УДК 539.125.5

© 2006 р. К.В. Авдонін, Ю.Л. Ментковський

Київський Національний університет технологій та дизайну, Київ

ОБЧИСЛЕННЯ ЕКРАНОВАНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ПРОСТОРОВО НЕОДНОРІДНИХ ІОННИХ СИСТЕМ

Для плавної плоскої міжфазної області іон-іонної системи, профіль якої задається шляхом розв'язку рівняння Орнштейна–Церніке, обчислені в аналітичному вигляді екрановані потенціали взаємодії між частинками, які є основою для побудови функцій розподілу частинок даної системи.

Shielded potentials of interaction between particles have been calculated analytically for the planar interfacial area of ion-ion system, profile of which is determined by solution of Ornstein-Zernike equation. These potentials are the basis for construction of distribution function for the particles of given system.

Вступ

Розглянемо двофазну систему заряджених частинок у середовищах із близькими діелектричними проникностями. Будемо вважати, що існує міжфазна область, в якій можуть знаходитися частинки двох різних фаз. Головними статистичними характеристиками, знання яких необхідно при вивченні структурних властивостей міжфазних областей, є унарна та бінарна функції розподілу. Вони дозволяють знайти просторовий та орієнтаційний розподіл частинок поблизу поверхні поділу фаз, термодинамічні функції, поверхневий натяг тощо.

Обчислення в межах методу колективних змінних унарних і бінарних функцій розподілу, а також термодинамічних функцій класичних систем будуються на екранованих потенціалах. При обчисленні S-частинкової функції розподілу будемо виходити з визначення за Боголюбовим [2]:

$$\frac{1}{V^S} F_{\alpha_1 \ldots \alpha_S}\left(\vec{R}_1;\ldots;\vec{R}_S\right)= = \frac{1}{Q_N} \int \prod_{\alpha=1}^{M} \prod_{i=S_\alpha+1}^{N_\alpha} \exp\left(-\frac{1}{T} U_N\right) d\vec{R}_i, \qquad (1)$$

де V – об'єм системи, $\vec{F}_{\alpha_1 \ldots \alpha_S}\left(\vec{R}_1;\ldots;\vec{R}_S\right)$ – функція розподілу системи S-частинок сортів $\alpha_1, \ldots \alpha_S$, $Q_N = \frac{1}{V^N} \int \prod_{\alpha=1}^{M} \prod_{i=1}^{N_\alpha} \exp\left(-\frac{1}{T} U_N\right)$ – конфігураційний інтеграл, U_N – повна потенціальна енергія системи, N_α – кількість частинок сорту α, M – кількість сортів частинок у системі.

У випадку просторово однорідної системи потенціальна енергія враховує, як правило, тільки парну міжчастинкову взаємодію. При розгляді просторово неоднорідних систем у повній потенціальній енергії необхідно враховувати також енергію частинок у полі, яке й приводить до просторової неоднорідності. За методом колективних змінних задача про статистичне дослідження просторово неоднорідних іон-молекулярних систем була розглянута в працях [1, 3, 4]. Так, у [3] молекулярна система враховувалася шляхом введення в іон-іонні потенціали взаємодії макроскопічних діелектричних проникностей. Більш чітка мікроскопічна постановка задачі була запропонована в [4], де іонна та молекулярна підсистеми враховувались на одному рівні опису. Вважалось, що частинки розчинника мають дипольний момент. Це дозволило розглядати не тільки іон-іонні, а також іон-молекулярні й молекулярні потенціали взаємодії між частинками. Подальше узагальнення методу колективних змінних для опису просторово неоднорідних іон-молекулярних систем зроблено в парцях [5] і [6], де молекули розчинника можуть мати дипольні, квадрупольні, а також мультипольні моменти. Крім цього враховувалися також орієнтаційні ступені вільності частинок.

Знайдені в [3-6] функції розподілу частинок мають за основу екрановані потенціали. Унарні та бінарні функції розподілу в головному наближенні (без урахування кореляційної взаємодії між групами частинок) мають вигляд

$$F_\alpha\left(\vec{R}_i\right)=\exp\left(-\frac{1}{T}\varphi_\alpha\left(\vec{R}_i\right)+\frac{1}{2}g_\alpha\left(\vec{R}_i\right)\right), \quad (2)$$

$$F_{\alpha\beta}\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right)=F_\alpha\left(\vec{R}_1\right)F_\beta\left(\vec{R}_2\right)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{1}{T}\varphi_{\alpha\beta}\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}_2\right|\right)+g_{\alpha\beta}\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right)\right), \quad (3)$$

де $\varphi_\alpha(R_1), \varphi_{\alpha\beta}(|\vec{R}_1-\vec{R}_2|)$ – короткодіючі одно- і двочастинкові потенціали, $g_\alpha(\vec{R}_1)$, $g_{\alpha\beta}(\vec{R}_1;\vec{R}_2)$ – одно- і двочастинкові екрановані потенціали.

Для парних екранованих потенціалів у праці [3] отримано інтегральне рівняння типу Орнштейна-Церніке

$$g_{\alpha\beta}\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right)=-\frac{1}{T}\Phi_{\alpha\beta}\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}_2\right|\right)-$$
$$-\sum_\gamma\frac{N_\gamma}{TV_\gamma}\int\psi_\gamma\left(\vec{R}\right)\Phi_{\alpha\gamma}\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}\right|\right)g_{\gamma\beta}\left(\vec{R};\vec{R}_2\right)d\vec{R}, \quad (4)$$

де $\Phi_{\alpha\beta}(|\vec{R}_1-\vec{R}_2|)$ – далекодіюча частина потенціалу міжчастинкової взаємодії, яка є кулонівським потенціалом при взаємодії двох заряджених частинок, іон-дипольним потенціалом при взаємодії зарядженої частинки з дипольною молекулою тощо, $\psi_\gamma(\vec{R})$ – функція розподілу зовнішнього поля.

Вибір функції розподілу зовнішнього поля

У більшості задач функція $\psi_\gamma(\vec{R})$ вибиралась у вигляді функції Хевісайда, що забороняло частинкам певного сорту знаходитися в тій чи іншій області простору. Прикладом такого вибору функції розподілу зовнішнього поля є функція

$$\psi_\gamma\left(\vec{R}\right)=\begin{cases}1 & , z>0\\ 0 & , z<0\end{cases}, \quad (5)$$

де z – відстань від частинки до площини z=0.

Вибрана так функція розподілу зовнішнього поля дозволяє знайти розв'язок рівняння (4) для іонної та іон-молекулярної двофазної системи. У працях [7,8] розглядалась електронейтральна система заряджених частинок, що знаходиться в верхній частині декартового простору з діелектричною проникністю ε_+, що межує із середовищем із діелектричною проникністю ε_-. При знаходженні екранованих потенціалів (або парних кореляційних функцій для точкових іонів у наближенні хаотичних фаз) використовувалося рівняння (4), яке розв'язувалося методом послідовних наближень. У праці [8] досліджувались асимптоти екранованих потенціалів. Було показано, що зі збільшенням відстані між іонами в площині, паралельній границі поділу фаз, парні кореляції згасають за ступеневим законом $\approx R^{-3}$. У просторово однорідному випадку екрановані потенціали зі збільшенням відстані між частинками спадають як $\frac{1}{R}e^{-\chi R}$, де χ – обернений радіус екранування.

У праці [9] була розглянута іон-дипольна система з плоскою границею поділу фаз. Екрановані потенціали також обчислювались ітераційним методом. Однак тут не вдалось отримати коректного розв'язку рівняння (4) – він був знайдений шляхом підбору функціонального вигляду екранованих потенціалів. У результаті був отриманий розв'язок, який описував іон-іонні, іон-дипольні й диполь-дипольні екрановані міжчастинкові взаємодії у випадку, коли частинки знаходяться в довільних областях простору.

У працях [11-13] запропонована методика розв'язку інтегрального рівняння, яка дозволяє враховувати не тільки дипольні, а й квадрупольні та мультипольні моменти. Було показано, що задача отримання розв'язку інтегрального рівняння (4) з функцією розподілу (5) еквівалентна до задачі Рімана, останню вдалося розв'язати методом факторизації Вінера-Хопфа. При цьому знайдені в праці [11] екрановані потенціали у випадку двофазної іон-дипольної системи повністю збігаються з розв'язком, отриманим у праці [10]. У праці [12] розглянута іон-молекулярна система, в якій молекули мали дипольні і квадрупольні електростатичні моменти. Використовуючи запропонований у праці [11] метод розв'язку інтегрального рівняння, знайдений вираз для екранованих потенціалів даної системи, досліджені також асимптотики екранованих потенціалів і показано, що врахування квадрупольних взаємодій не змінює характеру ступеневого спадання парних кореляцій у площині, паралельній до границі поділу фаз [13], були також виконані чисельні розрахунки екранованих потенціалів даної системи.

Запропоновані в працях [3-13] моделі просторово обмежених систем передбачають, що частинки певних сортів не можуть знаходитись у деякій області простору. Такі моделі дають непогані результати при дослідженні контактів розчинів електролітів із рідинами, що не розчиняються в них.

Однак існують такі двофазні системи, в яких перехідна область розмита, частинки однієї фази змішуються з частинками іншої фази. В цьому випадку товщиною міжфазної області нехтувати не можна. Такою, наприклад, є перехідна область при розгляді розчину електроліту і його насиченої пари поблизу точки фазового переходу рідина–пар або при дослідженні контакту розчин електроліту–метал, де необхідно враховувати вплив електронної хмари поблизу поверхні металу на структурні властивості міжфазної області.

Розглянемо двофазну іонну систему. Розіб'ємо її умовно площиною z=0 на дві області – верхню і нижню. Нехай у верхній області знаходиться N^+ іонів M^+ сортів у кількості N_α^+ в кожному сорті α, а в нижній області N^- іонів M^-сортів у кількості N_α^- в кожному сорті α. Концентрація іонів сорту α на відстані z від границі поділу визначається унарною іонною функцією розподілу $\psi_\alpha^\pm(z)$ і для верхньої та нижньої підсистем відповідно дорівнює

$$\rho_\alpha^\pm(z) = \frac{N_\alpha}{V_\alpha}\psi_\alpha^\pm(z). \tag{6}$$

Будемо вважати, що діелектричні проникності молекулярного середовища у верхньому та нижньому напівпросторах приблизно дорівнюють $\varepsilon_+ \approx \varepsilon_-$. Граничні умови для функцій розподілу $\psi_\alpha^\pm(z)$ повинні бути такими:

$$\begin{cases} \lim\limits_{z\to+\infty}\psi_\alpha^+(z)=1, & \lim\limits_{z\to-\infty}\psi_\alpha^+(z)=0, \\ \lim\limits_{z\to+\infty}\psi_\alpha^-(z)=0, & \lim\limits_{z\to-\infty}\psi_\alpha^-(z)=1. \end{cases} \tag{7}$$

Рівняння для екранованих потенціалів даної системи має аналогічний до рівняння (4) вигляд

$$\begin{gathered} g_{\alpha\beta}\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right) = -\frac{1}{T}\Phi_{\alpha\beta}\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}_2\right|\right) - \\ -\sum_\gamma \frac{N_\gamma}{TV_\gamma}\int\psi_\gamma(z)\Phi_{\alpha\gamma}\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}\right|\right)g_{\gamma\beta}\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right), \end{gathered} \tag{8}$$

де $$\Phi_{\alpha\beta}\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}_2\right|\right) = \frac{1}{\varepsilon}e^2 Z_\alpha Z_\beta \frac{1}{|\vec{R}_1-\vec{R}_2|}. \tag{9}$$

Сумування за сортами іонів γ слід розглядати як сумування за всіма іонами верхнього та нижнього напівпростору. Визначивши екранований потенціал у вигляді

$$g_{\alpha\beta}\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right) = e^2 Z_\alpha Z_\beta\, g\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right), \tag{10}$$

одержимо таке інтегральне рівняння:

$$\begin{gathered} g\left(\vec{R}_1;\vec{R}_2\right) = -\frac{1}{\varepsilon T}\Phi\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}_2\right|\right) - \\ -\int\limits_V \psi(z)\Phi\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}\right|\right)g\left(\vec{R};\vec{R}_2\right)d\vec{R}, \end{gathered} \tag{11}$$

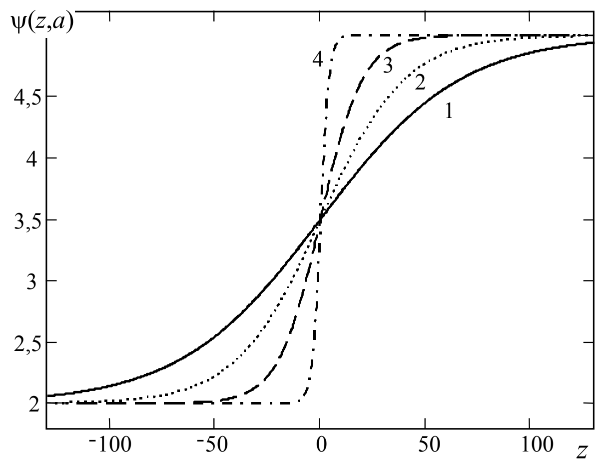

Рис. 1. Приклади вибраної залежності функції $\psi(z)$ при $\chi_+^2 = 5$; $\chi_-^2 = 2$. Параметр a =0,03 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,5 (4)

де
$$\begin{gathered} \psi(z) = \sum_{\gamma=1}^{M^+}\frac{e^2\left(Z_\gamma^+\right)^2 N_\gamma^+}{T\varepsilon V_\gamma}\cdot\psi_\gamma^+(z) + \\ +\sum_{\gamma=1}^{M^-}\frac{e^2\left(Z_\gamma^-\right)^2 N_\gamma^-}{T\varepsilon V_\gamma}\cdot\psi_\gamma^-(z), \end{gathered} \tag{12}$$

$$\Phi\left(\left|\vec{R}_1-\vec{R}_2\right|\right) = \frac{1}{|\vec{R}_1-\vec{R}_2|}. \tag{13}$$

Введемо такі позначення:

$$\begin{gathered} \chi_+^2 = \sum_{\gamma=1}^{M^+}\frac{4\pi e^2\left(Z_\gamma^+\right)^2 N_\gamma^+}{T\varepsilon V_\gamma}, \\ \chi_-^2 = \sum_{\gamma=1}^{M^-}\frac{4\pi e^2\left(Z_\gamma^-\right)^2 N_\gamma^-}{T\varepsilon V_\gamma}. \end{gathered} \tag{14}$$

Тоді функція $\psi(z)$, згідно зі співвідношенням (7), повинна мати таку асимптотику:

$$\begin{cases} \lim\limits_{z\to+\infty}\psi(z) = \dfrac{\chi_+^2}{4\pi}, \\ \lim\limits_{z\to-\infty}\psi(z) = \dfrac{\chi_-^2}{4\pi}. \end{cases} \tag{15}$$

Вважаючи функцію $\psi(z)$ плавною, виберемо її в такому вигляді:

$$\psi(z) = \frac{\chi_+^2 + \chi_-^2 e^{-az}}{1+e^{-az}}, \tag{16}$$

де a – параметр, що залежить від ширини міжфазної границі.

Знаходження екранованих потенціалів

Надамо радіус-векторам частинок такий вигляд: $\vec{R} = \vec{S} + \vec{k}z$ і введемо нову невідому функцію

$$\tilde{g}(S_{12},z_1,z_2)=\frac{g(S_{12},z_1,z_2)}{1+e^{-az_1}}. \qquad (17)$$

Тоді інтегральне рівняння (11) буде таким:

$$\tilde{g}(S_{12},z_1,z_2)\left(1+e^{-az_1}\right)=-\frac{1}{T}\Phi\left(S_{12},|z_1-z_2|\right)-$$
$$-\frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\chi_+^2+\chi_-^2e^{-az}\right)\cdot\Phi\left(\left|\vec{S}_1-S\right|,|z_1-z|\right)\times \times g\left(\left|\vec{S}-\vec{S}_2\right|,z,z_2\right)dzd\vec{S}. \qquad (18)$$

Інтегруючи обидві частини рівняння (18) за $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\vec{p}\vec{S}_{12}}d\vec{S}_{12}$, отримуємо його частковий Фур'є-образ

$$\tilde{g}(p,z_1,z_2)\cdot\left(1+e^{-az_1}\right)=-\frac{1}{T}\Phi\left(p,|z_1-z_2|\right)-$$
$$-\frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\chi_+^2+\chi_-^2e^{-az}\right)\Phi\left(p,|z_1-z|\right)\tilde{g}(p,z,z_2)dz, \qquad (19)$$

Ще раз, інтегруючи обидві частини рівняння (19) за $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_1z_1+iq_2z_2}dz_1dz_2$, отримуємо його повний Фур'є образ, врахувавши, що

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_1z_1+iq_2z_2}\tilde{g}(p,z_1,z_2)dz_1dz_2 = =\tilde{g}(p,q_1,q_2), \qquad (20)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_1z_1+iq_2z_2-az_1}\tilde{g}(p,z_1,z_2)dz_1dz_2 = =\tilde{g}(p,q_1+ia,q_2), \qquad (21)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi\left(p,|z_1-z|\right)\tilde{g}(p,z,z_2)e^{iq_1z_1+iq_2z_2-az}dzdz_1dz_2 = \left|\begin{matrix} z'=z_1-z \\ z_1=z'+z \\ dz_1=dz' \end{matrix}\right| = \qquad (22)$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi(p,z')\tilde{g}(p,z,z_2)e^{iq_1z'+i(q_1+ia)z+iq_2z_2}dzdz'dz_2 = =\Phi(p,q_1)\tilde{g}(p,q_1+ia,q_2),$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi\left(p,|z_1-z|\right)\tilde{g}(p,z,z_2)e^{iq_1z_1+iq_2z_2}dzdz_1dz_2 = \left|\begin{matrix} z'=z_1-z \\ z_1=z'+z \\ dz_1=dz' \end{matrix}\right| = \qquad (23)$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi(p,z')\tilde{g}(p,z,z_2)e^{iq_1z'+iq_1z+iq_2z_2}dzdz'dz_2 = =\Phi(p,q_1)\tilde{g}(p,q_1,q_2),$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi\left(p,|z_1-z_2|\right)e^{iq_1z_1+iq_2z_2}dz_1dz_2 = =\frac{4\pi}{p^2+q_1^2}\delta(q_1+q_2), \qquad (24)$$

$$\Phi(p,q_1)=\frac{4\pi}{p^2+q_1^2}.$$

Повний Фур'є-образ рівняння (18) буде таким:

$$\tilde{g}(p,q_1,q_2)+\tilde{g}(p,q_1+ia,q_2)=$$
$$=-\frac{4\pi}{T\left(p^2+q_1^2\right)}\delta(q_1+q_2)-\frac{\chi_1^2}{p^2+q_1^2}\tilde{g}(p,q_1,q_2)-$$
$$-\frac{\chi_2^2}{p^2+q_1^2}\tilde{g}(p,q_1+ia,q_2). \qquad (25)$$

Звідси отримуємо:

$$\tilde{g}(p,q_1,q_2)+\frac{\alpha^2+q_1^2}{\beta^2+q_1^2}\cdot\tilde{g}(p,q_1+ia,q_2)= =-\frac{4\pi}{T}\cdot\frac{1}{\beta^2+q_1^2}\cdot\delta(q_1+q_2), \qquad (26)$$

де $\qquad \alpha^2=p^2+\chi_2^2, \quad \beta^2=p^2+\chi_1^2. \qquad (27)$

Вираз (26) – це функціональне рівняння. Для того, щоб одержати з нього невідому функцію $\tilde{g}(p,q_1,q_2)$, необхідно провести його факторизацію, тобто представити дріб $\frac{\alpha^2+q_1^2}{\beta^2+q_1^2}$ у вигляді відношення

$$\frac{\alpha^2+q_1^2}{\beta^2+q_1^2}=\frac{X(q_1)}{X(q_1+ia)}. \qquad (28)$$

Для знаходження невідомої функції $X(q_1)$ прологарифмуємо вираз (28) і введемо такі позначення:

$$F(q)=\ln X(q), \qquad (29)$$

$$\ln\frac{\alpha^2+q_1^2}{\beta^2+q_1^2}=F(q_1)-F(q_1+ia). \qquad (30)$$

Проведемо зворотне Фур'є-перетворення рівняння (30). Враховуючи

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-iq_1z}F(q_1+ia)dq_1=\left|\begin{matrix} q'=q_1+ia \\ q_1=q'-ia \\ dq_1=dq' \end{matrix}\right|=$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-az-iq'z}F(q')dq' = e^{-az}F(z), \quad (31)$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq_1 z}F(q_1) = F(z), \quad (32)$$

одержуємо

$$\left(1-e^{-az}\right)\cdot F(z) = I(z) \quad \Rightarrow \quad F(z) = \frac{I(z)}{1-e^{-az}}. \quad (33)$$

де $$I(z) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq_1 z}\ln\left[\frac{\alpha^2+q_1^2}{\beta^2+q_1^2}\right]dq_1. \quad (34)$$

Інтегруючи по частинах вираз (34), представимо інтеграл $I(z)$ у вигляді

$$I(z) = -\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{e^{-iq_1 z}}{iz}\cdot\ln\left[\frac{\alpha^2+q_1^2}{\beta^2+q_1^2}\right]\Bigg|_{-\infty}^{+\infty} + \\ +\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{iz}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq_1 z}\left(\frac{2q_1}{q_1^2+\alpha^2}-\frac{2q_1}{q_1^2+\beta^2}\right)dq_1. \quad (35)$$

Перший доданок в (35) дорівнює нулю. Введемо такі позначення:

$$I_1(z) = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{iz}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2q_1 e^{-iq_1 z}}{q_1^2+\alpha^2}dq_1,$$

$$I_2(z) = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{iz}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2q_1 e^{-iq_1 z}}{q_1^2+\beta^2}dq_1,$$

тоді $I(z) = I_1(z) - I_2(z)$.

Обчислимо за допомогою теорії лишок інтеграли $I_1(z)$, $I_2(z)$.

$$\begin{cases} I_1(z) = -\dfrac{1}{|z|}\cdot e^{-\alpha|z|}, \\ I_2(z) = -\dfrac{1}{|z|}e^{-\beta|z|}. \end{cases} \quad (36)$$

Тепер функція $F(z)$ буде мати вигляд

$$F(z) = \frac{1}{|z|}\left(e^{-\beta|z|}-e^{-\alpha|z|}\right)\frac{1}{1-e^{-az}}. \quad (37)$$

Здійснюючи зворотне перетворення Фур'є, знаходимо функцію

$$F(q_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_1 z}F(z)dz = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{iq_1 z}\left(e^{-\beta|z|}-e^{-\alpha|z|}\right)}{|z|\left(1-e^{-az}\right)}dz = \\ = \int_0^{+\infty}\frac{e^{iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{-az}\right)}dz + \int_{-\infty}^{0}\frac{e^{iq_1 z}\left(e^{\beta z}-e^{\alpha z}\right)}{-z\left(1-e^{-az}\right)}dz = \\ = \int_0^{+\infty}\frac{e^{iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{-az}\right)}dz + \int_0^{+\infty}\frac{e^{-iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{az}\right)}dz.$$

Введемо позначення:

$$L_A(q_1) = \int_0^{+\infty}\frac{e^{iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{-az}\right)}dz,$$

$$L_B(q_1) = \int_0^{+\infty}\frac{e^{-iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{az}\right)}dz.$$

Тоді

$$F(q_1) = L_A(q_1) + L_B(q_1). \quad (38)$$

Обчислимо функцію $L_A(q_1)$.

$$L_A(q_1) = \int_0^{+\infty}\frac{e^{iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{-az}\right)}dz =$$

$$= \left|\begin{array}{l} x = e^{-\beta z} \\ z = -\frac{1}{\beta}\ln x \\ dz = -\frac{1}{\beta}\cdot\frac{dx}{x} \end{array}\right| = -\int_0^1\frac{x^{-\frac{iq_1}{\beta}}\left(1-x^{\frac{\alpha-\beta}{\beta}}\right)}{\left(1-x^{\frac{a}{\beta}}\right)\ln x}dx = \quad (39)$$

$$= \ln\left(\frac{\Gamma\left(\dfrac{\beta-iq_1}{a}\right)}{\Gamma\left(\dfrac{\alpha-iq_1}{a}\right)}\right).$$

Обчислимо функцію $L_B(q_1)$.

$$L_B(q_1) = \int_0^{+\infty}\frac{e^{-iq_1 z}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{az}\right)}dz =$$

$$= -\int_0^{+\infty}\frac{e^{-iq_1 z-az}\left(e^{-\beta z}-e^{-\alpha z}\right)}{z\left(1-e^{-az}\right)}dz = \quad (40)$$

$$= -e^{-ia\frac{d}{dq_1}}L_A(-q_1) == \ln\left(\frac{\Gamma\left(\dfrac{\alpha+iq_1}{a}+1\right)}{\Gamma\left(\dfrac{\beta+iq_1}{a}+1\right)}\right).$$

Підставляючи (39) і (40) в (38), знаходимо функцію

$$F(q_1) = \ln\left[\frac{\Gamma\left(\dfrac{\beta-iq_1}{a}\right)\Gamma\left(\dfrac{\alpha+iq_1}{a}+1\right)}{\Gamma\left(\dfrac{\alpha-iq_1}{a}\right)\Gamma\left(\dfrac{\beta+iq_1}{a}+1\right)}\right]. \quad (41)$$

Запишемо функцію $X(q_1)$ в явному вигляді:

$$X(q_1) = e^{F(q_1)} = \frac{\Gamma\left(\dfrac{\beta-iq_1}{a}\right)\Gamma\left(\dfrac{\alpha+iq_1}{a}+1\right)}{\Gamma\left(\dfrac{\alpha-iq_1}{a}\right)\Gamma\left(\dfrac{\beta+iq_1}{a}+1\right)}. \quad (42)$$

Безпосередньою підстановкою легко переконатись, що вираз (42) задовольняє співвідношення (28). Отже, факторизація рівняння (26) проведена і його можна записати у вигляді

$$G(p,q_1,q_2)+G(p,q_1+ia,q_2)= \\ =-\frac{4\pi}{T}\cdot\frac{\delta(q_1+q_2)}{X(q_1)(q_1^2+\beta^2)}, \tag{43}$$

де
$$G(p,q_1,q_2)=\frac{\widetilde{g}(p,q_1,q_2)}{X(q_1)}. \tag{44}$$

Візьмемо часткове зворотне Фур'є-перетворення від рівняння (43). Враховуючи

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-iq_1z}G(p,q_1+ia,q_2)dq_1= \\ =e^{-az}G(p,z,q_2), \tag{45}$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-iq_1z}G(p,q_1,q_2)=G(p,z,q_2), \tag{46}$$

$$\frac{1}{2\pi}\left(-\frac{4\pi}{T}\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-iq_1z}\delta(q_1+q_2)}{(q_1^2+\beta^2)X(q_1)}dq_1= \\ =-\frac{2}{T}\cdot\frac{e^{iq_2z}}{(q_2^2+\beta^2)X(-q_2)}, \tag{47}$$

отримаємо часткове зворотне Фур'є-перетворення рівняння (43)

$$G(p,z,q_2)=-\frac{2}{T}\cdot\frac{1}{(q_2^2+\beta^2)X(-q_2)}\cdot\frac{e^{iq_2z}}{(1+e^{-az})}. \tag{48}$$

Зробивши пряме Фур'є-перетворення рівняння (48), одержимо повний Фур'є-образ функції G

$$G(p,q_1,q_2)= \\ =-\frac{2}{T}\cdot\frac{1}{(q_2^2+\beta^2)X(-q_2)}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{i(q_1+q_2)z}}{1+e^{-az}}dz. \tag{49}$$

Тоді з виразу (44) випливає повний Фур'є-образ функції $\widetilde{g}$

$$\widetilde{g}(p,q_1,q_2)= \\ =-\frac{2}{T}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{X(q_1)e^{i(q_1+q_2)z}}{X(-q_2)(q_2^2+\beta^2)(1+e^{-az})}dz. \tag{50}$$

Провівши повне зворотне Фур'є-перетворення співвідношення (50), отримаємо

$$\widetilde{g}(S_{12},z_1,z_2)=-\frac{2}{T}\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{+\infty}pJ_0(pS_{12})dp\times \\ \times\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{I_3(p,z-z_1)I(p,z-z_2)}{1+e^{-az}}dz, \tag{51}$$

де

$$I_3(p,z-z_1)=\int_{-\infty}^{+\infty}X(q_1)e^{iq_1(z-z_1)}dq_1, \\ I_4(p,z-z)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{iq_1(z-z_2)}}{(q_2^2+\beta^2)X(-q_2)}dq_2. \tag{52}$$

Обчислимо інтеграл I_3.

$$I_3(p,z-z_1)=\int_{-\infty}^{+\infty}X(q_1)e^{iq_1(z-z_1)}dq_1=$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Gamma\left(\frac{\beta-iq_1}{a}\right)\Gamma\left(\frac{\alpha+iq_1}{a}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha-iq_1}{a}\right)\Gamma\left(\frac{\beta+iq_1}{a}+1\right)}e^{-iq_1(z_1-z)}dq_1=$$

$$=\left|\begin{matrix} q_1=aq_1' & dq_1=adq_1' & \varphi=az \\ q_2=aq_2' & dq_2=adq_2' & \varphi_1=az_1 \\ \varphi_2=az_2 & a_0=\frac{\alpha}{a} & b_0=\frac{\beta}{a}\end{matrix}\right|=$$

$$=a\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Gamma(b_0-iq_1')\Gamma(1+a_0+iq_1')}{\Gamma(a_0-iq_1')\Gamma(1+b_0+iq_1')}e^{-iq_1'(\varphi_1-\varphi)}dq_1'=$$

$$=\left|\begin{matrix} q_1'=i\xi_1 \\ x=e^{\varphi_1-\varphi} \\ y=e^{\varphi_2-\varphi} \\ dq_2'=id\xi_2\end{matrix}\right|=$$

$$=ia\int_{-i\infty}^{+i\infty}\frac{\Gamma(b_0+\xi_1)\Gamma(1+a_0-\xi_1)}{\Gamma(a_0+\xi_1)\Gamma(1+b_0-\xi_1)}x^{-\xi_1}d\xi_1= \\ =ia[\sigma_A(x)\theta(1-x)+\sigma_B(x)\theta(x-1)], \tag{53}$$

де

$$\sigma_A(x)=x^{b_0}\Gamma\begin{bmatrix} b_0+a_0+1 \\ a_0-b_0\ ;2b_0+1\end{bmatrix}\times \\ \times{}_2F_1\begin{pmatrix} a_0+b_0+1;1+b_0-a_0 \\ 2b_0+1\ \ ;\ \ x\end{pmatrix}, \tag{54}$$

$$\sigma_B(x)=x^{-a_0-1}\Gamma\begin{bmatrix} b_0+a_0+1 \\ b_0-a_0\ ;2a_0+1\end{bmatrix}\times \\ \times{}_2F_1\begin{pmatrix} a_0+b_0+1;1+a_0-b_0 \\ 2a_0+1\ \ ;\ \ 1/x\end{pmatrix}. \tag{55}$$

Обчислимо інтеграл I_4.

$$I_4(p,z-z_2)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{iq_2(z-z_2)}}{(q_2^2+\beta^2)X(-q_2)}dq_1=$$

$$=\frac{1}{a^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Gamma\left(\frac{\beta-iq_2}{a}\right)\Gamma\left(\frac{\alpha+iq_2}{a}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha-iq_2}{a}+1\right)\Gamma\left(\frac{\beta+iq_2}{a}+1\right)}e^{-iq_2(z_2-z)}dq_2=$$

$$=\begin{vmatrix} q_1=aq_1' & dq_1=adq_1' & \varphi=az \\ q_2=aq_2' & dq_2=adq_2' & \varphi_1=az_1 \\ \varphi_2=az_2 & a_0=\frac{\alpha}{a} & b_0=\frac{\beta}{a}\end{vmatrix}=$$

$$=\frac{1}{a}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Gamma(b_0-iq_2')\Gamma(a_0+iq_2')e^{-iq_2'(\varphi_2-\varphi)}}{\Gamma(a_0-iq_2'+1)\Gamma(1+b_0+iq_2')}dq_2'=$$

$$=\begin{vmatrix} q_1'=i\xi_1 \\ x=e^{\varphi_1-\varphi} \\ y=e^{\varphi_2-\varphi} \\ dq_2'=id\xi_2\end{vmatrix}=$$

$$=\frac{i}{a}\int_{-i\infty}^{+i\infty}\frac{\Gamma(b_0+\xi_2)\Gamma(a_0-\xi_2)}{\Gamma(a_0+\xi_2+1)\Gamma(1+b_0-\xi_2)}y^{-\xi_2}d\xi_2=$$

$$=\frac{i}{a}\left[\sigma_C(y)\theta(1-y)+\sigma_D(y)\theta(y-1)\right],\quad (56)$$

де

$$\sigma_C(y)=y^{b_0}\Gamma\begin{bmatrix} b_0+a_0 \\ a_0-b_0+1\,;2b_0+1\end{bmatrix}\times {}_2F_1\begin{pmatrix} a_0+b_0\,;b_0-a_0 \\ 2b_0+1\quad;\quad y\end{pmatrix},\quad (57)$$

$$\sigma_D(y)=y^{-a_0}\Gamma\begin{bmatrix} b_0+a_0 \\ b_0-a_0+1\,;2a_0+1\end{bmatrix}\times 2F_1\begin{pmatrix} a_0+b_0\,;a_0-b_0 \\ 2a_0+1\quad;\quad 1/y\end{pmatrix}.\quad (58)$$

Обчислимо добуток інтегралів $I_3 \cdot I_4$.

$$I_3(p,z-z_1)I_4(p,z-z_2)=$$
$$=-(\sigma_A(x)\theta(z-z_1)+\sigma_B(x)\theta(z_1-z))\times$$
$$\times(\sigma_C(y)\theta(z-z_2)+\sigma_D(y)\theta(z_2-z))=$$
$$=-\sigma_A\sigma_C\theta(z-z_1)\theta(z-z_2)-\sigma_A\sigma_D\theta(z-z_1)\theta(z_2-z)-$$
$$-\sigma_B\sigma_D\theta(z_1-z)\theta(z_2-z)-\sigma_B\sigma_C\theta(z_1-z)\theta(z-z_2)=$$

$$=\begin{cases} -\sigma_A\sigma_C\theta(z-z_1)-\sigma_B\sigma_D\theta(z_2-z)- \\ -\sigma_B\sigma_C\theta(z_1-z)\theta(z-z_2);\quad z_1>z_2 \\ -\sigma_A\sigma_C\theta(z-z_2)-\sigma_A\sigma_D\theta(z-z_1)\theta(z_2-z)- \\ -\sigma_B\sigma_D\theta(z_1-z);\quad z_2>z_1.\end{cases}\quad (59)$$

З виразів (51) і (59) отримуємо шуканий екранований потенціал в явному вигляді

$$g(S_{12},z_1,z_2)=\frac{1+e^{-az_1}}{4\pi^3T}\int_0^{+\infty}pJ_0(pS_{12})\times$$
$$\times\left[\int_{-\infty}^{z_2}\frac{\sigma_B\sigma_D}{1+e^{-az}}dz+\int_{z_2}^{z_1}\frac{\sigma_B\sigma_C}{1+e^{-az}}dz+\int_{z_1}^{+\infty}\frac{\sigma_A\sigma_C}{1+e^{-az}}dz\right]dp,$$
$$z_1>z_2,\quad (60)$$

$$g(S_{12},z_1,z_2)=\frac{1+e^{-az_1}}{4\pi^3T}\int_0^{+\infty}pJ_0(pS_{12})\times$$
$$\times\left[\int_{-\infty}^{z_1}\frac{\sigma_B\sigma_D}{1+e^{-az}}dz+\int_{z_1}^{z_2}\frac{\sigma_A\sigma_D}{1+e^{-az}}dz+\int_{z_2}^{+\infty}\frac{\sigma_A\sigma_C}{1+e^{-az}}dz\right]dp,$$
$$z_2>z_1.\quad (61)$$

Співвідношення (60) та (61) – шукані екрановані потенціали взаємодії між частинками системи.

Результати та рекомендації практичного застосування

Знайдені в аналітичному вигляді екрановані потенціали взаємодії між частинками просторово неоднорідної іон-іонної системи. Практичне застосування – одержані вирази для потенціалів можна використати для пошуку функцій розподілу частинок, які є базою знаходження термодинамічних функцій системи.

Наприклад, існують такі двофазні системи, в яких перехідна область розмита, частинки однієї фази змішуються з частинками іншої фази. В цьому випадку товщиною міжфазної області нехтувати не можна. Такою, наприклад, є перехідна область при розгляді розчину електроліту і його насиченої пари поблизу точки фазового переходу рідина–пар або при дослідженні контакту розчин електроліту–метал, де необхідно враховувати вплив електронної хмари поблизу поверхні металу на структурні властивості міжфазної області.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев: Наук. думка, 1980.
2. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. – М.-Ленинград: Гостехиздат, 1946.
3. *Крылов В.С., Григорьев Н.Б.* Дискретное строение двойного электрического слоя в случае хемосорбции дипольных молекул // Электрохимия. – 1968. – **4**, вып. 2. – С. 763 – 769.

4. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Курыляк И.И.* Статистическая теория ограниченных ионно-дипольных систем. – Киев, 1977. – (Препр. / Ин-т Теорфизики АН УССР: ИТФ–77–97).
5. *Курыляк И.И., Совьяк Е.Н.,* Свободная энергия и функции распределения пространственно – ограниченной ионно-молекулярной системы при точном учете ориентации частиц. – Киев, 1981. – (Препр. / Ин-т Теорфизики АН УССР: ИТФ–81-54).
6. *Юхновский И.Р., Совьяк Е.Н.,* Свободная энергия и функции распределения пространственно – ограниченной ионно-молекулярной системы // Физика многочастичных систем. – 1983. – вып. 3. – С. 3-18.
7. *Nichols A.L., Pratt L.R.* Theory for structure surface of dilute electrolyte solutions // J. Chem. Phys. – 1982. – **76**, No. 1. – P. 3782-3791.
8. *Nichols A.L., Pratt L.R.* Show decay of ion correlations parallel to on electrolyte solution surface. I. Chem. Phys., 1982, V. 77, No 15, p. 1070 – 1072.
9. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Курыляк И.И.* Экранированный потенциал ограниченных ионно-дипольных систем // УФЖ. – 1978. – **23**, №6. – С.927-937.
10. *Ребенко А.Л.* Функции распределения ограниченных ионно-молекулярных систем. – Киев, 1981. – (Препр. / Ин-т Теорфизики АН УССР: ИТФ-81-118).
11. *Совьяк Е.Н.* Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. – Киев, 1983. – (Препр. / Ин-т Теорфизики АН УССР: ИТФ–83-5).
12. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Совьяк Е.Н.* Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Численные расчеты. – Киев, 1982. – (Препр. / Ин-т Теорфизики АН УССР: ИТФ–82-159).
13. *Гахов Ф.Д., Черский Ю.И.* Уравнения типа свертки. – М.: Наука, 1978.
14. *Воротынцев М.А., Корнышев А.А.* Модели для описания коллективных свойств контакта металл-растворитель в теории двойного электрического слоя // Электрохимия. – 1984. – **20**, вып. 1. – С. 3-48.