \bar{\rho}(z, z_1))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right\}, \\ & z' = \sqrt{L_1^2 + (z - z_1)^2}, \quad \bar{\rho}(z_1, z_2) = \frac{1}{2} (\rho(z_1) + \rho(z_2)). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Рівняння (1.10) у цьому випадку має подібний вигляд (див. [4]), а тому його тут не наводимо.

Розрахований профіль густини  $\rho(z)$  дає змогу обчислити коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$ . Справді, маємо неоднорідний плин у циліндрі радіусом  $\mathcal{R} \rightarrow \infty$  і висотою  $\mathcal{L}$  при  $T < T_c$  у вигляді двох фаз у рівновазі з планарною міжфазною поверхнею при тиску  $p(T)$  і значенні хімічного потенціалу  $\mu(T)$ . Залежний від висоти розв'язок  $\rho(z)$ , знайдений із рівняння для рівноважної густини (2.13), дає значення великого термодинамічного потенціалу неоднорідного плинину  $\Omega(T, \mu(T), \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L}) = \Omega[\rho(z)]$ , а отже і внесок міжфазної поверхні в цю величину  $\Omega(T, \mu(T), \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L}) - (-p(T) \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L})$ . У результаті знаходимо й коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{\Omega(T, \mu(T), \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L}) - (-p(T) \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L})}{\pi \mathcal{R}^2}, \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu(T), \pi \mathcal{R}^2 \mathcal{L}) = & \frac{\pi \mathcal{R}^2}{\beta} \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dz_1 \rho(z_1) \left\{ \ln(\Lambda^3 \rho(z_1)) + \frac{8v\rho(z_1) - 9v^2\rho^2(z_1) + 3v^3\rho^3(z_1)}{(1 - v\rho(z_1))^3} \right. \\ & + \pi\beta \left( -\frac{\mu}{\pi} + \int_{-\frac{\mathcal{L}}{2}}^{z_1-\sigma} dz_2 \rho(z_2) \int_0^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 g(z', \bar{\rho}(z_1, z_2)) U(z') + \int_{z_1-\sigma}^{z_1+\sigma} dz_2 \rho(z_2) \int_{\sqrt{\sigma^2 - (z_1 - z_2)^2}}^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 g(z', \bar{\rho}(z_1, z_2)) U(z') \right. \\ & \left. \left. + \int_{z_1+\sigma}^{\frac{\mathcal{L}}{2}} dz_2 \rho(z_2) \int_0^{\mathcal{R}} dL_2 L_2 g(z', \bar{\rho}(z_1, z_2)) U(z') \right) \right\}, \\ z' = & \sqrt{L_2^2 + (z_1 - z_2)^2}. \end{aligned}$$

На рис. 1 наведена залежність коефіцієнта поверхневого натягу від концентрації збуджених атомів для розглянутого плинину, яка розрахована в наближенні середнього поля (1.6) (штрихова крива) і з урахуванням близького порядку (1.7), (2.13), (2.14) (суцільна крива). Результати розрахунку з використанням рівняння для профілю густини у випадку вибору середньої густини згідно з (1.8) мало відрізняються. Наприклад, для концентрації збуджених атомів  $c_1 = 0.00006$  при температурі  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  маємо: для вибору (1.7) —  $\Gamma = 0.0029009$ , а для вибору (1.8) з  $r_v = 0.8\sigma$  —

$\Gamma = 0.0029067$  (тут безрозмірний поверхневий натяг  $\Gamma = \gamma\sigma^2/(E_1 - E_0)$ ). Із рис. 1 видно, що в наближенні середнього поля (1.6) значення коефіцієнта поверхневого натягу дещо занижені, хоча якісно мають таку ж поведінку, як і в полішшеному наближенні: при фіксованій температурі  $T$  коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$  зростає зі збільшенням концентрації збуджених атомів  $c_1$ . Цей висновок уже був отриманий у нашій попередній праці [4] при дослідженні температурної залежності коефіцієнта поверхневого натягу.

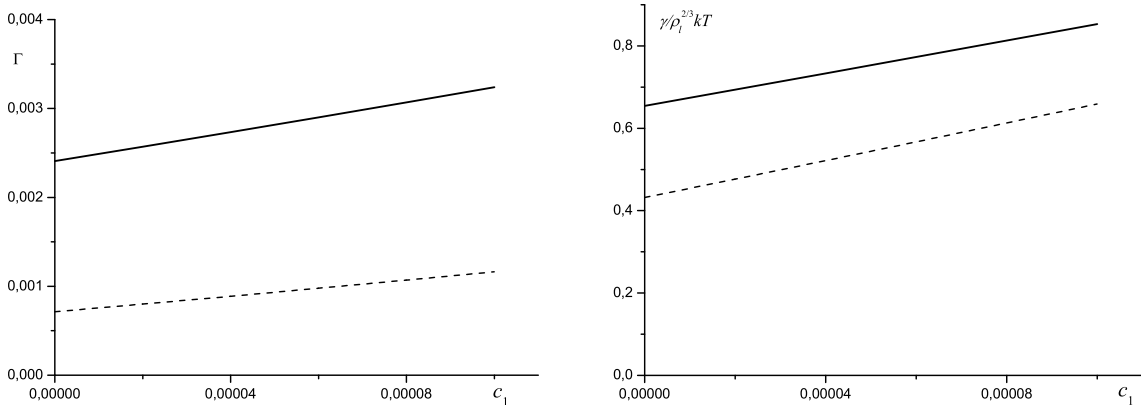


Рис. 1. Залежність коефіцієнта поверхневого натягу  $\Gamma = \gamma\sigma^2/(E_1 - E_0)$  (ліва панель, див. рис. 3 у [Журн. фіз. досл. **9**, 156 (2005)]) чи  $\gamma/\rho_1^{2/3}kT$  (права панель, див. рис. 5 у [Журн. фіз. досл. **17**, 3601 (2013)]) від концентрації збуджених атомів  $c_1$  при температурі  $\tau = 0.8\tau_c(0)$ . Суцільна крива — врахування близького порядку (1.7), (2.13), (2.14), штрихова крива — наближення середнього поля (1.6).

### III. НУКЛЕАЦІЙНИЙ БАР'ЄР. СФЕРИЧНА МІЖФАЗНА ПОВЕРХНЯ

Знання коефіцієнта поверхневого натягу  $\gamma$  дає змогу обчислити величину нуклеаційного бар'єра за формулою [7]

$$\begin{aligned} \frac{A^{cl}(T, s)}{kT} &= \frac{16\pi}{3} \left( \frac{\gamma}{kT} \right)^3 \frac{1}{\rho_l^2 \ln^2 s} \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{kT(\Delta p)^2}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\Delta p = p - p(T) = \rho_l \Delta \mu,$$

$$\Delta \mu = \mu - \mu(T) = kT \ln s,$$

$\rho_l$  — густина рідкої фази при температурі  $T$ ,  $s = p/p(T)$ ,  $p$  і  $\mu$  — тиск і хімічний потенціал пересиченої пари,  $p(T)$  і  $\mu(T)$  — рівноважні значення тиску й хімічного потенціалу при температурі  $T$ . Цей ре-

зультат відповідає капілярному наближенню, застосовність якого не завжди можна обґрунтувати, наприклад, поблизу спінодалі.

За Д. Окстобі [6], величину нуклеаційного бар'єра можна знайти й іншим способом. Розгляньмо дві фази плинину, що не перебувають у рівновазі. Припустимо, що маємо справу з парою 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 (1.12) густину  $\rho$ , яка відповідає цьому тиску, знайдемо й відповідний хімічний потенціал  $\mu$  (1.11). Нехай тепер у системі виникає сферична крапля рідини. Завдання полягає в аналізі профілю густини і значення великого термодинамічного потенціалу такого неоднорідного плинину. Це дозволить знайти величину нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину [6].

Для зручності вважатимемо, що система міститься у сферичній посудині радіусом  $\mathcal{R}$ , а крапля виникла в її центрі, де поміщено початок системи координат. У рівнянні для профілю густини (1.9) спрямуємо вісь  $z$  уздовж вектора  $\mathbf{r}$ . Тоді це рівняння набуває вигляду:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(r)) + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{(1 - v\rho(r))^3} \right) \\ &= 2\pi \left\{ \int_{\sigma-r}^{r+\sigma} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^{Y^0} dY U(r') \left( g(r', \bar{\rho}(r, R)) + \frac{1}{2} \rho(r) \frac{\partial g(r', \bar{\rho}(r, R))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_{r+\sigma}^{\mathcal{R}} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^1 dY U(r') \left( g(r', \bar{\rho}(r, R)) + \frac{1}{2} \rho(r) \frac{\partial g(r', \bar{\rho}(r, R))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right\} + \mu, \end{aligned} \quad (3.16)$$

якщо  $0 \leq r < \sigma$ , і

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\beta} \left( \ln(\Lambda^3 \rho(r)) + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{(1 - v\rho(r))^3} \right) \\ &= 2\pi \left\{ \int_0^{r-\sigma} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^1 dY U(r') \left( g(r', \bar{\rho}(r, R)) + \frac{1}{2} \rho(r) \frac{\partial g(r', \bar{\rho}(r, R))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_{r-\sigma}^{r+\sigma} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^{Y^0} dY U(r') \left( g(r', \bar{\rho}(r, R)) + \frac{1}{2} \rho(r) \frac{\partial g(r', \bar{\rho}(r, R))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_{r+\sigma}^{\mathcal{R}} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^1 dY U(r') \left( g(r', \bar{\rho}(r, R)) + \frac{1}{2} \rho(r) \frac{\partial g(r', \bar{\rho}(r, R))}{\partial \bar{\rho}} \right) \right\} + \mu, \end{aligned}$$

якщо  $\sigma \leq r$ . Тут

$$r' = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}, \quad Y^0 = \frac{r^2 + R^2 - \sigma^2}{2rR}, \quad \bar{\rho}(r, R) = \frac{1}{2} (\rho(r) + \rho(R)).$$

При заданій температурі  $T < T_c$  і пересиченні  $s$  знаємо хімічний потенціал  $\mu$ . Із цим значенням  $\mu$  шукаємо розв'язок рівняння (3.16), що визначає рівноважну густину  $\rho(r)$ . Для цього візьмемо пробний профіль, наприклад,

$$\rho^{(0)}(r) = \Theta(r) \left( \rho_l(T)\Theta(r^{(0)} - r) + \rho_v(T)\Theta(r - r^{(0)}) \right),$$

де  $r^{(0)}$  — число, близьке до радіуса краплі рідини в пересиченій парі, який дає формула Томсона [7]

$$r^{(0)} \approx r^* = \frac{2\gamma}{kT\rho_l \ln s} = \frac{2\gamma}{\Delta p}, \quad (3.17)$$

і почнемо розв'язувати рівняння для рівноважної густини (3.16) ітераціями, обчислюючи для кожної ітерації значення великого термодинамічного потенціалу. Звичайно  $\mathcal{R}/\sigma = 50$ , а кількість точок при інтегруванні становить 500–1000 в інтервалі від 0 до  $r^{(0)}$  і 100–200 в інтервалі від  $r^{(0)}$  до  $\mathcal{R}$ . Аналізуючи профіль після  $n$  ітерацій  $\rho^{(n)}(r)$ , можна переконатися, що, як

що  $r^{(0)} \gg r^*$ , то зі збільшенням кількості ітерацій  $n$  “крапля починає збільшуватися”, тоді ж як у випадку  $r^{(0)} \ll r^*$ , зі зростанням кількості ітерацій “крапля висихає”; в обох випадках значення великого термодинамічного потенціалу зі збільшенням кількості ітерацій зменшується. Дібравши належно  $r^{(0)}$ , доможемо незмінності значення великого термодинамічного потенціалу зі збільшенням кількості ітерацій  $n$  для великої області зміни  $n$ . При цьому невелика зміна в  $r^{(0)}$  при великих  $n$  приводить до випаровування краплі або до її збільшення. Значення  $\Omega^{(n)}(T, \mu, 4\pi\mathcal{R}^3/3)$  “на полиці” візьмемо для обчислення енергії утворення рідкої краплі в пересиченій парі  $A(T, s)$  згідно зі співвідношенням:

$$A(T, s) = \Omega \left( T, \mu, \frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3 \right) - \left( -p\frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3 \right), \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \Omega \left( T, \mu, \frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3 \right) &= \frac{4\pi}{\beta} \int_0^{\mathcal{R}} dr r^2 \rho(r) \left\{ \ln(\Lambda^3 \rho(r)) + \frac{8v\rho(r) - 9v^2\rho^2(r) + 3v^3\rho^3(r)}{(1 - v\rho(r))^3} - \beta\mu \right\} \\ &+ 4\pi^2 \int_0^{\sigma} dr r^2 \rho(r) \left( \int_{\sigma-r}^{r+\sigma} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^{Y^0} dY g(r', \bar{\rho}(r, R)) U(r') + \int_{r+\sigma}^{\mathcal{R}} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^1 dY g(r', \bar{\rho}(r, R)) U(r') \right) \\ &+ 4\pi^2 \int_{\sigma}^{\mathcal{R}} dr r^2 \rho(r) \left( \int_0^{r-\sigma} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^1 dY g(r', \bar{\rho}(r, R)) U(r') \right. \\ &\left. + \int_{r-\sigma}^{r+\sigma} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^{Y^0} dY g(r', \bar{\rho}(r, R)) U(r') + \int_{r+\sigma}^{\mathcal{R}} dR R^2 \rho(R) \int_{-1}^1 dY g(r', \bar{\rho}(r, R)) U(r') \right), \\ r' &= \sqrt{r^2 + R^2 - 2rRY}, \quad Y^0 = \frac{r^2 + R^2 - \sigma^2}{2rR}, \quad \bar{\rho}(r, R) = \frac{1}{2} (\rho(r) + \rho(R)). \end{aligned}$$

Типове обчислення виглядає так. Візьмімо, наприклад,  $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.004132$  і  $c_1 = 0$ . При таких значеннях параметрів рівноважне значення тиску, згідно з (1.12), доповнене правилом Максвелла, є  $\pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0) \approx 0.00012369$ , а рівноважне значен-

ня хімічного потенціалу  $-\mu(0.8\tau_c(0), c_1 = 0)/(E_1 - E_0) \approx -0.0149687$  (результат обчислення згідно з (1.11) при температурі  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  і  $c_1 = 0$  з рівноважним значенням густини  $\eta = \eta_l \approx 0.440145$  чи  $\eta = \eta_v \approx 0.034254$ ).

Якщо тепер припустити, що у пліні з'явилося  $c_1 = 0.00006$  збуджених атомів, то, оскільки рівноважний тиск пліну зі збудженими атомами  $\epsilon \pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006) \approx 0.00012369$  (результат обчислення згідно з (1.12), доповнений правилом Максвелла, при  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  і  $c_1 = 0.00006$ ), пара виявиться пересиченою з параметром пересичення  $s = \pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0)/\pi(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006) \approx 1.2144$ .

Далі, рівноважне значення хімічного потенціалу при  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  і  $c_1 = 0.00006$   $\epsilon \mu(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006)/(E_1 - E_0) \approx -0.0157065$  (результат обчислення згідно з (1.11) при  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  і  $c_1 = 0.00006$  з рівноважним значенням густини  $\eta = \eta_l \approx 0.4532$  чи  $\eta = \eta_v \approx 0.0276$ ). З іншого боку, пара  $\epsilon$  пересиченою; значення хімічного потенціалу для неї  $\epsilon \approx \mu(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006)/(E_1 - E_0) + 0.0007059$  (це значення знову ж таки впливає з (1.11) при  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  і  $c_1 = 0.00006$  для густини  $\eta$ , що знайдена з рівняння (1.12) за температури  $\tau = 0.8\tau_c(0)$ ,  $c_1 = 0.00006$  і тиску  $\pi(\tau = 0.8\tau_c(0), c_1 = 0)$ ). Тепер треба розв'язати рівняння (3.16) для профілю густини сферичної краплі рідини в пересиченій парі  $\rho(r)$  і знайти "стійке" значення великого термодинамічного потенціалу, яке і  $\epsilon$  значенням  $\Omega(T, \mu, 4\pi R^3/3)$  у формулі (3.18). З (3.18) знаходимо нуклеаційний бар'єр; у нашому випадку отримуємо  $A(T, s)/kT \approx 278.74$  (а в наближенні середнього поля (1.6)  $A(T, s)/kT \approx 67.12$ , див. [Журн. фіз. досл. **9**, 156 (2005)]).

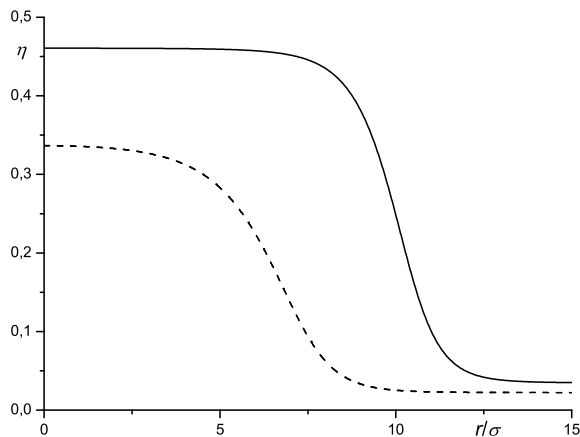


Рис. 2. Профіль густини для сферичної краплі рідини в пересиченій парі для концентрації збуджених атомів  $c_1 = 0.00006$  за температури  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  з параметром пересичення  $s \approx 1.2144$ , див. основний текст. Суцільна крива — розв'язок рівняння (3.16), штрихова крива — наближення середнього поля (1.6).

На рис. 2 зображений профіль густини для сферичної краплі рідини в пересиченій парі для концентрації збуджених атомів  $c_1 = 0.00006$  за температури  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  із параметром пересичення  $s \approx 1.2144$ , див. вище. Суцільною кривою позначено розв'язок рівняння (3.16), яке враховує близький порядок, зумовлений короткосяжними взаємодіями, а штриховою кривою показано результат у наближенні середнього поля (1.6).

На рис. 3 зображено концентраційну залежність нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину за температури  $\tau = 0.8\tau_c(0)$ . При цьому показано як результати, отримані в капілярному наближенні (3.15) (криві 1 і 3; крива 1 — використано коефіцієнт поверхневого натягу, розрахований з урахуванням близького порядку, крива 3 — використано коефіцієнт поверхневого натягу, розрахований у середньопольовому наближенні), так і результати на основі формули (3.18) (криві 2 і 4; крива 2 — ураховано близький порядок на основі формул (1.7), (3.16), (3.18), крива 4 — використано наближення середнього поля (1.6)). Наближення середнього поля якісно правильно відтворює поведінку нуклеаційного бар'єра, але кількісно дає значно занижені значення. Зауважимо, що у межах поліпшеного наближення величина нуклеаційного бар'єра зменшується сильніше із ростом  $c_1$  (суцільні криві на рис. 3) аніж у межах середньопольового наближення (штрихові криві на рис. 3). Співвідношення між капілярним наближенням (3.15) і мікроскопічним результатом (3.18) залишається в поліпшеному наближенні таким самим, як і в середньопольовому наближенні.

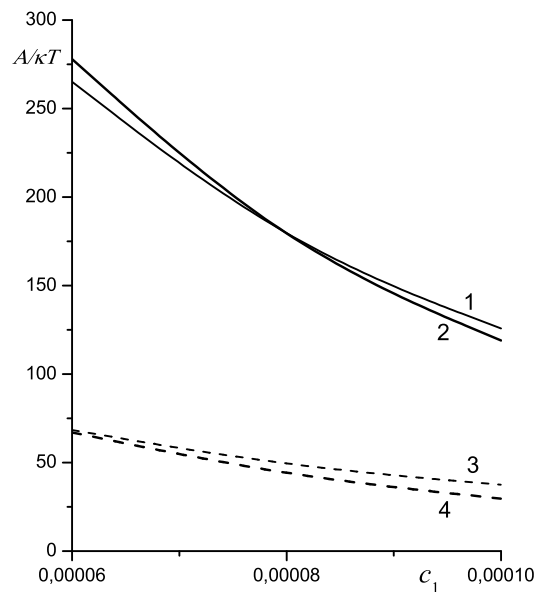


Рис. 3. Залежність нуклеаційного бар'єра для фазового переходу пари в рідину від концентрації збуджених атомів за температури  $\tau = 0.8\tau_c(0)$ . Криві 1 і 3 отримані на основі формули (3.15) (капілярне наближення), криві 2 і 4 — на основі формули (3.18), див. основний текст. Суцільні криві відповідають наближенню, що враховує близький порядок, а штрихові — середньопольовому наближенню.

#### IV. ВИСНОВКИ

Підведемо підсумки виконаного дослідження.

Передусім у нашій статті розв'язана важка "технічна" проблема: наскільки нам відомо, аналіз сферичної міжфазної поверхні в наближенні, що враховує радіальну функцію розподілу  $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \bar{\rho}) \neq 1$ , вико-

нано вперше. Це дозволило обчислити нуклеаційний бар'єр для фазового переходу пари в рідину без використання капілярного наближення. Інша задача, розгляд якої виходить за межі цієї статті, але яку можна розв'язати подібним способом — це аналіз утворення бульбашки пари в метастабільній рідині та обчислення кавітаційного бар'єра в наближенні, що враховує близький порядок.

Далі, порівнюючи результати в середньопольовому наближенні й у наближенні, що враховує близький порядок, див. рис. 1, 2, 3, доходимо висновку, що середньопольове наближення дає якісно правильні результати, але помітно відрізняється кількісно від результатів у наближенні, що враховує близький порядок. Це узгоджується з попередніми дослідженнями, див. [4].

Нарешті, ми подали результати впливу наявності збуджених атомів на властивості неоднорідного плинку дворівневих атомів. Загальна картина, установлена в

наших попередніх працях [3], виявилися якісно правильною: поліпшене наближення не змінює її. Зокрема, для заданої температури поява збуджених атомів зменшує нуклеаційний бар'єр, а отже збільшує ймовірність флуктуації в пересиченій парі, унаслідок якої утворюється рідка фаза. Теперішні розрахунки поліпшують числові характеристики зародкоутворення, бо тепер вони отримані в наступному після середньопольового наближенні.

Числові обчислення виконані в лабораторії високоефективних обчислювальних систем факультету електроніки ЛНУ імені Івана Франка. Автори дякують науковому керівникові лабораторії Романові Шувару за сприяння у виконанні цих обчислень. Один з авторів (О. В. Д.) дякує Львівській обласній державній адміністрації та Львівській обласній раді за премію для відомих учених і знаних фахівців у 2014 році.

- 
- [1] 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.
- [2] 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); Ю. А. Вдовин, *Журн. эксп. теор. физ.* **54**, 445 (1968); С. М. Борцайкин, Л. П. Кудрин, В. М. Новиков, *Журн. эксп. теор. физ.* **60**, 83 (1971).
- [3] 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).
- [4] В. М. Мигаль, О. В. Держко, *Журн. фіз. досл.* **17**, 3601 (2013).
- [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] D. W. Oxtoby, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7627 (1992).
- [7] О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Вибрані питання теорії неоднорідних класичних плиннів: Текст лекцій* (ЛДУ імені Івана Франка, Львів, 1999).
- [8] X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **94**, 4472 (1991).
- [9] S. Sokolowski, J. Fischer, *J. Chem. Phys.* **96**, 5441 (1992).
- [10] T. Wadewitz, J. Winkelmann, *J. Chem. Phys.* **113**, 2447 (2000).
- [11] Z. Tang, L. E. Scriven, H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **95**, 2659 (1991).
- [12] J. Mi, Y. Tang, C. Zhong, *J. Chem. Phys.* **128**, 054503 (2008).
- [13] 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).
- [14] S. Zhou, *J. Chem. Phys.* **135**, 074103 (2011).
- [15] A. Trokhymchuk, I. Nezbeda, J. Jirsák, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **123**, 024501 (2005); Erratum: *ibid.* **124**, 149902 (2006).

## THE VAPOUR-TO-LIQUID TRANSITION IN A FLUID OF TWO-LEVEL ATOMS TAKING INTO ACCOUNT THE 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 theory of nonuniform fluid of two-level atoms which takes into account the short-range order owing to short-range interactions [*J. Phys. Stud.* **17**, 3601 (2013)] has been applied for the analysis of the density profile of the fluid for spherical interface and calculation of the nucleation barrier for vapour-to-liquid phase transition.