

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИОННОЙ СИСТЕМЫ В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

The closed system of nonlinear integral equations for the symmetric system of charged particles in a polar solvent are derived. This system of equation does not include divergent terms corresponding to long-range Coulomb interaction.

В работах [1–4] были рассмотрены упрощенные модели растворов сильных электролитов с одно- и многовалентными ионами полуфеноменологического характера, в которых растворитель учитывался только с помощью диэлектрической проницаемости. В данной работе осуществлен последовательный микроскопический подход к описанию симметричного электролита, в рамках которого растворитель рассматривается как совокупность частиц с жесткими диполями. В силу этого система остается пространственно однородной, но становится неизотропной. Поэтому для статистического описания такого раствора требуются три унарные и шесть бинарных функций распределения. Будем считать, что в системе имеется N_1 положительно заряженных ионов с зарядом e , N_2 ионов с зарядом $-e$ и N_3 нейтральных частиц. Общее число частиц равно

$$N = N_1 + N_2 + N_3, \quad (1)$$

и они занимают объем V . В силу условия электронейтральности

$$N_1 e - N_2 e = 0 \quad (2)$$

числа положительных и отрицательных ионов должны быть одинаковыми, т. е. $N_1 = N_2$. Из (1) следует, что

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1, \quad (3)$$

где $n_\mu = N_\mu / N$, $\mu = 1, 2, 3$, а так как $n_1 = n_2 \equiv n$, то

$$n_3 = 1 - 2n. \quad (4)$$

Используемая здесь система интегральных уравнений получается подобно тому, как это было сделано ранее [5] для однородных и изотропных жидких смесей, но с учетом неизотропности. До перехода к термодинамическому пределу она имеет вид (подробности см. в [6])

$$\varphi_\mu(1) = -\sum_\lambda \frac{n_\lambda}{Q_\lambda} \int d2 \exp[-\varphi_\lambda(2)] h_{\mu\lambda}(1, 2), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\mu\nu}(1, 2) = \\ = -\sum_\lambda \frac{n_\lambda}{Q_\lambda} \int d3 \exp[-\varphi_\lambda(3)] h_{\mu\lambda}(1, 3) h_{\nu\lambda}(2, 3). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь φ_μ , $\omega_{\mu\nu}$ – одно- и двухчастичные потенциалы средних сил сортов μ и ν соответственно; $v = V/N$ – удельный объем; $\Gamma = V\Omega$, Ω – объем в пространстве угловых переменных, определяющих ориентацию диполей:

$$h_{\mu\nu}(1, 2) = \exp[-\Phi_{\mu\nu}(1, 2) - \omega_{\mu\nu}(1, 2)] - 1, \quad (7)$$

$\Phi_{\mu\nu} = \Phi_{\mu\nu}^s + \Phi_{\mu\nu}^l$ – потенциалы межчастичного взаимодействия, состоящие из центрально-симметричной короткодействующей (s) и дальнедействующей (l) частей, цифрами обозначены наборы координат частиц, а греческими символами – сорта частиц:

$$Q_\mu = \int_\Gamma d1 \exp[-\varphi_\mu(1)], \quad (8)$$

все потенциалы безразмерны и содержат множитель $\beta = 1/k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Дальнедействующие части потенциалов взаимодействия выберем в виде (см. напр. [7])

$$\Phi_{\mu\nu}^l = \frac{\beta e_\mu e_\nu}{r} \quad (9)$$

для кулоновской составляющей,

$$\Phi_{\mu 3}^l = -\beta e_\mu \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \quad (10)$$

для заряд-дипольной и

$$\Phi_{33}^l = \beta \frac{r^2 \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (11)$$

для диполь-дипольной. Через \mathbf{p} здесь обозначен дипольный момент частицы, \mathbf{r} – вектор, направленный от заряда к диполу в (10) и от диполя к диполу – в (11).

Из этих выражений и определения (7) видно, что угловые переменные, определяющие ориентацию диполей, входят через заряд-дипольное и диполь-дипольное взаимодействия, т. е. они содержатся в функциях распределения h_{13}, h_{23}, h_{33} . Поэтому одночастичные потенциалы φ_1, φ_2 , как видно из (5), в термодинамическом пределе будут постоянными величинами, а φ_3 будет зависеть только от угловых

переменных, при этом $q_1 = q_2 = \Omega$. В силу этого (5) примет вид

$$\begin{aligned} \varphi_1 = & -c \int d^3 r [h_{11}(r) + h_{12}(r)] - \\ & - \frac{c_3}{q_3} \int d^3 r d\Omega \exp[-\varphi_3(\Omega)] h_{13}(r, \Omega); \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2 = & -c \int d^3 r [h_{21}(r) + h_{22}(r)] - \\ & - \frac{c_3}{q_3} \int d^3 r d\Omega \exp[-\varphi_3(\Omega)] h_{23}(r, \Omega); \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \varphi_3(\Omega_1) = & -c \int d^3 r [h_{31}(r, \Omega_1) + h_{32}(r, \Omega_1)] - \\ & - \frac{c_1}{q_3} \int d^3 r d\Omega_2 \exp[-\varphi_3(\Omega_2)] h_{33}(r, \Omega_1, \Omega_2), \end{aligned} \quad (14)$$

где $c = n/v$, $c_3 = n_3/v$,

$$q_3 = \int_{\Omega} d\Omega \exp[-\varphi_3(\Omega)], \quad (15)$$

т. е. уравнением является только (14), а (12), (13) – просто определениями. Интегрирование по пространственным переменным в этих выражениях осуществляется в бесконечных пределах; о сходимости фигурирующих в них интегралов – ниже.

Уравнения (6) для $\mu, \nu = 1, 2$ необходимо подвергнуть дальнейшей регуляризации [8], поскольку они содержат кулоновский потенциал, слишком медленно убывающий на больших расстояниях и приводящий вследствие этого к расходящимся интегралам.

Корреляционные функции для кулоновской составляющей определяются выражениями типа (7), в которых в качестве дальнедействующих частей фигурируют кулоновские потенциалы (9) (обозначим их через Φ^c). Поэтому обеспечение правильного поведения на бесконечности бинарных функций и, следовательно, само существование термодинамических величин, которые через них выражаются, возможно лишь в том случае, когда сумма кулоновской части и потенциала средних сил будет короткодействующей. Введем для нее обозначение $\Omega = \Phi^c + \omega$. Для такого рода функций ранее [8] была получена система нелинейных интегральных уравнений, в данном случае после перехода к термодинамическому пределу имеющая вид

$$\begin{aligned} \Omega_{\mu\nu}(1, 2) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^2 c_{\lambda} \int d^3 [\Phi_{\mu\lambda}^c(1, 3) \Omega_{\nu\lambda}(2, 3) + \\ + \Omega_{\mu\lambda}(1, 3) \Phi_{\nu\lambda}^c(2, 3)] = \Phi_{\mu\nu}^c(1, 2) - B_{\mu\nu}(1, 2); \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$B_{\mu\nu}(1, 2) = \sum_{\lambda=1}^2 \frac{c_{\lambda}}{q_{\lambda}} \int d^3 h_{\mu\lambda}(1, 3) h_{\nu\lambda}(2, 3). \quad (17)$$

Теперь можно воспользоваться тем обстоятельством, что все интегралы в (16) и (17) являются свертками двух функций по пространственным переменным. Это дает возможность осуществить преобразование Фурье обеих частей (16) и получить в результате систему линейных алгебраических уравнений для Фурье-образов величин $\Omega_{\mu\nu}$, стоящих в левой части рассматриваемой системы интегральных уравнений. Определив преобразование Фурье соотношением

$$\bar{\Omega}_{\mu\nu}(k) = \int d^3 r \Omega_{\mu\nu}(r) \exp(ik \cdot r), \quad (18)$$

получим

$$\bar{\Omega}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^2 c_{\lambda} (\bar{\Phi}_{\mu\lambda}^c \bar{\Omega}_{\nu\lambda} + \bar{\Phi}_{\nu\lambda}^c \bar{\Omega}_{\mu\lambda}) = \bar{\Phi}_{\mu\nu}^c - \bar{B}_{\mu\nu}. \quad (19)$$

Для сокращения записи здесь не указана зависимость Фурье-образов от модуля волнового вектора k (поскольку все функции в (16), (17) зависят только от соответствующих расстояний, их Фурье-образы являются функциями модуля вектора k).

Все величины в (19) симметричны относительно перестановки греческих индексов, поэтому независимыми будут только $\bar{\Omega}_{11}$, $\bar{\Omega}_{12}$, $\bar{\Omega}_{22}$. Тогда в развернутой форме система уравнений (19) с учетом того, что $\Phi_{11}^c = \frac{\beta e^2}{r} = \Phi_{22}^c = -\Phi_{12}^c \equiv \Phi$, будет иметь вид

$$(1 + c\bar{\Phi})\bar{\Omega}_{11} - c\bar{\Phi}\bar{\Omega}_{12} = \bar{\Phi} - \bar{B}_{11}; \quad (20)$$

$$-\frac{c}{2}\bar{\Phi}\bar{\Omega}_{11} + (1 + c\bar{\Phi})\bar{\Omega}_{12} - \frac{c}{2}\bar{\Phi}\bar{\Omega}_{22} = -\bar{\Phi} - \bar{B}_{12}; \quad (21)$$

$$-c\bar{\Phi}\bar{\Omega}_{12} + (1 + c\bar{\Phi})\bar{\Omega}_{22} = \bar{\Phi} - \bar{B}_{22}. \quad (22)$$

Определитель этой системы отличен от нуля и равен

$$\Delta = (1 + c\bar{\Phi})(1 + 2c\bar{\Phi}). \quad (23)$$

Решение приведенной выше системы линейных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_{11} = & \frac{1}{\Delta} [(1 + c\bar{\Phi})\bar{\Phi} - (1 + 2c\bar{\Phi})\bar{B}_{11} - \\ & - c\bar{\Phi}(1 + c\bar{\Phi})\bar{B}_{12} - c^2\bar{\Phi}^2(\bar{B}_{11} + \bar{B}_{22})/2]; \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_{12} = & -\frac{1 + c\bar{\Phi}}{\Delta} [\bar{\Phi} + (1 + c\bar{\Phi})\bar{B}_{12} + \\ & + c\bar{\Phi}(\bar{B}_{11} + \bar{B}_{12})/2]; \end{aligned} \quad (25)$$

$$\bar{\Omega}_{22} = \frac{1}{\Delta} \left\{ (1 + c\bar{\Phi}) [\bar{\Phi} - \bar{B}_{22} - c\bar{\Phi}(\bar{B}_{12} + \bar{B}_{22})] + c^2\bar{\Phi}^2(\bar{B}_{22} - \bar{B}_{11})/2 \right\} \quad (26)$$

Далее необходимо выполнить обратное преобразование Фурье:

$$\Omega_{\mu\nu}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \bar{\Omega}_{\mu\nu}(k) \exp(-ik \cdot r) = \frac{1}{(2\pi)^2 ir} \int_{-\infty}^{\infty} dk k \bar{\Omega}_{\mu\nu}(k) \exp(ikr), \quad (27)$$

осуществимость которого определяется аналитическими свойствами подынтегральной функции, главным образом – поведением $\bar{\Omega}(k)$, определяемых выражениями (24)–(26), при $k \rightarrow \infty$: должно выполняться условие $k\bar{\Omega}(k) \rightarrow 0$. В явном виде зависимость этих функций от k определяется через Фурье-образ кулоновского потенциала:

$$\bar{\Phi}(k) = \frac{2\pi\beta e^2}{k^2} \quad (28)$$

Подстановка (28), (23) в (24)–(26) приводит к явной зависимости функций $\bar{\Omega}$ от k :

$$\bar{\Omega}_{11} = \frac{\kappa^2}{c(k^2 + 2\kappa^2)} - \frac{k^2 \bar{B}_{11}}{k^2 + \kappa^2} - \frac{\kappa^2 \bar{B}_{12}}{k^2 + 2\kappa^2} - \frac{\kappa^4(\bar{B}_{11} + \bar{B}_{22})}{2(k^2 + \kappa^2)(k^2 + 2\kappa^2)}, \quad (29)$$

$$\bar{\Omega}_{12} = -\frac{\kappa^2}{c(k^2 + 2\kappa^2)} - \frac{(k^2 + \kappa^2)\bar{B}_{12}}{k^2 + 2\kappa^2} - \frac{\kappa^2(\bar{B}_{11} + \bar{B}_{22})}{2(k^2 + 2\kappa^2)}, \quad (30)$$

$$\bar{\Omega}_{22} = \frac{\kappa^2}{c(k^2 + 2\kappa^2)} - \frac{k^2 \bar{B}_{22}}{k^2 + 2\kappa^2} - \frac{\kappa^2 \bar{B}_{12}}{k^2 + 2\kappa^2} - \frac{\kappa^4(\bar{B}_{11} + \bar{B}_{22})}{2(k^2 + \kappa^2)(k^2 + 2\kappa^2)}. \quad (31)$$

Здесь $\kappa = \sqrt{4\pi\beta e^2}$ – дебаевский параметр.

Эти выражения выглядят как отношения полиномов различных степеней по k , причем коэффициенты числителей $\bar{B}_{\mu\nu}$ сами являются функциями этой переменной. В самом неблагоприятном случае они могут вести себя как Фурье-образ заряд-дипольного взаимодействия, т. е. могут быть $O(k^{-1})$, и поэтому степени полиномов, стоящих в числителях, по крайней

мере, на единицу меньше степеней знаменателей, что и обеспечивает хорошее поведение $\bar{\Omega}(k)$ на бесконечности.

Нули знаменателей определяют значение интегралов (27). Из выражений (29)–(31) видно, что знаменатели обращаются в нуль при $k_1 = \pm i\kappa$ и $k_2 = \pm i\sqrt{2}\kappa$.

Таким образом, все особые точки подынтегральных функций, являющиеся простыми полюсами, расположены на мнимой оси, поэтому оригиналы потенциалов средних сил, как это следует из (27), будут содержать множители $\exp(-k_n r)/r$ ($n = 1, 2$), вследствие чего корреляционные функции h_{11}, h_{12}, h_{22} окажутся короткодействующими – это обеспечивает сходимость соответствующих интегралов в выражениях (12), (13).

Величины $\omega_{13}, \omega_{23}, \omega_{33}$ определяются как экранированным кулоновским взаимодействием, так и заряд-дипольным (10) и диполь-дипольным (11) потенциалами, что следует из (6) после предельного перехода и изложенного выше:

$$-\omega_{\mu\lambda}(1, 2) = \sum_{\lambda} \frac{c_{\lambda}}{q_{\lambda}} \int d^3z \exp[-\phi_{\lambda}(z)] h_{\mu\lambda}(1, 3) h_{3\lambda}(1, 3). \quad (32)$$

Слагаемые, содержащие короткодействующие, как было показано выше, функции h_{11}, h_{12}, h_{22} , никакой опасности не представляют. Самыми проблематичными, на первый взгляд, являются два первых слагаемых в правой части (32) при $\mu = 1$, ответственные за взаимодействие зарядов с диполями и убывающие с расстоянием наиболее медленно.

Рассмотрим уравнение вида

$$-\omega(r) = \int d^3s \left\{ \exp \left[-\Phi^s(s) - \frac{\beta e p_1 \cdot s}{s^3} - \omega(s) \right] - 1 \right\} \times \left\{ \exp \left[-\Phi^s(|r-s|) - \frac{\beta e p_2 \cdot (r-s)}{|r-s|^3} - \omega(|r-s|) \right] - 1 \right\},$$

решение которого на больших расстояниях будем искать в виде разложения по параметру $\varepsilon = \beta e p$:

$$\omega = \omega^{(0)} + \varepsilon \omega^{(1)} + \varepsilon^2 \omega^{(2)} + \dots$$

Подставив это выражение в предыдущее, разложив затем экспоненциальные множители в ряды по параметру ε и приравняв в левой и правой частях полученного равенства члены при одинаковых степенях этого параметра, получим систему уравнений, два первых из которых имеют вид (решения в более высоких

приближениях будут убывать с расстоянием быстрее):

$$-\omega^{(0)}(r) = \int d^3s h(s) h(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|); \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \omega^{(1)}(r) = & 2 \int d^3s h(s) g(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \omega^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) + \\ & + \int d^3s h(s) g(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \frac{\mathbf{p}_2 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{s})}{p|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^3} + \\ & + \int d^3s g(s) h(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{s}}{ps^3}. \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь

$$g(s) = \exp[-\Phi^s(s) - \omega^{(0)}(s)], \quad h = g - 1. \quad (35)$$

Можно показать, что $\omega^{(0)}$ на больших расстояниях ведет себя как притягивающая часть короткодействующего потенциала Φ^s , например, как r^{-6} для потенциала Леннард-Джонса. Последний интеграл в (34) будет тогда такого же порядка и им можно пренебречь и тогда

$$\begin{aligned} \omega^{(1)}(r) = & 2 \int d^3s h(s) \omega^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) + \\ & + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{pr^3} \int d^3s h(s) + O(r^{-3}). \end{aligned} \quad (36)$$

Отсюда следует, что на больших расстояниях решение этого уравнения имеет вид

$$\omega^{(1)} = a \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{pr^3}, \quad (37)$$

где a – константа. Обобщение на случай системы уравнений очевидно, так что интегралы в (32) будут сходящимися. Такими же будут и интегралы в (12)–(14), в которых члены $O(r^{-2})$

ликвидируется, как это следует из (37), интегрированием по угловым переменным.

Фактическое нахождение величин $\Omega_{\mu\nu}$ и ω_{12} связано с необходимостью решения системы нелинейных уравнений и может быть реализовано только численно.

Литература

1. Белов В. В. Статистическое описание растворов сильных электролитов // Труды БГТУ. Сер. IV. Физ.-мат. науки и информ. – 1999. – Вып. VII. – С. 51–58.
2. Белов В. В. Статистическое описание растворов сильных электролитов с многовалентными ионами // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2001. – Вып. IX. – С. 40–46.
3. Белов В. В. Трехкомпонентная модель сильного электролита // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 92–96.
4. Белов В. В. Структурные свойства трехкомпонентной модели сильного электролита // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 53–57.
5. Белов В. В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей // ДАН БССР. – 1988. – Т. 32, № 6. – С. 500–503.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. – М.: Наука, 1967. – 460 с.
7. Белов В. В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР. – 1988. – Т. 32, № 10. – С. 899–902.