УДК 533.9

В.В. Белов, доцент

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

The closed nonlinear integral equations for three-component system of charged particles comprising electrolyte are obtained. The screening of Coulomb interactions is demonstrated. Numerical evaluation of radial distribution functions for all types of ions is performed. These functions demonstrate short range structure in the system.

В работе [1] было представлено предварительное рассмотрение модели раствора сильного электролита в виде трехкомпонентной системы, в которой присутствуют как одновалентные ионы с противоположными знаками зарядов, так и многовалентные. Напомним, что в такой системе имеется N_1 положительно заряженных ионов с зарядом e каждый, N_2 ионов имеют заряд $-e$ и N_3 ионов имеют заряд pe, где p – целое число. Общее число частиц равно $N = N_1 + N_2 + N_3$, и они занимают объем V. Для простоты будем учитывать растворитель только с помощью диэлектрической проницаемости ε. Условие электронейтральности такой системы имеет вид

$$n_1 - n_2 + n_3 p = 0\,, \tag{1}$$

где $n_\mu = N_\mu / N$, $\mu = 1,2,3$. Поскольку

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1\,, \tag{2}$$

то один из параметров n_μ остается свободным.

Для статистического описания такой трехкомпонентной системы будем использовать уравнения, полученные в работе [2] для смесей произвольного состава. Они имеют вид

$$\Omega_{\mu\nu}(1,2) + \frac{1}{2}\sum_\lambda \rho_\lambda \int d3\left[\Phi^c_{\mu\lambda}(1,3)\Omega_{\nu\lambda}(2,3) + \Omega_{\mu\lambda}(1,3)\Phi^c_{\nu\lambda}(2,3)\right] =$$

$$= \Phi^c_{\mu\nu}(1,2) - \sum_\lambda \rho_\lambda \int d3\, h_{\mu\lambda}(1,3) h_{\nu\lambda}(2,3), \qquad (\mu,\nu = 1,2,3)\,. \tag{3}$$

В этих уравнениях

$$\rho_\lambda = n_\lambda \rho = n_\lambda N / V\,, \tag{4}$$

$$h_{\mu\lambda} = \exp\left[-(\Phi^s_{\mu\lambda} + \Omega_{\mu\lambda})\right] - 1\,. \tag{5}$$

Здесь Φ^s, Φ^c, Ω – безразмерные потенциалы короткодействующего, кулоновского взаимодействий и потенциал средней силы соответственно. Их безразмерность обеспечена умножением размерных величин на $\beta = 1/k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. Греческими символами обозначены сорта частиц, а цифрами – их координаты.

Уравнения (3) содержат кулоновский потенциал

$$\Phi^c_{\mu\nu}(r) = \frac{\beta e_\mu e_\nu}{\varepsilon r}\,, \tag{6}$$

приводящий к расходящимся интегралам из-за его слишком медленного убывания на больших расстояниях (интегрирование в (3) ведется по всему пространству). Эта проблема, характерная для систем с кулоновским взаимодействием, усугубляется в данном случае нелинейностью уравнений. Поэтому их сначала нужно "подготовить" к решению [3].

В данном случае воспользуемся тем обстоятельством, что все интегралы в (3) являются свертками двух функций. Это дает возможность осуществить преобразование Фурье обеих частей (3) и получить в результате систему линейных алгебраических уравнений для фурье-образов величин Ω, стоящих в левой части рассматриваемой системы интегральных уравнений. Определив фурье-преобразование соотношением

$$\widetilde{\Omega}(k) = \int d^3 r \Omega(r) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \tag{7}$$

получим

$$\widetilde{\Omega}_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\lambda} \rho_\lambda (\widetilde{\Phi}^c_{\mu\lambda}\widetilde{\Omega}_{\nu\lambda} + \widetilde{\Phi}^c_{\nu\lambda}\widetilde{\Omega}_{\mu\lambda}) = \widetilde{\Phi}^c_{\mu\nu} - \widetilde{B}_{\mu\nu}, \tag{8}$$

где для сокращения записи введено обозначение

$$\widetilde{B}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \rho_\lambda \widetilde{h}_{\mu\lambda}\widetilde{h}_{\nu\lambda} \tag{9}$$

и не указана зависимость фурье-образов от k (поскольку все функции в (3) зависят только от соответствующих расстояний, их фурье-образы являются функциями модуля вектора **k**).

Все величины в (8) симметричны относительно перестановки греческих индексов, поэтому независимыми будут только $\widetilde{\Omega}_{11}, \widetilde{\Omega}_{12}, \widetilde{\Omega}_{13}, \widetilde{\Omega}_{22}, \widetilde{\Omega}_{23}, \widetilde{\Omega}_{33}$.

Дальнейшие вычисления проведены для случая p=2. Определитель системы (8) при этом имеет вид

$$\Delta = \left(1 + \frac{1+3n}{2}\rho\widetilde{\Phi}\right)\left\{1 + \frac{3}{2}(1+3n)\rho\widetilde{\Phi} + \frac{1}{2}\left[1 + n(8+11n)\right](\rho\widetilde{\Phi})^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}n(1+n)(1+5n)(\rho\widetilde{\Phi})^3\right\}, \tag{10}$$

где учтено, что вследствие условий (1) и (2)

$$n_1 = \frac{1}{2}(1-3n), \quad n_2 = \frac{1}{2}(1+n), \quad n = n_3. \tag{11}$$

Решение приведенной выше системы линейных относительно $\widetilde{\Omega}$ уравнений чрезвычайно громоздко и привести его здесь полностью нет никакой возможности, поэтому запишем его в компактной форме

$$\widetilde{\Omega}_{\mu\nu} = \frac{1}{\Delta}\left(-\widetilde{B}_{\mu\nu} + \widetilde{a}_{\mu\nu}\rho\widetilde{\Phi} + \widetilde{b}_{\mu\nu}(\rho\widetilde{\Phi})^2 + \widetilde{c}_{\mu\nu}(\rho\widetilde{\Phi})^3 + \widetilde{d}_{\mu\nu}(\rho\widetilde{\Phi})^4\right), \tag{12}$$

где $\widetilde{a}_{\mu\nu}, \widetilde{b}_{\mu\nu}, \widetilde{c}_{\mu\nu}, \widetilde{d}_{\mu\nu}$ представляют собой линейные комбинации $\widetilde{B}_{11}, \widetilde{B}_{12}, \widetilde{B}_{13}, \widetilde{B}_{22}, \widetilde{B}_{23}$ и $\widetilde{B}_{33}$ с коэффициентами, определяемыми величиной n.

Для осуществления обратного преобразования Фурье

$$\Omega_{\mu\nu}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k \widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2 ir}\int_{-\infty}^{\infty} dk k \widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(ikr) \tag{13}$$

необходимо выполнение условия $k\widetilde{\Omega}(k) \to 0$ на бесконечности. В явном виде зависимость $\widetilde{\Omega}$ от k определяется через фурье-образ кулоновского потенциала

$$\rho\widetilde{\Phi}(k) = \frac{\beta\rho e^2}{\varepsilon}\int d^3r\,\frac{\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}{r} = \frac{4\pi\beta\rho e^2}{\varepsilon k^2} = \frac{\kappa^2}{k^2}, \tag{14}$$

где $\kappa = \sqrt{4\pi\beta\rho e^2/\varepsilon}$ – дебаевский параметр. Подставив (14) в (12), получим

$$\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k) = \frac{-\widetilde{B}_{\mu\nu}k^8 + \widetilde{a}_{\mu\nu}\kappa^2k^6 + \widetilde{b}_{\mu\nu}\kappa^4k^4 + \widetilde{c}_{\mu\nu}\kappa^6k^2 + \widetilde{d}_{\mu\nu}\kappa^8}{(k^2 + a\kappa^2)(k^6 + 3a\kappa^2k^4 + b\kappa^4k^2 + c\kappa^6)}. \tag{15}$$

Коэффициенты знаменателя a, b, c определяются выражениями

$$a = \frac{1}{2}(1+3n),\ b = \frac{1}{2}\left[1 + n(8+11n)\right],\ c = \frac{1}{2}n(1+n)(1+5n), \tag{16}$$

из которых видно, что они положительны.

Формально выражение (15) выглядит как отношение полиномов восьмой степени по k, однако коэффициенты числителя сами являются функциями этого аргумента. Конкретный вид этой зависимости неизвестен, но из определений (5), (9) и (14) следует, что в самом неблагоприятном случае наличия кулоновской составляющей $\widetilde{B} = O(k^{-2})$ и, следовательно, степень полинома, стоящего в числителе, по крайней мере, на две единицы меньше степени полинома, стоящего в знаменателе, что и обеспечивает нужное поведение $\widetilde{\Omega}(k)$ на бесконечности.

Из выражения (15) видно, что знаменатель обращается в нуль при $k = \pm i\kappa\sqrt{a}$. С другой стороны, нули у знаменателя могут возникнуть и из-за второго множителя, который можно рассматривать как кубический многочлен относительно $u = k^2$, т. е. в случае, когда

$$u^3 + 3a\kappa^2u^2 + b\kappa^4u + c\kappa^6 = 0. \tag{17}$$

Типичный вид стоящей в левой части функции представлен на рис. 1.

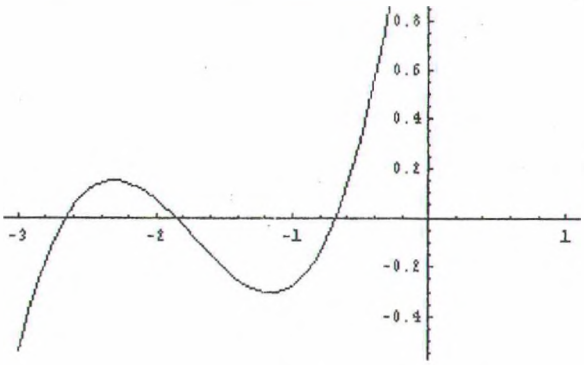

Рис. 1

При всех допустимых концентрациях ионов корни уравнения (17) остаются отрицательными, изменяется только их положение. Если обозначить их через u_1, u_2, u_3, то можно написать

$$u^3 + 3a\kappa^2u^2 + b\kappa^4u + c\kappa^6 = (u-u_1)(u-u_2)(u-u_3) =$$
$$= \left(k^2 + |u_1|\right)\left(k^2 + |u_2|\right)\left(k^2 + |u_3|\right). \tag{18}$$

Таким образом, все особые точки выражения (15), являющиеся простыми полюсами, расположены на мнимой оси. Введем теперь комплексную переменную z, такую, что

Re$z=k$, и рассмотрим интеграл в комплексной плоскости по замкнутому контуру, состоящему из отрезка действительной оси $[-R,R]$ и полуокружности C_R радиуса R с центром в начале координат, внутри которого находятся особые точки функции (15), расположенные в верхней полуплоскости.

Как известно, такой интеграл определяется вычетами r_n подынтегральной функции в этих особых точках, т. е.

$$\oint dzz\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(z)\exp(izr) = \int_{-R}^{R} dkk\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(ikr) + \int_{C_R} dzz\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(z)\exp(izr) = 2\pi i\sum_{n=1}^{4} r_n . \qquad (19)$$

Значение интеграла не изменится при любой деформации контура, лишь бы особые точки всегда оставались внутри него. Поэтому перейдем в (19) к пределу $R \to \infty$. Интеграл по полуокружности C_R при этом обратится в нуль в силу леммы Жордана и, следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dkk\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(ikr) = 2\pi i\sum_{n=1}^{4} r_n = 2\pi i\sum_{n=1}^{4}\lim_{z\to iz_n} z\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(z)\exp(izr)(z-iz_n) , \qquad (20)$$

где $z_1 = \kappa\sqrt{a}$; $z_2 = \sqrt{|u_1|}$; $z_3 = \sqrt{|u_2|}$; $z_4 = \sqrt{|u_3|}$.

Из (20) следует, что все вычеты пропорциональны $\exp(-z_n r)$, и поэтому оригиналы потенциалов средних сил, как это следует из (13), будут содержать множители $\exp(-z_n r)/r$, вследствие чего корреляционные функции (5) окажутся короткодействующими: кулоновское взаимодействие, фигурировавшее в (3), после сделанных преобразований оказалось представленным в экранированном виде.

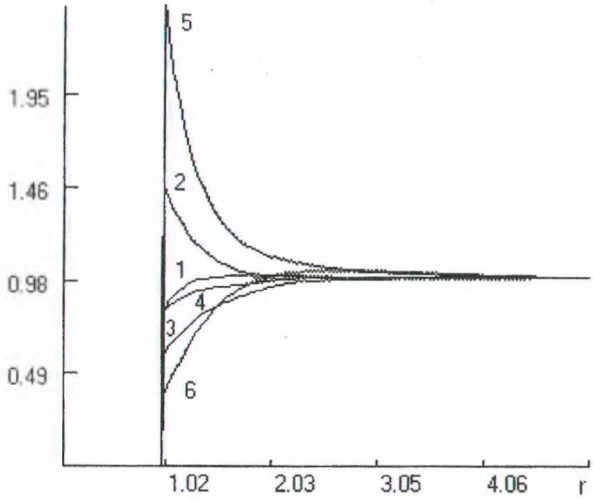

Рис. 2. ρ=0.1

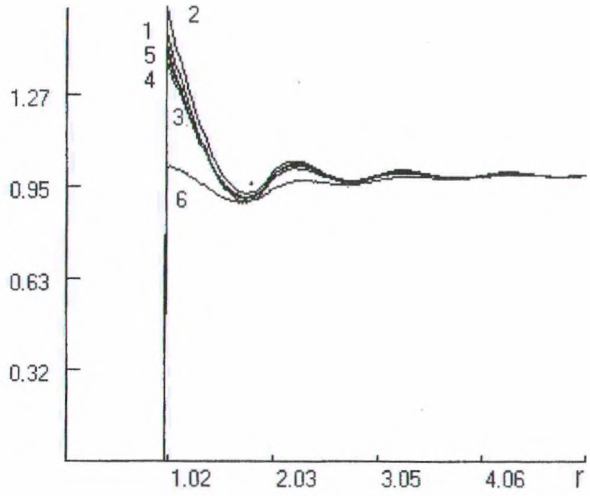

Рис. 3. ρ=0.7

1–g_{11}, 2–g_{12}, 3–g_{13}, 4–g_{22}, 5–g_{23}, 6–g_{33}

Равенства (15), в действительности, являются уравнениями для величин Ω, которые решались численно. При этом не возникло необходимости в нахождении явных выражений для оригиналов входящих в них функций, поскольку большинство операций осуществлялось на уровне фурье-образов при использовании быстрого преобразования Фурье. Рассчитанные кривые для радиальных функций всех типов представлены на рис. 2 и 3 при значениях плотности ρ=0.1 и ρ=0.7 соответственно. Все ионы считались твердыми сферами диаметром 4Å, и было принято, что $T = 300^\circ K$, ε=80, n=0.1. При малой плотности

кривые имеют газовый характер, а при большой– они приобретают жидкоподобный характер, свидетельствующий о появлении эффективного притяжения между всеми частицами и о возникновении в системе определенной структуры. Такое поведение радиальных функций было обнаружено в молекулярно-динамических исследованиях и экспериментально (см.[4]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В.В. Трехкомпонентная модель сильного электролита // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. Вып. XI. 2003. С. 92–96.
2. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР, 1988. Т. 32; № 10. С. 899–902.
3. Обен Ж.-П., Экланд И. Прикладной нелинейный анализ. М.: Мир. 1988. 510 с.
4. Gronbech-Jensen N., Beardmore K.M., Pincus P. Interactions between charged spheres in divalent counterion solution// Physica A. 1998. V. 261. P. 74–81.