

26. *Wei D. Q. and Blum L.* // *Ibid.*— 1988.— 89.— P. 1091.
27. *Vericat F. and Blum L.* // Unpublished results.
28. *Fawcett W. R. and Blum L.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, in press.
29. *Lebowitz J. L. and Zomick D.* // *J. Chem. Phys.*— 1971.— 54.— P. 3335.
30. *Blum L.* // *J. statist. Phys.*— 1978.— 18.— P. 451.
31. *Chan D. Y. C., Mitchell D. J. and Ninham B. W.* // *J. Chem. Phys.*— 1979.— 70.— P. 2949.
32. *Wertheim M. S.* // *Ibid.*— 1971.— 55.— P. 4291.
33. *Garisto P., Kusalik P. and Paley G. N.* // *Ibid.*— 1983.— 79.— P. 6294.
34. *Pauling L.* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1927.— 49.— P. 765.
35. *Marcus Y.* // *Chem. Rev.*— 1988.— 88.— P. 1475.
36. *Conway B. E.* // *J. Solut. Chem.*— 1978.— 7.— P. 721.
37. *Gutmann V. and Schmid R.* // *Coord. Chem. Revs.*— 1974.— 12.— P. 263.
38. *Reichardt C.* // *Solvent Effects in Organic Chemistry.* Verlag Chemie.— Weinheim, 1979.
39. *Marcus Y.* // *Ionic Solvation Wiley-Interscience.*— New York, 1985.
40. *Makitra R. G., Pirig Ya. N. and Kiveliuk R. B.* // *Viniti.*— Lvov, 1986.

Department of Chemistry University
of California Davis, CA 95616 U.S.A.
Department of Physics P. O. Box 23343
University of Puerto Rico Rio Piedras,
PR 00931 U.S.A.

Received 15.12.92

УДК 532:537.226; 541.135

Є. М. СОВ'ЯК

ВРАХУВАННЯ МУЛЬТИПОЛЬНИХ МОМЕНТІВ ЧАСТИНОК В ЕКРАНОВАНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ ПРОСТОРОВО- НЕОДНОРІДНИХ ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Знайдено екрановані потенціали двофазних іонно-молекулярних систем з плоскою поверхню поділу при врахуванні квадрупольних моментів молекул. Показано, що при нехтуванні квадрупольних взаємодій екрановані потенціали відповідають екранованим потенціалам просторово неоднорідної іонно-дипольної системи. Екрановані міжчастинкові взаємодії в просторово обмежених системах при відсутності іонів в одній з фаз мають дипольний характер спадання з ростом відстані між частинками.

Вступ

Дослідження екранованих потенціалів у системах з електростатичними взаємодіями займає особливе місце в їх статистичному описі. З одного боку за допомогою екранованих потенціалів визначаються вільна енергія і функції розподілу, а з другого — їх асимптотична поведінка на великих відстанях дозволяє оцінити внесок електростатичних взаємодій в міжчастинкові кореляції [1, 2].

У випадку просторово неоднорідних іонно-молекулярних систем точкових частинок показано, що екрановані потенціали задовольняють рівняння Орнштейна — Церніке [1—3]. В [4—7] різними методами знайдено вирази для екранованих потенціалів просторово обмеженої плазми [4], системи заряджених частинок на границі середовищ з різними діелектричними проникливостями [5] та двофазної іонно-дипольної системи з плоскою межею поділу фаз [6]. Автори цих праць обмежувалися розглядом кулонівських [4, 5] або кулонівських і дипольних далекодіючих складових міжчастинкових взаємодій [6].

Нами запропоновано метод розв'язку рівняння Орнштейна — Церніке для екранованих потенціалів точкових частинок двофазних іонно-молекулярних систем з плоскою межею поділу фаз. Він дозволяє знайти екрановані потенціали при врахуванні довільних мультипольних моментів частинок [7, 8].

© Є. М. Сов'як, 1993

1. Інтегральне рівняння для екранованих потенціалів двофазних іонно-молекулярних систем

Об'єктом нашого дослідження буде просторово неоднорідна іонно-молекулярна система, яка складається з N частинок M сортів з числом N_α частинок сорту α , отже, $N = \sum_{\alpha=1}^M N_\alpha$. Система розділена площиною $z = 0$ на дві фази — верхню ($z > 0$) і нижню ($z < 0$). При цьому частинки верхньої фази не можуть проникати в нижню частину напівпростору і навпаки. Оскільки в обох фазах можуть знаходитися заряджені частинки, вимагатимемо, щоб виконувалася умова загальної електронейтральності для кожного напівпростору:

$$\sum_{\alpha=1}^{M(+)} eZ_\alpha^{(+)} N_\alpha^{(+)} = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{M(-)} eZ_\alpha^{(-)} N_\alpha^{(-)} = 0, \quad (1.1)$$

де індекси «+» і «-» — позначають належність даної величини верхній «+» і нижній «-» фазі; e — елементарний заряд; $Z_\alpha^{(\pm)}$ — валентність іонів сорту α .

Потенціальна енергія такої системи рівна

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i \neq j} [\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij}) + \Phi_{\alpha\beta}(R_{ij})] + \sum_{\alpha, i} \Phi_\alpha(R_i), \quad (1.2)$$

де $\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij})$ та $\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij})$ — відповідно короткодюча та далекодюча частини потенціалу взаємодії i -ї частинки сорту α з j -ю частинкою сорту β ; $\Phi_\alpha(R_i)$ — потенціал i -ї частинки сорту α відносно поверхні; $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ — відносна відстань між частинками; \mathbf{R}_i — радіус-вектор i -ї частинки в лабораторній системі координат XYZ .

Далекодюча частина потенціалу має електростатичне походження і може бути зображена у вигляді [2]

$$\Phi_{\alpha\beta}(R_{ij}) = \hat{Q}_\alpha(\Omega_i) \hat{Q}_\beta(\Omega_j) R_{ij}^{-1}; \quad (1.3)$$

$\hat{Q}_\alpha(\Omega_i)$ — оператор узагальненого заряду;

$$\hat{Q}_\alpha(\Omega_i) = \begin{cases} eZ_\alpha, & \text{якщо } \alpha \text{ — іони,} \\ \sum_{l=1}^{\infty} \left[\sum_{m=-l}^l \sum_{n=-1}^l q_{ln}^{(\alpha)*} D_{mn}^{(l)*}(\Omega_i) \hat{Y}_{lm}(\mathbf{V}) \right], & \end{cases} \quad (1.4)$$

якщо α — молекули.

У даній статті обмежимося розглядом молекул, в яких суттєвий внесок у взаємодію вносять їх дипольний і квадрупольний електростатичні моменти. Тому l прийматиме значення 1 для дипольного моменту і 2 для квадрупольного:

$$q_{ln}^{(\alpha)*} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_a e_a^{(\alpha)} |r_c| Y_{ln}^*(\theta_a, \varphi_a),$$

$$Y_{lm}(\mathbf{V}_i) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi(l-m)!(l+m)!}} \frac{d^{l-m}}{dz_i^{l-m}} \left(\frac{d}{dx_i} + i \frac{d}{dy_i} \right)^m, \quad (1.5)$$

$$Y_{l-m}(\mathbf{V}_i) = (-1)^m \hat{Y}_{lm}^*(\mathbf{V}_i) \quad (m \geq 0), \quad l = 1, 2.$$

Тут $r_a^{(\alpha)}$ — відстань від центра локальної системи координат $X_i Y_i Z_i$, пов'язаної з i -ю частинкою, до деякого ефективного заряду $e_a^{(\alpha)}$, з яких складаються частинки сорту α ; $Y_{lm}(\theta_a, \varphi_a)$ — сферичні функції; θ_a, φ_a — сферичні кути вектора $r_a^{(\alpha)}$ в локальній системі X_i, Y_i, Z_i ; $D_{mn}^{(l)}(\Omega_i)$ — узагальнені сферичні функції; Ω_i — сукупність кутів Ейлера $\theta_i, \varphi_i, \omega_i$, які утворюють вісі локальної системи координат X_i, Y_i, Z_i з вісями лабораторної системи XYZ ; $\hat{Y}_{lm}(\mathbf{V}_i)$ — оператори, які, діючи на функцію R_{ij}^{-1} , утворюють сферичні функції [2].

У праці [2] отримано вирази для вільної енергії та функцій розподілу частинок просторово неоднорідних іонно-молекулярних систем у вигляді групових розкладів. Основою для їх побудови є екрановані потенціали. Останні задовольняють рівняння Орнштейна — Церніке, яке у випадку точкових частинок не вимагає додаткових умов замикання. Це рівняння можна записати у вигляді [7]

$$g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{1}{T} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \sum_{\alpha} \frac{N_{\alpha}}{TV_{\alpha}} \int dR d\Omega \Psi_{\alpha}(\mathbf{R}) \left[\hat{Q}_{\alpha}(\Omega) \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}|} \right] \times \\ \times [\hat{Q}_{\alpha}(\Omega) g(\mathbf{R}, \mathbf{R}_2)]. \quad (1.6)$$

Функція $g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ дозволяє за допомогою співвідношення

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \hat{Q}_{\alpha}(\Omega_i) \hat{Q}_{\beta}(\Omega_j) g(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (1.7)$$

визначити всі екрановані взаємодії між різними сортами частинок для різних фаз.

Функція розподілу зовнішнього поля $\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}) = e^{-\frac{1}{T} \Phi_{\alpha}(\mathbf{R})}$, де T — абсолютна температура, яка виражена в енергетичних одиницях, може бути вибрана для частинок верхньої і нижньої фаз відповідно у вигляді

$$\Psi_{\gamma}^{(+)}(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1, & z > 0, \\ 0, & z < 0, \end{cases} \quad \Psi_{\gamma}^{(-)}(\mathbf{R}) = \begin{cases} 0, & z > 0, \\ 1, & z < 0, \end{cases} \quad (1.8)$$

що відповідає різкій межі поділу фаз.

Враховуючи вигляд функції розподілу зовнішнього поля (1.8), для екранованого потенціалу маємо лінійне інтегро-диференціальне рівняння з розривним ядром. Загальна схема розв'язку таких рівнянь була розроблена у праці [9].

2. Розв'язок задачі Рімана-Гільберта для екранованого потенціалу

Оскільки система, яку розглядаємо, просторово однорідна в площинах, перпендикулярних осі OZ , то з рівняння (1.6), використовуючи (1.8) для фур'є-образів екранованого потенціалу, отримаємо

$$\bar{g}(p; q_1, q_2) = -\frac{4\pi}{T} \frac{\delta(q_1 + q_2)}{p^2 + q_1^2} - \sum_{\gamma \in V^{(+)}} \frac{N_{\gamma}^{(+)}}{TV^{(+)}} \frac{4\pi}{p^2 + q_1^2} \int_0^{\infty} dz d\Omega e^{iq_1 z} Q_{\gamma}^{(+)} \times \\ \times (-p; -q; \Omega) \hat{Q}_{\lambda}^{(+)}(\Omega) \bar{g}(p; z; q_2) - \sum_{\gamma \in V^{(-)}} \frac{N_{\gamma}^{(-)}}{TV^{(-)}} \frac{4\pi}{p^2 + q_1^2} \times \\ \times \int_{-\infty}^0 dz d\Omega e^{iq_1 z} Q_{\gamma}^{(-)} \bar{g}(p; z; q_2) \hat{Q}_{\gamma}^{(-)}(\Omega) \bar{g}(p; z; q_2), \quad (2.1)$$

де $\bar{g}(p, q_1, q_2)$ — повна фур'є-трансформанта екранованого потенціалу $g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, а функція $\bar{g}(p; z; q_2)$ є фур'є-образом екранованого потенціалу за координатами z_2 та $s_1 - s_2$ (s_1 і s_2 — проекції радіус-векторів першої і другої частинок на площину XOY).

Інтегрування за орієнтаційними ступенями вільності відповідає усередненню добутку двох узагальнених зарядів за хаотичними ступенями вільності і приводить до наступного результату:

$$\int d\Omega Q_{\gamma}^{(\pm)}(-p; -q_1; \Omega) \hat{Q}_{\gamma}^{(\pm)}(\Omega) = \kappa_{\pm}^2 + (\varepsilon \pm 1) p^2 + \zeta^2 + p^4 - \frac{1}{2} \zeta^2 \pm \\ \pm p^2 q_1^2 + l q_1 (\varepsilon \pm 1 + 3\zeta^2 \pm p^2) \frac{\partial}{\partial z} + \zeta^2 \pm \left(\frac{1}{2} p^2 - q_1^2 \right) \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (2.2)$$

де

$$\kappa_{\pm}^2 = \sum_{\nu \in V(\pm)} \frac{4\pi N_{\nu}^{(\pm)}}{TV^{(\pm)}} e^2 (Z_{\nu}^{(\pm)})^2 \quad (2.3)$$

— квадрат оберненого дебаєвського радіуса об'ємного екранування іонної взаємодії у верхній «+» і нижній «-» фазах,

$$\varepsilon_{\pm} = 1 + \sum_{\nu \in V(\pm)} \frac{4\pi}{3} \frac{N_{\nu}^{(\pm)}}{TV^{(\pm)}} \sum_{a,a'} e_a^{(\nu)} e_{a'}^{(\nu)} (r_a^{(\nu)} * r_{a'}^{(\nu)}) \quad (2.4)$$

— самоузгоджені частини діелектричних проникливостей,

$$\zeta_{\pm}^2 = \sum_{\nu \in V(\pm)} \frac{4\pi}{15} \frac{N_{\nu}^{(\pm)}}{TV^{(\pm)}} \sum_{a,a'} e_a^{(\nu)} e_{a'}^{(\nu)} [(r_a^{(\nu)} * r_{a'}^{(\nu)}) - \frac{1}{3} (r_a^{(\nu)} * r_{a'}^{(\nu)})] \quad (2.5)$$

— квадрат радіуса квадрупольного екранування.

Тепер введемо для $\bar{g}(\rho; z; q_2)$ односторонні праві і ліві функції за змінною z і позначимо їх відповідно $\bar{g}_+(z)$ та $\bar{g}_-(z)$, пам'ятаючи, що останні залежать від ρ і q_2 як від параметрів:

$$\bar{g}_{\pm}(z) = \begin{cases} \bar{g}(\rho; z; q_2), & z > 0, \\ 0, & z < 0, \end{cases} \quad \bar{g}_{\mp}(z) = \begin{cases} -\bar{g}(\rho; z; q_2), & z > 0, \\ 0, & z < 0. \end{cases} \quad (2.6)$$

Для функцій $\bar{g}_{\pm}(z)$ існують фур'є-трансформанти

$$\bar{g}_{\pm}(q_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{g}_{\pm}(z) e^{iq_1 z} dz \quad (2.7)$$

для $\bar{g}(\rho; q_1, q_2)$ має місце

$$\bar{g}(\rho; q_1, q_2) = \bar{g}_+(q_1) - \bar{g}_-(q_1). \quad (2.8)$$

Використовуючи відоме співвідношення для фур'є-образів, похідних від односторонніх функцій [9]

$$\bar{g}_{\pm}^{(j)}(q_1) = (-iq_1)^j \bar{g}_{\pm}(q_1) - \sum_{m=0}^{j-1} (-iq_1)^m \bar{g}_{\pm}^{(j-m-1)}(\rho; z; q_2)|_{z=0}, \quad (2.9)$$

де

$$\bar{g}_{\pm}^{(j)}(q_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{iq_1 z} \frac{d^j}{dz^j} \bar{g}_{\pm}(\rho; z; q_2);$$

$$\bar{g}^{(j-m-1)}(\rho; z; q_2)|_{z=0} = \left[\frac{d^{j-m-1}}{dz^{j-m-1}} \bar{g}_{\pm}(\rho; z; q_2) \right] \Big|_{z=0},$$

а також (2.2), (2.6) — (2.8), рівняння (2.1) можна звести до задачі Рімана — Гільберта для фур'є-образів односторонніх функцій [8]:

$$\bar{g}_+(q_1) = D(q_1) \bar{g}_-(q_1) + H(q_1), \quad (2.10)$$

$$D(q_1) = \frac{\zeta_+^2}{\zeta_-^2} \frac{(q_1^2 + \alpha_{-1}^2)(q_1^2 + \alpha_{-2}^2)}{(q_1^2 + \alpha_1^2)(q_1^2 + \alpha_2^2)}, \quad (2.11)$$

$$H(q_1) = \frac{1}{\zeta^2} \frac{1}{(q_1^2 + \alpha_{+1}^2)} \left\{ -\frac{4\pi}{T} \delta(q_1 + q_2) + \left[i(\zeta_+^2 - \zeta_-^2) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(g_0 q_1^2 - g_1 q_1^2 + i g_0 \rho^2 q_1 + \frac{1}{2} \rho^2 \right) + j g_0 (\varepsilon_+ - \varepsilon_-) q_1 \right] \right\}, \quad (2.12)$$

$$\alpha_{\pm 1,2} = \sqrt{\rho^2 + \kappa_{\pm 1,2}^2}. \quad (2.13)$$

де

Квадрат оберненого радіуса екранування міжчастинкових взаємодій в іонно-квадрупольній системі визначається за допомогою формули

$$\kappa_{\pm 1, (2)}^2 = \frac{1}{2\xi_{\pm}^2} (\varepsilon_{\pm} \mp \sqrt{\varepsilon_{\pm}^2 - 4\xi_{\pm}^2 \kappa_{\pm}^2}). \quad (2.14)$$

Невідомі значення функції $\bar{g}(p; z; q_2)$ та її похідної на поверхні, яким відповідають невідомі g_0 і g_1 , знаходяться з умови прямування до нуля фур'є-образів першої і другої похідної екранованого потенціалу при нескінченному зростанні аргумента.

Для знаходження розв'язку задачі Рімана — Гільберта зобразимо $D(q_1)$ у наступному вигляді:

$$D(q_1) = Q_+(q_1)/Q_-(q_1), \quad (2.15)$$

де характеристичні функції $Q_+(q_1)$ і $Q_-(q_1)$ аналітичні і не мають нулів відповідно в верхній і нижній напівплощинах комплексної змінної q_1 . Факторизуючі характеристичні функції $Q_+(q_1)$ і $Q_-(q_1)$ завдяки дробово-поліноміальному виглядові $D(q_1)$ (2.11) можна легко визначити таким чином:

$$\begin{aligned} Q_+(q_1) &= \frac{\xi_+}{\xi_-} \frac{(q_1 + i\alpha_{1,1})(q_1 + i\alpha_{-,2})}{(q_1 + i\alpha_{+,1})(q_1 + i\alpha_{+,2})}, \\ Q_-(q_1) &= \frac{\xi_-}{\xi_+} \frac{(q_1 - i\alpha_{+,1})(q_1 - i\alpha_{+,2})}{(q_1 - i\alpha_{-,1})(q_1 - i\alpha_{-,2})}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Використовуючи (2.15), рівняння (2.10) можна записати у вигляді

$$\frac{\bar{g}_+(q_1)}{Q_+(q_1)} = \frac{\bar{g}_-(q_1)}{Q_-(q_1)} + \frac{1}{Q_+(q_1)} H(q_1). \quad (2.17)$$

Вільний член у рівнянні (2.17) представимо у вигляді різниці аналітичних функцій відповідно у верхній і нижній напівплощинах комплексної площини:

$$\frac{1}{Q_+(q_1)} H(q_1) = F_+(q_1) - F_-(q_1). \quad (2.18)$$

Для односторонніх функцій $F_+(q_1)$ та $F_-(q_1)$, виходячи із вигляду вільного члена (2.12) та факторизуючої функції, маємо

$$\begin{aligned} F_+(q_1) &= \frac{1}{\xi_+\xi_-} \frac{B_+q_1 + C_+}{(q_1 + i\alpha_{-,1})(q_1 + i\alpha_{-,2})} - \frac{4\pi\delta_+(q_1 + q_2)}{\xi_+\xi_-T} \times \\ &\times \frac{1}{(q_2 + i\alpha_{+,1})(q_2 + i\alpha_{+,2})(q_2 - i\alpha_{-,1})(q_2 - i\alpha_{-,2})}, \\ F_-(q_1) &= \frac{1}{\xi_+\xi_-} \frac{B_-q_1 + C_-}{(q_1 - i\alpha_{+,1})(q_1 - i\alpha_{+,2})} - \frac{4\pi\delta_-(q_1 + q_2)}{\xi_+\xi_-T} \times \\ &\times \frac{1}{(q_2 + i\alpha_{+,1})(q_2 + i\alpha_{+,2})(q_2 - i\alpha_{-,1})(q_2 - i\alpha_{-,2})}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

де $\delta_+(q_1 + q_2)$ і $\delta_-(q_1 + q_2)$ — односторонні δ -функції а невідомі коефіцієнти B_+ , C_+ , B_- і C_- визначаються з рівняння

$$\begin{aligned} &\frac{B_+q_1 + C_+}{(q_1 + i\alpha_{-,1})(q_1 + i\alpha_{-,2})} - \frac{B_-q_1 + C_-}{(q_1 - i\alpha_{+,1})(q_1 - i\alpha_{+,2})} = \\ &= \frac{1}{Q_+(q_1)} \left[H(q_1) + \frac{4\pi\delta(q_1 + q_2)}{\xi_+T^2} \frac{1}{(q_1^2 + i\alpha_{-,1}^2)(q_1^2 + i\alpha_{-,2}^2)} \right], \end{aligned} \quad (2.20)$$

яке повинно виконуватися для довільних значень q_1 .

Враховуючи зауваження, зроблені вище щодо визначення невідомих коефіцієнтів g_0 і g_1 , отримаємо систему шести лінійних неоднорідних рівнянь для знаходження шести невідомих B_+ , C_+ , B_- , C_- , g_0 і g_1 . Для того щоб отримати розв'язок задачі Рімана — Гільберта, достатньо знати перші

чотири коефіцієнти [8]:

$$B_{\pm} = b_{\pm}(q_2) L(q_2), \quad C_{\pm} = c_{\pm}(q_2) L(q_2), \quad (2.21)$$

де

$$L(q_2) = \frac{4\pi i}{T} \frac{1}{(q_2 + i\alpha_{+1})(q_2 + i\alpha_{+2})(q_2 - i\alpha_{-1})(q_2 - i\alpha_{-2})}; \quad (2.22)$$

$$b_{\pm}(\xi) = \frac{1}{\Delta} [\Delta + \xi_{\pm}^2 \Delta_0(\xi)];$$

$$c_{\pm}(\xi) = \frac{1}{i\Delta} [(d_{\mp,1} + \alpha_{\mp,2} \pm i\xi) \Delta + \xi_{\pm}^2 (\alpha_{\pm,1}) + (\alpha_{\pm,2}) \Delta_0(\xi) \pm \xi_{\pm}^2 \Delta_1(\xi)]. \quad (2.23)$$

Функції Δ , $\Delta_0(\xi)$ і $\Delta_1(\xi)$ виникають при розв'язку системи шести лінійних неоднорідних рівнянь:

$$\Delta = d_0^2 - d_1 d_2,$$

$$\Delta_0(x) = d_0 e_1(x) - d_1 e_2(x),$$

$$\Delta_1(x) = d_0 e_2(x) - d_2 e_1(x),$$

$$d_0 = \zeta_+^2 \alpha_{+,1} \alpha_{+,2} - \zeta_-^2 \alpha_{-,1} \alpha_{-,2} - \frac{1}{2} (\zeta_+^2 - \zeta_-^2) p^2, \quad (2.24)$$

$$d_1 = \zeta_+^2 (\alpha_{+,1} + \alpha_{+,2}) + \zeta_-^2 (\alpha_{-,1} + \alpha_{-,2}),$$

$$d_2 = \zeta_+^2 \alpha_{+,1} \alpha_{+,2} (\alpha_{+,1} + \alpha_{+,2}) + \zeta_-^2 \alpha_{-,2} (\alpha_{-,1} + \alpha_{-,2}),$$

$$e_1(x) = \alpha_{+,1} \alpha_{+,2} - \alpha_{-,1} \alpha_{-,2} - ix (\alpha_{+,1} + \alpha_{+,2} + \alpha_{-,1} + \alpha_{-,2}),$$

$$e_2(x) = \alpha_{-,1} \alpha_{-,2} (ix - \alpha_{+,1} \alpha_{+,2}) - \alpha_{+,1} \alpha_{+,2} (ix + \alpha_{-,1} \alpha_{-,2}).$$

Запис вільного члена рівняння (2.17) у вигляді (2.18) дозволяє знайти односторонні функції $\bar{g}_+(q_1)$ і $\bar{g}_-(q_1)$. Оскільки індекс рівняння (2.10), який рівний індексу функції $D(q_1)$, є нуль, то розв'язком задачі Рімана — Гільберта буде

$$\bar{g}_{\pm}(q_1) = Q_{\pm}(q_1) F_{\pm}(q_1). \quad (2.25)$$

Підставляючи в (2.25) явний вигляд факторизуючих функцій $Q_{\pm}(q_1)$ з (2.16), а для $F_{\pm}(q_1)$, враховуючи (2.19), (2.21) — (2.24), отримуємо фур'є-образ функції, що визначає екрановані потенціали:

$$\begin{aligned} \bar{g}(q_1) &= Q_+(q_1) F_+(q_1) - Q_-(q_1) F_-(q_1) = \frac{L(q_2)}{\zeta_+^2 T (q_1 + i\alpha_{+,1})(q_1 + i\alpha_{+,2})} \times \\ &\times [q_1 b_+(q_1) + c_+(q_1) + (q_1 + i\alpha_{-,1})(q_1 + i\alpha_{-,2}) \delta_+(q_1 + q_2)] - \\ &- \frac{L(q_2)}{\zeta_-^2 T (q_1 - i\alpha_{-,1})(q_1 - i\alpha_{-,2})} [q_1 b_-(q_1) + c_-(q_1) - (q_1 - i\alpha_{+,1}) \times \\ &\times (q_1 - i\alpha_{+,2}) \delta_-(q_1 + q_2)]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

3. Ефекти квадрупольного екранування в просторово неоднорідних іонно-молекулярних системах

Розв'язок задачі Рімана — Гільберта (2.26) дозволяє шляхом оберненого перетворення Фур'є за змінними q_1 , q_2 і p отримати розв'язок інтегродиференціального рівняння (1.6) з функціями розподілу зовнішнього поля (1.8). У відповідності з тим, в яких фазах просторово неоднорідної системи розташовані частинки, розв'язок рівняння (1.6) матиме вигляд

$$\begin{aligned} g_{++}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= -\frac{1}{T} \int_0^{\infty} p dp J_0(p s_{12}) \left\{ \frac{1}{\alpha_{+,2}^2 - \alpha_{+,1}^2} \left[\frac{1}{\alpha_{+,1}} e^{-\alpha_{+,1}|z_1 - z_2|} - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{1}{\alpha_{+,2}} e^{-\alpha_{+,2}|z_1 - z_2|} \right] - [G_{++}(\alpha_{+,1}, \alpha_{+,1}) e^{-\alpha_{+,1}|z_1 + z_2|} - \right. \end{aligned}$$

$$-G_{++}(\alpha_{+,1}, \alpha_{+,2}) e^{-\alpha_{+,1}z_1 - \alpha_{+,2}z_2} - G_{++}(\alpha_{+,2}, \alpha_{+,1}) e^{-\alpha_{+,2}z_1 - \alpha_{+,1}z_2} + \\ + G_{++}(\alpha_{+,2}, \alpha_{+,2}) e^{-\alpha_{+,2}(z_1+z_2)} \} \quad (z_1, z_2 > 0); \quad (3.1)$$

$$g_{+-}(R_1, R_2) = -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp J_0(pS_{12}) [G_{+-}(\alpha_{+,1}, \alpha_{-,1}) e^{-\alpha_{+,1}z_1 + \alpha_{-,1}z_2} + \\ + G_{+-}(\alpha_{+,1}, \alpha_{-,2}) e^{-\alpha_{+,1}z_1 + \alpha_{-,2}z_2} + G_{+-}(\alpha_{+,2}, \alpha_{-,1}) e^{-\alpha_{+,2}z_1 + \alpha_{-,1}z_2} + \\ + G_{+-}(\alpha_{+,2}, \alpha_{-,2}) e^{-\alpha_{+,2}z_1 + \alpha_{-,2}z_2}] \quad \begin{cases} z_1 > 0 \\ z_2 < 0 \end{cases}; \quad (3.2)$$

$$g_{--}(R_1, R_2) = -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp J_0(pS_{12}) \left\{ \frac{1}{\alpha_{-,2}^2 - \alpha_{-,1}^2} \times \right. \\ \times \left[\frac{1}{\alpha_{-,1}} e^{-\alpha_{-,1}|z_1 - z_2|} - \frac{1}{\alpha_{-,2}} e^{-\alpha_{-,2}|z_1 - z_2|} \right] - [G_{--}(\alpha_{-,1}, \alpha_{-,1}) e^{\alpha_{-,1}(z_1+z_2)} - \\ - G_{--}(\alpha_{-,1}, \alpha_{-,2}) e^{\alpha_{-,1}z_1 + \alpha_{-,2}z_2} - G_{--}(\alpha_{-,2}, \alpha_{-,1}) e^{\alpha_{-,2}z_1 + \alpha_{-,1}z_2} + \\ + G_{--}(\alpha_{-,2}, \alpha_{-,2}) e^{\alpha_{-,2}(z_1+z_2)}] \} \quad \begin{cases} z_1 < 0 \\ z_2 < 0 \end{cases}. \quad (3.3)$$

Функції $G_{++}(x, y)$, $G_{+-}(x, y)$ і $G_{--}(x, y)$ визначаються співвідношеннями

$$G_{\pm\pm}(x, y) = \frac{x(x+y) b_{\pm} (\mp iy) + (x+y) c_{\pm} (\mp iy) - (\alpha_{\mp,1} - x)(\alpha_{\mp,2} - x)}{(x+y) \alpha_{\pm,2}^2 - \alpha_{\pm,1}^2} (y + \alpha_{\mp,1})(y + \alpha_{\pm,2}), \quad (3.4)$$

$$G_{+-}(x, y) = \frac{xb_+(iy) + c_+(iy) + (\alpha_{-,1} + \alpha_{-,2} - x - y)}{(\alpha_{+,2} - \alpha_{-,1})(\alpha_{-,2} - \alpha_{-,1})(y + \alpha_{+,1})(y + \alpha_{+,2})},$$

які при розрахунку інтегралів (3.1) — (3.3) слід підставити відповідні в $(J_0(pS_{12})$ — функція Бесселя).

Відомо, що випадок, коли перша частинка знаходиться в нижньому напівпросторі, а друга — у верхньому, може бути отриманий з (3.2) за допомогою очевидної рівності

$$g_{-+}(R_1, R_2) = g_{+-}(R_2, R_1). \quad (3.5)$$

Співвідношення (1.7) дозволяє з (3.1) — (3.3) визначити екрановані потенціали просторово неоднорідної системи для довільного розташування двох взаємодіючих частинок у просторі.

У граничному випадку просторово однорідної іонно-молекулярної системи слід покласти, що всі характерні фізичні параметри верхньої і нижньої фаз є однаковими, тобто $\kappa_+^2 = \kappa_-^2 = \kappa^2$, $\epsilon_+ = \epsilon_- = \epsilon$, $\zeta_+^2 = \zeta_-^2 = \zeta^2$. Тоді $\alpha_{+,1} = \alpha_{-,1} = \alpha_1$, $\alpha_{+,2} = \alpha_{-,2} = \alpha_2$ і відповідно з (3.4) та (2.23), (2.24) маємо

$$G_{+-}(\alpha_{+,1}, \alpha_{-,1}) = \frac{1}{\alpha_1} \frac{1}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2}, \quad G_{+-}(\alpha_{+,2}, \alpha_{-,2}) = -\frac{1}{\alpha_2} \frac{1}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2},$$

а решта функцій G_{++} , G_{+-} і G_{--} , які стоять під інтегралами в (3.1) — (3.3), стають рівними нулеві. Внаслідок цього з (3.1) — (3.3) для функції $g(R_1, R_2)$ отримуємо один вираз для довільного розташування частинок у просторі:

$$g(R_1, R_2) = -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp J_0(pS_{12}) \frac{1}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2} \left\{ \frac{1}{\alpha_1} e^{-\alpha_1|z_1 - z_2|} - \frac{1}{\alpha_1} e^{-\alpha_2|z_1 - z_2|} \right\}. \quad (3.6)$$

Розрахунок інтегралу в (3.6) приводить до відомого виразу для екранованого потенціалу просторово однорідної іонно-молекулярної системи при врахуванні квадрупольних електростатичних моментів молекул [10].

Простою перевіркою можна показати, що отримані вирази для екрано-

ваних потенціалів (3.1) — (3.3) на межі поділу фаз задовольняють наступні граничні умови:

$$\begin{aligned} g_{++}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)|_{z_2=0} &= g_{+-}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)|_{z_2=0}, \\ g_{--}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)|_{z_1=0} &= g_{+-}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)|_{z_1=0}, \\ g_{++}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)|_{z_1, z_2 \rightarrow 0} &= g_{--}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)|_{z_1, z_2 \rightarrow 0}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

які випливають з фізичних міркувань.

Співвідношення (3.1) — (3.3) дозволяють отримати екрановані потенціали двофазної іонно-дипольної системи. Для цього слід знехтувати радіусами квадрупольного екранування. Згідно з (2.13) і (2.14) матимемо

$$\alpha_{\pm,1} = \sqrt{p_2 + \frac{\kappa_{\pm}^2}{\varepsilon_{\pm}}} = \alpha_{\pm}, \quad \alpha_{\pm,2} \rightarrow \infty. \quad (3.8)$$

Тоді з (3.1) — (3.3), врахувавши (3.8), отримаємо вирази для екранованих потенціалів просторово неоднорідної іонно-дипольної системи:

$$\begin{aligned} g_{++}^{(d)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= -\frac{1}{2T\varepsilon_+} \int_0^{\infty} p dp J_0(p s_{12}) \left[\frac{1}{\alpha_+} e^{-\alpha_+|z_1-z_2|} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\varepsilon_+ \alpha_+ - \varepsilon_- \alpha_-}{\varepsilon_+ \alpha_+ + \varepsilon_- \alpha_-} e^{-\alpha_+(z_1+z_2)} \right] \begin{pmatrix} z_1 > 0 \\ z_2 > 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$g_{+-}^{(d)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{1}{2T} \int_0^{\infty} p dp J_0(p s_{12}) \frac{2}{\varepsilon_+ \alpha_+ + \varepsilon_- \alpha_-} e^{-\alpha_+ z_1 + \alpha_- z_2} \begin{pmatrix} z_2 > 0 \\ z_2 < 0 \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} g_{--}^{(d)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) &= -\frac{1}{\varepsilon_- T} \int_0^{\infty} p dp J_0(p s_{12}) \left[\frac{1}{\alpha_-} e^{-\alpha_-|z_1-z_2|} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\varepsilon_+ \alpha_+ - \varepsilon_- \alpha_-}{\varepsilon_- \alpha_+ + \varepsilon_- \alpha_-} e^{\alpha_-(z_1+z_2)} \right] \begin{pmatrix} z_1 \leq 0 \\ z_2 < 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Знайдені екрановані потенціали просторово неоднорідної іонно-дипольної системи, як частковий випадок розглядуваної нами задачі при виключенні квадрупольних взаємодій, повністю співпадають з отриманими раніше результатами [6, 7].

Для просторово неоднорідних систем окрім парних екранованих потенціалів характерними є одночастинкові. Вони описують взаємодію частинок кожної з фаз з поверхнею поділу і залежать від розташування частинок по відношенню до неї. Знання цих потенціалів дозволяє якісно оцінити напрямки сили, яка діє з боку межі поділу на частинки верхньої і нижньої фаз, залежність цієї сили від фізичних параметрів контактуючих середовищ, а також дослідити можливість позитивної чи негативної адсорбції, зумовленої електростатичними взаємодіями. Як показано в праці [7], одночастинкові потенціали можуть бути отримані з парних шляхом формального розгляду екранованої взаємодії частинки самої з собою, коли з цієї взаємодії виключити розбіжні власноенергетичні члени, які містяться в просторово однорідних доданках. Тоді для іонно-молекулярної системи з урахуванням квадрупольних взаємодій матимемо

$$\begin{aligned} g_+(z_1) &= \frac{1}{T} \int_0^{\infty} p dp \frac{1}{\alpha_{+,2}^2 - \alpha_{+,1}^2} [G_{++}(\alpha_{+,1}, \alpha_{+,1}) e^{-2\alpha_{+,1} z_1} - \\ &\quad - (G_{++}(\alpha_{+,1}, \alpha_{+,2}) + G_{++}(\alpha_{+,2}, \alpha_{+,1})) e^{-(\alpha_{+,1} + \alpha_{+,2}) z_1} + \\ &\quad + G_{++}(\alpha_{+,2}, \alpha_{+,2}) e^{-2\alpha_{+,2} z_1}] \quad (z_1 > 0); \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$g_-(z_1) = \frac{1}{T} \int_0^{\infty} p dp \frac{1}{\alpha_{-,2}^2 - \alpha_{-,1}^2} G_{--}(\alpha_{-,1}, \alpha_{-,1}) e^{2\alpha_{-,1} z_1} -$$

$$-(G_{--}(\alpha_{-,1}, \alpha_{-,2}) + G_{--}(\alpha_{-,2}, \alpha_{-,1})) e^{(\alpha_{-,1} + \alpha_{-,2})z_1} + G_{--}(\alpha_{-,2}, \alpha_{-,2}) e^{2\alpha_{-,2}z_1} \quad (z_1 < 0). \quad (3.13)$$

Для випадку просторово неоднорідної іонно-дипольної системи вирази для одночастинкових екранованих потенціалів значно спрощуються і мають вигляд

$$g_+^{(d)}(z_1) = -\frac{1}{\varepsilon_+ T} \int_0^\infty p dp \frac{1}{\alpha_+} \frac{\varepsilon_+ \alpha_+ - \varepsilon_- \alpha_-}{\varepsilon_+ \alpha_+ + \varepsilon_- \alpha_-} e^{-2\alpha_+ z_1} \quad (z_1 > 0), \quad (3.14)$$

$$g_-^{(d)}(z_1) = -\frac{1}{\varepsilon_- T} \int_0^\infty p dp \frac{1}{\alpha_-} \frac{\varepsilon_+ \alpha_+ - \varepsilon_- \alpha_-}{\varepsilon_+ \alpha_+ + \varepsilon_- \alpha_-} e^{2\alpha_- z_1} \quad (z_1 < 0). \quad (3.15)$$

4. Асимптотики парних і одночастинкових екранованих потенціалів

Оскільки вихідні електростатичні взаємодії мають далекодіючий характер, важливо дослідити поведінку цих взаємодій при врахуванні ефектів екранування на великих міжчастинкових відстанях, а також характер поведінки одночастинкових екранованих потенціалів далеко від поверхні. В [11] нами було отримано асимптотики як парних, так і унарних екранованих потенціалів.

У випадку відсутності заряджених частинок в одній з фаз (наприклад, нижній, де обернений радіус іонного екранування стає рівним нулеві $\kappa_- = 0$) асимптотична поведінка екранованих потенціалів іонно-молекулярної системи з ростом міжчастинкової відстані в площині, паралельній межі поділу фаз, має дипольний характер. Цей характер асимптотичного загасання двочастинкових кореляцій не залежить від того, в яких фазах розташовані частинки:

$$\begin{aligned} g_{++}(R_1, R_2) &\xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} A_{++}(z_1, z_2) \frac{1}{s_{12}^3}, \\ g_{+-}(R_1, R_2) &\xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} A_{+-}(z_1, z_2) \frac{1}{s_{12}^2}, \\ g_{--}(R_1, R_2) &\xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} A_{--}(z_1, z_2) \frac{1}{s_{12}^3}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Коефіцієнти пропорційності A_{++} , A_{+-} , A_{--} складним чином залежать як від фізичних параметрів контактуючих середовищ, так і від відстаней частинок до поверхні. Явний вигляд коефіцієнтів наведено в [11]. Наявність іонів як у верхній, так і нижній фазах просторово неоднорідної системи приводить до експоненційного загасання парних кореляцій.

Аналогічно відсутність іонів у нижньому напівпросторі приводить до дипольного характеру асимптотик екранованих потенціалів:

$$\begin{aligned} g_{++}^{(d)}(R_1, R_2) &\xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} -2 \frac{1}{T \kappa_+^2} \frac{\varepsilon_-}{\varepsilon_+} e^{-\frac{\kappa_+}{\sqrt{\varepsilon_+}}(z_1+z_2)} \frac{1}{s_{12}^3}, \\ g_{+-}^{(d)}(R_1, R_2) &\xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} -2 \frac{1}{T \kappa_+^2} \frac{\varepsilon_-}{\varepsilon_+} \left(1 - \frac{\varepsilon_+}{\varepsilon_-} \frac{\kappa_+}{\sqrt{\varepsilon_+}} |z_1|\right) e^{-\frac{\kappa_+}{\sqrt{\varepsilon_+}}(z_1+z_2)} \frac{1}{s_{12}^3}, \\ g_{--}^{(d)}(R_1, R_2) &\xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} -2 \frac{1}{T \kappa_+^2} \frac{\varepsilon_-}{\varepsilon_+} \left(1 - \frac{\varepsilon_+}{\varepsilon_-} |z_1 + z_2| + \frac{\varepsilon_+}{\varepsilon_-} \frac{\kappa_+^2}{\varepsilon_+} z_1 z_2\right) \frac{1}{s_{12}^3}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

тоді як присутність заряджених частинок в обох напівпросторах приводить до експонентної поведінки асимптотик. При розташуванні частинок в однакових фазах близько біля поверхні для іонно-дипольної системи з іонами,

розміщеними як в верхній, так і в нижній фазі, матимемо

$$g_{++}^{(d)}(R_1, R_2) \xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} -\frac{2}{T} \frac{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+}}{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+} + \kappa_- \sqrt{\epsilon_-}} \frac{e^{-\frac{\kappa_+}{\sqrt{\epsilon_+}} s_{12}}}{s_{12}}, \quad (4.3)$$

$$g_{--}^{(d)}(R_2, R_2) \xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} -\frac{2}{T} \frac{\kappa_- \sqrt{\epsilon_-}}{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+} + \kappa_- \sqrt{\epsilon_-}} \frac{e^{-\frac{\kappa_-}{\sqrt{\epsilon_-}} s_{12}}}{s_{12}}.$$

Таким чином, на характер асимптотики парного потенціалу впливає не стільки просторова неоднорідність, скільки відсутність заряджених частинок в одній з фаз просторово неоднорідної іонно-молекулярної системи. При цьому відсутність дипольних моментів у частинок іонно-молекулярної системи з іонно-квадрупольною взаємодією не змінює степеневого характеру асимптотик. Слід зазначити, що асимптотичні значення досягаються на відстанях 50—70 характерних для даної системи радіусів екранування.

Отримані результати узгоджуються як з відомими правилами сум щодо степеневого загасання парних кореляцій в просторово обмежених системах [12], так і з результатами інших праць для випадку іонно-дипольної системи [4—6].

Дослідження поведінки асимптотик одночастинкових потенціалів іонно-молекулярної системи на великих відстанях від поверхні показує, що в середовищі, де присутні заряджені частинки, асимптотика має характер експонентного спадання, а при відсутності іонів це спадання стає степеневим і обернено-пропорційним відстані до поверхні.

У випадку іонно-дипольної системи при відсутності іонної підсистеми в нижній фазі асимптотики одночастинкових екранованих потенціалів мають вигляд

$$g_+^{(d)}(R_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} -\frac{1}{\epsilon_+ T} \frac{e^{-\frac{\kappa_+}{\sqrt{\epsilon_+}} z_1}}{2z_1}, \quad (4.4)$$

$$g_-^{(d)}(R_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} -\frac{1}{\epsilon_- T} \frac{1}{2z_1}.$$

У цьому випадку на асимптотичне спадання взаємодії частинки з межею поділу фаз ніяк не впливає контактуюче середовище і асимптотика повністю визначається фізичними параметрами фази, в якій знаходиться частинка [11, 13].

У випадку, коли іони присутні в усьому просторі, асимптотичне загасання екранованої взаємодії частинки з поверхнею має експонентний характер для обох фаз з характерним для кожної з них радіусом екранування:

$$g_+^{(d)}(R_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} -\frac{1}{\epsilon_+ T} \frac{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+} - \kappa_- \sqrt{\epsilon_-}}{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+} + \kappa_- \sqrt{\epsilon_-}} \frac{e^{-2\frac{\kappa_+}{\sqrt{\epsilon_+}} z_1}}{2z_1}, \quad (4.5)$$

$$g_-^{(d)}(R_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} -\frac{1}{\epsilon_- T} \frac{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+} - \kappa_- \sqrt{\epsilon_-}}{\kappa_+ \sqrt{\epsilon_+} + \kappa_- \sqrt{\epsilon_-}} \frac{e^{-2\frac{\kappa_-}{\sqrt{\epsilon_-}} z_1}}{2z_1}.$$

Як видно з (4.5), частинки перестають відчувати вплив поверхні на достатньо великих відстанях, коли параметри $\epsilon \frac{\kappa_+}{\sqrt{\epsilon}}$ і $\epsilon \frac{\kappa_-}{\sqrt{\epsilon}}$ стають рівними, тоді як електростатичні розв'язки свідчать, що вплив поверхні на частинки зникає у випадку рівності діелектричних проникливостей верхньої і нижньої фаз [1].

Висновки

Запропонований нами метод розв'язку інтегрального рівняння для екранованих потенціалів двофазних іонно-молекулярних систем з плоскою межею поділу фаз дозволяє розглядати системи частинок із складною електростатичною структурою. Врахування квадрупольних взаємодій в екрануванні показує, що в кожній фазі системи є два характерних радіуси екранування: один відповідає за іонне екранування $\kappa_{\pm,1}^{-1}$, а інший — за квадрупольне $\kappa_{\pm,2}^{-1}$ (2.14). Це приводить до значно складнішої залежності екранованих потенціалів від координат взаємодіючих частинок, ніж у випадку іонно-дипольної двофазної системи.

Дослідження асимптотики внеску електростатичних взаємодій в дво-частинкові кореляції показує, що на великих відстанях паралельно межі поділу фаз вони спадають за степеневим законом s_{12}^{-3} , коли іони відсутні в одній з фаз, і за експонентним законом, коли іони присутні в обох фазах. Тобто у першому випадку екранована взаємодія двох іонів на великих відстанях подібна до взаємодії двох диполів, утворених з цих іонів і їх власних відображень.

1. Юхновский И. Р., Головкин М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. — Киев: Наук. думка, 1980. — 372 с.
2. Юхновский И. Р., Совьяк Е. Н. Свободная энергия и функции распределения пространственно-ограниченной ионно-молекулярной системы // Физика многочастичных систем. — Киев: Наук. думка, 1983. — Вып. 3. — С. 3—18.
3. Курьяк И. И., Юхновский И. Р. Метод коллективных переменных в равновесной статистической теории ограниченных систем заряженных частиц // ТМФ. — 1982. — 52, № 1. — С. 114—126.
4. Загородний А. Г., Усенко А. С., Якименко И. П. Уравнения Балеску—Леннарда для полуграниченной плазмы. — Киев. — 1982. — 40 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-82-75Р).
5. Nichols A. L., Pratt L. R. // J. Chem. Phys. — 1982. — 76, N 1. — P. 3782—3791.
6. Ребенко А. Л. Функции распределения ограниченных ион-дипольных систем. — Киев. — 1981. — 17 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-81-118Р).
7. Юхновский И. Р., Головкин М. Ф., Совьяк Е. Н. Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Общая методика решения. — Киев. — 1982. — 18 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-82-159Р).
8. Совьяк Е. Н. Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Учет квадрупольных взаимодействий. — Киев. — 1983. — 20 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-83-5Р).
9. Гахов Ф. Д., Черский Ю. И. Уравнения типа свертки. — М.: Наука, 1978. — 295 с.
10. Юхновский И. Р., Головкин М. Ф. Статистическая теория равновесных систем частиц сложной электростатической структуры. Потенциал экранирования // УФЖ. — 1969. — 14, № 7. — С. 1119—1129.
11. Совьяк Е. Н. Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Численные и аналитические исследования. — Киев. — 1984. — 29 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-84-146Р).
12. Jancovici B. Classical Coulomb systems near a plane wall. // J. Stat. Phys. — 1982. — 28, N 1. — P. 43—65.
13. Nichols A. L. III., Pratt L. P. Slow decay of ion correlations parallel to an electrolyte solution surface. // J. Chem. Phys. — 1982. — 77, N 15. — P. 1070—1072.

Інститут фізики конденсованих систем
АН України, Львів

Одержано 15.12.92

УДК 537.341.32:532:541.135.1

М. В. ТОКАРЧУК, І. П. ОМЕЛЯН,
Р. І. ЖЕЛЕМ

ДО СТАТИСТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ КРИЗЬ МЕМБРАННІ СТРУКТУРИ. КОЕФІЦІЄНТИ ДИФУЗІЇ

У статті проводиться аналіз системи рівнянь дифузії іонів і молекул при зворотному осмосі у системі вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат та наближений розрахунок узагальнених коефіцієнтів дифузії іонів і молекул через рівноважні функції розподілу в різних фазах.

© М. В. Токарчук, І. П. Омелян, Р. І. Желем. 1993