

ЕКРАНОВАНІ ПОТЕНЦІЯЛИ ПРОСТОРОВО-НЕОДНОРІДНОЇ СИСТЕМИ: ЙОН-ДИПОЛЬНА СУМІШ — ПОРИСТЕ СЕРЕДОВИЩЕ

М. Ф. Головка^{1,2}, Є. М. Сов'як¹

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра теоретичної фізики, вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005, Україна
(Отримано 14 квітня 2000 р.; в остаточному вигляді — 26 жовтня 2000 р.)

Розглянуто просторово-неоднорідну двофазну систему точкових частинок йон-дипольної суміші в пористому середовищі з різкою плоскою межею поділу фаз. Для опису ефектів екранування електростатичних взаємодій використано реплічні просторово-неоднорідні рівняння Орнштайна–Церніке. Отримано вирази для дво- та одночастинкових екранованих потенціалів та досліджено їхню асимптотичну поведінку.

Ключові слова: матриця пор, розчини електролітів, просторова неоднорідність, метод реплік, рівняння Орнштайна–Церніке.

PACS number(s): 05.20.Gg, 61.20.Gy, 61.25.-f, 78.55.Mb

I. ВСТУП

Останнім часом значну увагу приділяють вивченню структурних та термодинамічних властивостей розчинів електролітів у пористих матеріалах (полімерних мембранах, стеклах, різноманітних композиційних матеріалах, колоїдних гелях та ін.). Характерним для таких систем є майже незмінне розташування частинок у просторі, що дає змогу вважати пористе середовище частково замороженою системою взаємодіючих частинок. Для дослідження властивостей бінарної системи рідина — пориста матриця широко використовують метод реплік [1], у рамках якого недавно Гівен і Стел [2] запропонували систему реплічних рівнянь Орнштайна–Церніке (ОЦ). За допомогою цих рівнянь у [3] для йонів у пористому середовищі, а в [4] для йон-дипольної суміші в пористій матриці було проаналізовано вплив пористості на ефекти екранування електростатичних взаємодій точкових частинок. Детальніше огляд проблем, які виникають при дослідженні термодинаміки та структури заморожено-відпалених рідких систем, зроблено в [5].

У нашій праці розглянуто просторово-неоднорідну двофазну систему йон-дипольної суміші в пористому середовищі з плоскою різкою поверхнею поділу фаз та вивчено вплив пористості на ефекти екранування електростатичної взаємодії точкових частинок.

II. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ РЕПЛІК ДО ОПИСУ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДИН У ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Система, яка складається із частинок рідини в пористому середовищі, при розрахунку термодинамічних і структурних величин вимагає окремого статистичного усереднення за рідинною й пористою підсистемами.

Це зумовлено майже фіксованою конфігурацією частинок пористого середовища. Задача статистичного розрахунку суттєво ускладнюється, оскільки пори являють собою невпорядковане середовище взаємодіючих частинок. У зв'язку з цим використаємо метод реплік, який тут полягатиме в статистичному усередненні ансамблю взаємодіючих частинок рідинного середовища за ансамблем копій пористих матриць.

Відповідно до [1,2] вільну енергію Гельмгольца для рідини в пористому середовищі запишемо так:

$$-\frac{1}{T} A = \langle \ln Z_f \rangle_m, \quad (1)$$

де: T — температура системи, вимірювана в енергетичних одиницях; Z_f — статистична сума системи частинок рідини в полі, зумовленому частинками пор; $\langle \dots \rangle_m$ — позначає певну процедуру статистичного усереднення за пористою підсистемою:

$$\langle \ln Z_f \rangle_m = \frac{1}{Z_m} \int (d\Gamma)_m \exp\left\{-\frac{1}{T} H_{mm}\right\} \ln Z_f, \quad (2)$$

$$Z_m = \int (d\Gamma)_m \exp\left\{-\frac{1}{T} H_{mm}\right\}, \quad (3)$$

$$Z_f = \int (d\Gamma)_f \exp\left\{-\frac{1}{T} (H_{ff} + H_{fm})\right\}. \quad (4)$$

Тут і надалі індекси позначають належність частинок пористому ("m") та рідинному ("f") середовищам; $(d\Gamma)_m$ та $(d\Gamma)_f$ — елементи фазового простору частинок пор і рідини; H_{ff} , H_{fm} , H_{mm} — гамільтоніани взаємодії між частинками рідини, рідини та пор, а також пористого середовища відповідно. Використовуючи рівність $\ln Z = (d/ds Z^s)_{s=0}$, для вільної енергії отримаємо

$$-\frac{1}{T} A = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{Z_m} \frac{d}{ds} \int (d\Gamma)_m (d\Gamma)_f^s \times \exp\left\{-\frac{1}{T} [H_{mm} + \sum_{k=1}^s (H_{ff}^k + H_{fm}^k)]\right\}. \quad (5)$$

Інтегрування в (5) формально означає розрахунок статистичної суми системи частинок матриці та “ s ” додаткових ідентичних сортів частинок рідини при умові, що взаємодія між частинками різних сортів відсутня.

Основним завданням нашої роботи є дослідити вплив часткової замороженості частинок пор на екранування електростатичних взаємодій за наявності поверхні поділу фаз. Виникнення ефектів екранування в системах з електростатичними міжчастинковими взаємодіями є результатом колективних кореляційних ефектів, зумовлених далекосяжним характером цих взаємодій [6]. Оскільки макроскопічні розміри системи значно більші від розмірів пор, то вплив просторово-неоднорідного розподілу частинок пористого середовища при розгляді достатньо великих міжчастинкових віддалей приводить до усереднених ефектів. У цьому випадку можна знехтувати геометричною структурою пористої матриці та розглядати її як деяку додаткову компоненту. Тому надалі використаємо модель просторово-неоднорідного розчину електроліту в пористому середовищі, яка являтиме собою дві йон-дипольні суміші точкових частинок, розділені в просторі поверхнею поділу фаз. При цьому вважатимемо, що частинки матриці можуть бути заряджені або мати дипольний момент, так що матриця також моделюється двома йонно-дипольними підсистемами заморожених точкових частинок, розділених тією ж, що й частинки, поверхнею. Відмінність між рідинними й пористими підсистемами полягатиме в тому, що статистичне усереднення за останніми виконується відповідно до методу реплік. У такій моделі через точковість частинок матриці не можна отримати низки ефектів, пов'язаних із впливом пористості й геометричною структурою пористих матриць, однак її простота дозволяє дослідити вплив часткової замороженості пористого середовища на ефекти екранування електростатичних взаємодій.

III. ПРОСТОРОВО-НЕОДНОРІДНА СИСТЕМА РЕПЛІЧНИХ РІВНЯНЬ ОРНШТАЙНА-ЦЕРНІКЕ

Гамільтоніанові $(s + 1)$ компонент, за яким у (5) проведено усереднення для парних кореляційних функцій системи взаємодіючих частинок, у пористому середовищі відповідає система реплічних рівнянь ОЦ, що отримали Гівен і Стел [2] зі звичайної системи рівнянь $(s + 1)$ компоненти в границі $s \rightarrow 0$. Подібно, як звичайне рівняння ОЦ, реплічні ОЦ можна узагальнити для просторової неоднорідності. Урахувавши, що густини частинок є функції-

ями координат, а пряма та парна кореляційні функції залежать від розташування в просторі кожної з двох частинок, запишімо реплічні рівняння ОЦ для просторової неоднорідності [2,7]

$$\begin{aligned} h^{mm} &= c^{mm} + c^{mm} \rho^m \otimes h^{mm}, \\ h^{ff(c)} &= c^{ff(c)} + c^{ff(c)} \rho^f \otimes h^{ff(c)}, \\ h^{mf} &= c^{mf} + c^{mm} \rho^m \otimes h^{mf} + c^{mf} \rho^f \otimes h^{ff(c)}, \\ h^{fm} &= c^{fm} + c^{ff(c)} \rho^f \otimes h^{fm} + c^{fm} \rho^m \otimes h^{mm}, \quad (6) \\ h^{ff'} &= c^{ff'} + c^{ff(c)} \rho^f \otimes h^{ff'} \\ &\quad + c^{fm} \rho^m \otimes h^{mf'} + c^{ff'} \rho^f \otimes h^{ff(c)}, \\ h^{f'f} &= c^{f'f} + c^{f'f} \rho^f \otimes h^{f'f} \\ &\quad + c^{f'm} \rho^m \otimes h^{mf} + h^{f'f} \otimes \rho^f c^{ff(c)}. \end{aligned}$$

У (6) функції c і h — відповідно прямі та парні кореляційні функції, а ρ — густина частинок. Символ \otimes означає таку операцію: $\otimes = \sum_c \int d\mathbf{R}_c d\Omega_c \dots$, де \mathbf{R}_c — радіус-вектор координат частинки сорту c , Ω_c — орієнтаційні координати частинки. \sum_c означає сумування за всіма сортами частинок. $c^{ff'}$ і $h^{ff'}$ — заморожені частини відповідно прямих і парних кореляційних функцій частинок рідинних підсистем двох різних копій, а

$$c^{ff(c)} = c^{ff} - c^{ff'}, \quad h^{ff(c)} = h^{ff} - h^{ff'} \quad (7)$$

— зв'язні частини відповідно прямої та парної кореляційних функцій.

Далі розглядатимемо двофазну систему розчину електроліту в пористому середовищі з різкою площею межею поділу фаз. Для зручності виберім декартову систему координат так, щоб межа поділу збігалась із площиною XOY. Усі величини, пов'язані з частинками верхнього напівпростору ($z > 0$), позначмо індексом “+”, а нижнього ($z < 0$) — індексом “-”. Профіль густини частинок сорту “ c ” рідинної чи пористої підсистем виберім у вигляді

$$\rho_c^\alpha(\mathbf{R}_c, \Omega_c) = \begin{cases} \rho_c^{\alpha(+)} & z_c > 0, \\ \rho_c^{\alpha(-)} & z_c < 0, \end{cases} \quad (\alpha = f \text{ або } m). \quad (8)$$

Розчини електроліту, які знаходяться у верхньому й нижньому напівпросторах, моделюватимемо сумішшю точкових йонів і диполів. Подібно змоделюємо пористі матриці верхнього та нижнього напівпросторів.

Відповідно до запропонованої моделі зіставмо тепер прямі кореляційні функції з їхніми далекосяжними асимптотиками, що відповідають потенціалам електростатичної взаємодії

$$c_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = -\frac{1}{T} \hat{Q}_a^\alpha(\Omega_a) \hat{Q}_b^\beta(\Omega_b) \frac{1}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|},$$

$$c_{ab}^{ff'}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = 0, \quad (9)$$

де: $\alpha, \beta = m$ або f . Остання рівність відповідає не-взаємодії частинок рідинного середовища двох різних реплік.

$\hat{Q}_a^\alpha(\Omega_a)$ — оператор узагальненого електростатичного заряду

$$\hat{Q}_a^\alpha(\Omega_a) = eZ_a^\alpha + \mathbf{m}_a^\alpha \cdot \nabla_a, \quad (10)$$

в(9) та (10) e — елементарний заряд йона, Z_a^α — валентність, а \mathbf{m}_a^α — дипольний момент частинки сорту a , ∇_a — оператор градієнта за координатами частинки сорту a .

Парна кореляційна функція тут матиме значення екранованого потенціалу. Так само, як пряму кореляційну функцію, запишімо її у вигляді:

$$h_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = \hat{Q}_a^\alpha(\Omega_a) \hat{Q}_b^\beta(\Omega_b) G^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b),$$

$$(\alpha, \beta = m \text{ або } f). \quad (11)$$

Відзначимо, що рівності (8) та (10) відповідають наближенню хаотичних фаз для систем точкових частинок з електростатичною взаємодією [6]. Уведемо тепер односторонні функції так, як це зроблено в [8,9]:

$$G_{\pm}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = \begin{cases} \pm G^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b), & \mathbf{R}_a \in V_{\pm}^{\pm}, \\ 0, & \mathbf{R}_a \in V_{\mp}^{\pm}. \end{cases} \quad (12)$$

V^+ і V^- позначають відповідно верхній та нижній напівпростори.

Зауважимо, що тут фур'є-образи односторонніх функцій $\tilde{G}_+^{\alpha\beta}(p, q_1, q_2)$ та $\tilde{G}_-^{\alpha\beta}(p, q_1, q_2)$ є відповідно аналітичними за змінною q_1 у верхній та нижній комплексних напівплощинах. q_1 та q_2 — проекції тривимірних векторів фур'є-перетворення \mathbf{k}_1 і \mathbf{k}_2 на вісь OZ , p — модуль проекції вектора $(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ на пло-

щину XOY .

Підставмо (8)–(12) у систему рівнянь (6) і здійснимо в них фур'є-перетворення. Усереднення за орієнтаційними степенями вільності дає:

$$\sum_c \frac{4\pi}{T} \rho_c \int d\Omega_c Q_c^\alpha(p, q_1) \hat{Q}_c^\alpha(\Omega_c) = (\kappa^\alpha)^2$$

$$+ (\varepsilon^\alpha - 1)p^2 + iq_1(\varepsilon^\alpha - 1) \frac{d}{dz_c}, \quad (13)$$

де: $(\kappa^\alpha)^2 = \sum_c \frac{4\pi}{T} \rho_c^\alpha \varepsilon^2 (Z_c^\alpha)^2$ — обернений квадрат радіуса дебайвського екранування, $\varepsilon^\alpha = 1 + \frac{1}{3} \sum_c \frac{4\pi}{T} \rho_c^\alpha (m_c^\alpha)^2$ — самоузгоджена частина діелектричної сталі. Відповідні фізичні параметри, розраховані для верхньої чи нижньої фаз, відрізнятимуться індексами “+” або “-”.

Після фур'є-перетворення в (6), замість реплічних рівнянь ОП, отримаємо систему задач Рімана для фур'є-образів односторонніх екранованих потенціалів

$$P_+^\alpha(q_1) \tilde{G}_+^{\alpha\beta}(q_1, q_2) - P_-^\alpha(q_1) \tilde{G}_-^{\alpha\beta}(q_1, q_2) = D^{\alpha\beta}(q_1, q_2),$$

$$(\alpha, \beta = m, f \text{ або } f'), \quad (14)$$

де коефіцієнти при невідомих функціях є такими:

$$P_{\pm}^\gamma(q_1) = \varepsilon_{\pm}^\gamma [q_1^2 + (\alpha_{\pm}^\gamma(p))^2], \quad (\alpha_{\pm}^\gamma(p))^2 = p^2 + \frac{(\kappa_{\pm}^\gamma)^2}{\varepsilon_{\pm}^\gamma},$$

$$(\gamma = m \text{ або } f). \quad (15)$$

У коефіцієнтах $P_{\pm}^\gamma(q_1)$, фур'є-образах односторонніх екранованих потенціалів, вільних членах надалі опустимо залежність від p , розуміючи, що всі ці величини залежать від плоского вектора як від параметра. Функції $D^{\alpha\beta}(q_1, q_2)$, які відіграють роль вільних членів у рівняннях (14), рівні:

$$D^{mm}(q_1, q_2) = -\frac{4\pi}{T} \delta(q_1 + q_2) + iq_1(\varepsilon_+^m - \varepsilon_-^m) \tilde{G}^{mm}(q_2),$$

$$D^{ff(c)}(q_1, q_2) = -\frac{4\pi}{T} \delta(q_1 + q_2) + iq_1(\varepsilon_+^f - \varepsilon_-^f) \tilde{G}^{ff(c)}(q_2),$$

$$D^{mf}(q_1, q_2) = (q_1^2 + p^2) \left[\tilde{G}_+^{ff(c)}(q_1, q_2) - \tilde{G}_-^{ff(c)}(q_1, q_2) \right] + iq_1(\varepsilon_+^m - \varepsilon_-^m) G^{mf}(q_2),$$

$$D^{fm}(q_1, q_2) = (q_1^2 + p^2) \left[\tilde{G}_+^{mm}(q_1, q_2) - \tilde{G}_-^{mm}(q_1, q_2) \right] + iq_1(\varepsilon_+^f - \varepsilon_-^f) G^{fm}(q_2),$$

$$D^{ff'}(q_1, q_2) = D^{f'f}(q_1, q_2) = (q_1^2 + p^2) \left[\tilde{G}_+^{mf}(q_1, q_2) - \tilde{G}_-^{mf}(q_1, q_2) \right]$$

$$-(q_1^2 + p^2) \left[\tilde{G}_+^{ff(c)}(q_1, q_2) - \tilde{G}_-^{ff(c)}(q_1, q_2) \right] + iq_1(\varepsilon_+^f - \varepsilon_-^f) G^{ff'}(q_2). \quad (16)$$

$\delta(q_1 + q_2)$ — дельта-функція Дірака, $G^{mm}(q_2), \dots, G^{ff'}(q_2)$ відповідають фур'є-образам від значення екранованих потенціалів, коли перша частинка знаходиться на межі поділу фаз. Специфіка розв'язку системи рівнянь (14) полягає в тому, що їх необхідно розв'язувати послідовно. Тобто спочатку потрібно визначити функції $\tilde{G}_\pm^{mm}(q_1, q_2)$ та $\tilde{G}_\pm^{ff(c)}(q_1, q_2)$, потім — функції $\tilde{G}_\pm^{mf}(q_1, q_2)$ та $\tilde{G}_\pm^{fm}(q_1, q_2)$ і нарешті заморожену частину екранованого потенціалу $G_\pm^{ff'}(q_1, q_2)$.

IV. РОЗВ'ЯЗОК СИСТЕМИ ЗАДАЧ РІМАНА ДЛЯ ФУР'Є-ОБРАЗІВ ОДНОСТОРОННІХ ЕКРАНОВАНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

Розглянемо одне з рівнянь (14). Допустимо, що вільний член цього рівняння відомий. Нагадаймо, що фур'є-образи екранованих потенціалів є аналітичними за змінною q_1 функціями відповідно у верхній та нижній комплексній напівплощині. Згідно з [8,10] факторизуємо рівняння (14). Для цього запишемо відношення коефіцієнтів при невідомих функціях так:

$$\frac{P_+^\alpha(q_1)}{P_+^\alpha(q_1)} = \frac{X_+^\alpha(q_1)}{X_-^\alpha(q_1)}, \quad (17)$$

де: $X_+^\alpha(q_1)$ та $X_-^\alpha(q_1)$ — аналітичні, відповідно у верхній та нижній комплексних напівплощинах, функції і такі, що не мають у цих ділянках нулів, включаючи й дійсну вісь. Оскільки $P_\pm^\alpha(q_1)$ — поліноми другого степеня за змінною q_1 , факторизуючі функції легко знайти:

$$\begin{aligned} X_+^\alpha(q_1) &= \frac{\sqrt{\varepsilon_-^\alpha}(q_1 + i\alpha_+^\alpha)}{\sqrt{\varepsilon_+^\alpha}(q_1 + i\alpha_+^\alpha)}, \\ X_-^\alpha(q_1) &= \frac{\sqrt{\varepsilon_+^\alpha}(q_1 - i\alpha_+^\alpha)}{\sqrt{\varepsilon_-^\alpha}(q_1 - i\alpha_+^\alpha)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Використовуючи (17), рівняння (14) перепишемо так:

$$\frac{\tilde{G}_+^{\alpha\beta}(q_1, q_2)}{X_+^\alpha(q_1)} - \frac{\tilde{G}_-^{\alpha\beta}(q_1, q_2)}{X_-^\alpha(q_1)} = \frac{D^{\alpha\beta}(q_1, q_2)}{X_+^\alpha(q_1)P_+^\alpha(q_1)}. \quad (19)$$

Функції $\tilde{G}_+^{\alpha\beta}(q_1, q_2)/X_+^\alpha(q_1)$ та $\tilde{G}_-^{\alpha\beta}(q_1, q_2)/X_-^\alpha(q_1)$ — аналітичні відповідно у верхній та нижній комплексних напівплощинах. Вільний член рівняння (19) запишемо у вигляді різниці двох функцій, також аналітичних за змінною q_1 у верхній та нижній напівплощинах комплексної площини, а саме:

$$\frac{D^{\alpha\beta}(q_1, q_2)}{X_+^\alpha(q_1)P_+^\alpha(q_1)} = \Psi_+^{\alpha\beta}(q_1, q_2) - \Psi_-^{\alpha\beta}(q_1, q_2). \quad (20)$$

Оскільки індекс задачі Рімана (14), тобто різниця між кількістю нулів і полюсів функції $P_-^\alpha(q_1)/P_+^\alpha(q_1)$ у верхній чи нижній комплексній напівплощині, дорівнює нулеві, то розв'язок рівняння (19) при визначених функціях $\Psi_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2)$ матиме вигляд:

$$\tilde{G}_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2) = X_\pm^\alpha(q_1)\Psi_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2). \quad (21)$$

Функції $\Psi_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2)$ можна знайти, якщо скористатися оператором проектування функції на ділянку аналітичності [10,11]:

$$\Psi_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2) = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_+^\alpha\varepsilon_-^\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{D^{\alpha\beta}(q, q_2)}{(q - i\alpha_+^\alpha)(q + i\alpha_-^\alpha)} \delta_\pm(q_1 - q). \quad (22)$$

$\delta_\pm(q)$ — односторонні дельта-функції [10].

Граничні значення екранованих потенціалів знаходимо з рівності:

$$\lim_{|q_1| \rightarrow \infty} \left\{ iq_1 \tilde{G}_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2) + G^{\alpha\beta}(q_2) \right\} = 0, \quad (23)$$

яка є умовою існування прямого й оберненого фур'є-перетворення для односторонніх екранованих потенціалів [10].

Підставляючи знайдені за допомогою (27) значення $\Psi_\pm^{\alpha\beta}(q_1, q_2)$ та розраховані з (23) граничні значення в отриманий розв'язок задачі Рімана (21), знайдемо фур'є-образи односторонніх екранованих потенціалів. Так, для частинок пористого середовища маємо [7]:

$$\tilde{G}_{\pm}^{mm}(q_1, q_2) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_{\pm}^m T} \frac{1}{q_1 \pm i\alpha_{\pm}^m} \frac{1}{(q_2 + i\alpha_{\pm}^m)(q_2 - i\alpha_{\pm}^m)} \left\{ (q_1 \pm i\alpha_{\mp}^m) \delta_{\pm}(q_1 + q_2) \pm \frac{i}{2} \frac{\alpha_{\mp}^m(\varepsilon_{\pm}^m - \varepsilon_{\mp}^m)}{\varepsilon_{\pm}^m \alpha_{\pm}^m + \varepsilon_{\mp}^m \alpha_{\mp}^m} \right\}. \quad (24)$$

Вираз для зв'язної частини екранованого потенціалу частинок рідинного середовища отримаємо з (24) шляхом заміни індексу "m" на "f". Для фур'є-образів екранованої взаємодії між частинками матриць пористого середовища й рідини, а також для замороженої частини екранованої взаємодії між частинками рідинної фази різних реплік отримуємо такі вирази:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\pm}^{mf}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^m} \frac{1}{q_1^2 + (\alpha_{\pm}^m)^2} \left[(q_1^2 + p^2) \tilde{G}_{\pm}^{ff(c)}(q_1, q_2) - (p^2 - (\alpha_{\pm}^m)^2) \tilde{G}_{\pm}^{ff(c)}(\pm i\alpha_{\pm}^m, q_2) \right] \\ &+ \frac{1}{\varepsilon_{+}^m \alpha_{+}^m + \varepsilon_{-}^m \alpha_{-}^m} \frac{i}{q_1 \pm i\alpha_{\pm}^m} \left[(p^2 - (\alpha_{+}^m)^2) \tilde{G}_{+}^{ff(c)}(i\alpha_{+}^m, q_2) \right. \\ &\left. - (p^2 - (\alpha_{-}^m)^2) \tilde{G}_{-}^{ff(c)}(-i\alpha_{-}^m, q_2) \right] \pm \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^m} \frac{i\alpha_{\mp}^m(\varepsilon_{\pm}^m - \varepsilon_{\mp}^m)}{\varepsilon_{\pm}^m \alpha_{\pm}^m + \varepsilon_{\mp}^m \alpha_{\mp}^m} G^{ff(c)}(q_2), \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\pm}^{ff'}(q_1, q_2) &= \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^f} \frac{1}{q_1^2 + (\alpha_{\pm}^f)^2} \left\{ (q_1^2 + p^2) \left[\tilde{G}_{\pm}^{mf}(q_1, q_2) - \tilde{G}_{\pm}^{ff(c)}(q_1, q_2) \right] \right. \\ &\left. - (p^2 - (\alpha_{\pm}^f)^2) \left[\tilde{G}_{\pm}^{mf}(i\alpha_{\pm}^f, q_2) - \tilde{G}_{\pm}^{ff(c)}(i\alpha_{\pm}^f, q_2) \right] \right\} \\ &+ \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^f} \frac{p^2 - (\alpha_{\pm}^f)^2}{q_1 \pm i\alpha_{\pm}^f} \frac{i\alpha_{\mp}^f(\varepsilon_{\pm}^f - \varepsilon_{\mp}^f)}{\varepsilon_{\pm}^f \alpha_{\pm}^f + \varepsilon_{\mp}^f \alpha_{\mp}^f} \left[\tilde{G}_{\pm}^{mf}(i\alpha_{\pm}^f, q_2) - \tilde{G}_{\pm}^{ff(c)}(i\alpha_{\pm}^f, q_2) \right] \\ &- \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^f} \frac{p^2 - (\alpha_{\pm}^f)^2}{q_1 \pm i\alpha_{\pm}^f} \frac{i\alpha_{\mp}^f(\varepsilon_{\pm}^f - \varepsilon_{\mp}^f)}{\varepsilon_{\pm}^f \alpha_{\pm}^f + \varepsilon_{\mp}^f \alpha_{\mp}^f} \left[\tilde{G}_{\pm}^{mf}(-i\alpha_{\pm}^f, q_2) - \tilde{G}_{\pm}^{ff(c)}(-i\alpha_{\pm}^f, q_2) \right] \\ &+ \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^f} \frac{i\alpha_{\mp}^f(\varepsilon_{\pm}^f - \varepsilon_{\mp}^f)}{\varepsilon_{\pm}^f \alpha_{\pm}^f + \varepsilon_{\mp}^f \alpha_{\mp}^f} \frac{1}{q_1 \pm i\alpha_{\pm}^f} \left[G^{mf}(q_2) - G^{ff(c)}(q_2) \right], \end{aligned} \quad (26)$$

де

$$G^{ff(c)}(q_2) = -\frac{2\pi}{T} \frac{\alpha_{+}^f + \alpha_{-}^f}{\varepsilon_{+}^f \alpha_{+}^f + \varepsilon_{-}^f \alpha_{-}^f} \frac{1}{(q_2 + i\alpha_{+}^f)(q_2 - i\alpha_{-}^f)}. \quad (27)$$

Для скорочення викладок тут використано згадану вище умову послідовності знаходження потенціалів. Докладніше знаходження фур'є-образів екранованих потенціалів наведено в [7].

V. ОРИГІНАЛИ ЕКРАНОВАНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

Для відшукування оригіналів екранованих потенціалів здійснімо в (24)–(26) зворотне фур'є-перетворення за змінними q_1, q_2 та проекцією вектора $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ на площину XOY — вектора \mathbf{p} . При розрахунку двократного інтеграла за змінними \mathbf{p} слід перейти до полярних координат та врахувати $J_0(ps_{12}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \exp\{-ips_{12} \cos \varphi\}$ — функція Бесселя I-го роду.

Результат зворотного перетворення Фур'є для (24) буде таким:

$$\begin{aligned} G_{\beta\gamma}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2) &= \delta_{\beta\gamma} G_{\gamma\gamma}^{mm(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) \\ &- \frac{1}{T} \int_0^{\infty} p dp J_0(ps_{12}) \exp\{-\alpha_{\beta}^m(p)|z_1| - \alpha_{\gamma}^m(p)|z_2|\} \\ &\times \left[\frac{2}{\varepsilon_{+}^m \alpha_{+}^m(p) + \varepsilon_{-}^m \alpha_{-}^m(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_{\gamma}^m \alpha_{\gamma}^m(p)} \right], \end{aligned} \quad (28)$$

$\delta_{\beta\gamma}$ — символ Кронекера. Нижні індекси в (28) вказують на ділянки простору, у яких знаходяться частинки. Тут і надалі β або $\gamma = "+"$ відповідає верхній ($z > 0$), " $-$ " — нижній ($z < 0$) частині простору. $G_{\gamma\gamma}^{mm(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|)$ — об'ємні значення потенці-

ялу екранованої взаємодії частинок пористого середовища відповідно у верхньому та нижньому напівпросторах.

$$G_{\gamma\gamma}^{mm(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) = -\frac{1}{T\varepsilon_\gamma^m R_{12}} \exp\left\{-\frac{\kappa_\gamma^m}{\sqrt{\varepsilon_\gamma^m}} R_{12}\right\}. \quad (29)$$

$R_{12} = \sqrt{s_{12}^2 + (z_1 - z_2)^2}$ — віддаль між частинками.

Залежно від того, як розташовані частинки пористого середовища у просторі, потенціал екранованої взаємодії прийме одне з чотирьох значень:

$$G^{mm}(s_{12}, z_1, z_2) = \begin{cases} G_{++}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2), & z_1, z_2 \geq 0, \\ G_{+-}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 \geq 0, z_2 \leq 0, \\ G_{-+}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2), & z_1 \leq 0, z_2 \geq 0, \\ G_{--}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2), & z_1, z_2 \leq 0. \end{cases} \quad (30)$$

Співвідношення (30) справедливе для всіх екранованих потенціалів системи, тому далі визначатимемо лише вигляд екранованих потенціалів для конкретних положень частинок. Аналогічні вирази з точністю до заміни індексу m на f отримуємо для зв'язної частини потенціалу екранованої взаємодії між частинками рідинних середовищ. Відзначимо, що результати, одержані для екранованих потенціалів по-

ристого середовища та для зв'язної частини екранованої взаємодії між частинками рідини, повністю збігаються з отриманими раніше в працях [8,12–14] екранованими потенціалами двофазної йон-дипольної системи точкових частинок.

Підінтегральні множники в екранованих потенціалах G_{+-}^{mm} , G_{-+}^{mm} та $G_{+-}^{ff(c)}$, $G_{-+}^{ff(c)}$, які мають, згідно з (28), вигляд $2/(\varepsilon_+ \alpha_+(p) + \varepsilon_- \alpha_-(p))$, слід розглядати як середнє значення параметра йон-дипольного екранування пористого та рідинного середовищ відповідно. Звідси видно, що ефекти екранування сил електростатичного відображення, які наявні в екранованих потенціалах $G_{\gamma\gamma}^{mm}$ та $G_{\gamma\gamma}^{ff(c)}$, зумовлені відхиленням середнього значення параметра йон-дипольного екранування від його об'ємного значення в цій частині простору.

Як і в об'ємному випадку, екранована взаємодія між частинками матриць пористого середовища є ізольованою від рідинного середовища. Такою ж ізольованою від частинок пористих матриць є зв'язна частина потенціалу екранованої взаємодії між частинками рідинних середовищ.

Екрановані потенціали взаємодії між частинками пористого та рідинного середовищ, а також заморожена частина екранованої взаємодії між частинками рідини мають складнішу функціональну залежність від координат. Потенціал екранованої взаємодії між частинками пористої матриці та рідини, а також заморожену частину рідинного екранованого потенціалу скорочено запишемо у вигляді [7]

$$G_{\beta\gamma}^A(s_{12}, z_1, z_2) = \delta_{\beta\gamma} G_{\gamma\gamma}^{A(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) + \frac{1}{T} \int_0^\infty p dp J_0(p s_{12}) \times \{ K_{\beta\gamma}^A(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) \exp\{-\alpha_\beta^m(p)|z_1| - \alpha_\gamma^m(p)|z_2|\} + K_{\beta\gamma}^A(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^f) \exp\{-\alpha_\beta^m(p)|z_1| - \alpha_\gamma^f(p)|z_2|\} + K_{\beta\gamma}^A(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) \exp\{-\alpha_\beta^f(p)|z_1| - \alpha_\gamma^m(p)|z_2|\} + K_{\beta\gamma}^A(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) \exp\{-\alpha_\beta^f(p)|z_1| - \alpha_\gamma^f(p)|z_2|\} \}, \quad (31)$$

де індекс A приймає одне з чотирьох значень mf, fm, ff' або ff .

Явний вигляд для об'ємних частин екранування та коефіцієнтів при експонентах, які визначають екрановану взаємодію між частинками рідинного й пористого середовищ, а також для замороженої частини наведено в Додатку.

Повний екранований потенціал взаємодії частинок рідинних середовищ складається, згідно з (7), із суми зв'язної та замороженої частин

$$G^{ff}(s_{12}, z_1, z_2) = G^{ff(c)}(s_{12}, z_1, z_2) + G^{ff'}(s_{12}, z_1, z_2). \quad (32)$$

Для просторово-неоднорідної системи, окрім дво-

частинкових екранованих потенціалів, характерними є також одночастинкові потенціали. Вони разом із двочастинковими дозволяють визначити структурні та термодинамічні властивості системи, описати взаємодію частинок кожної з фаз із поверхнею поділу. Знання цих потенціалів дає змогу оцінити характер сили, яка діє на частинку з боку поверхні, залежність її від фізичних властивостей контактуючих середовищ, дослідити наявність позитивної чи негативної адсорбції, зумовленої електростатичними взаємодіями.

Фур'є-образ одночастинкового потенціалу складається з недіагональних елементів матриці, утвореної з фур'є-образу двочастинкового екранованого потенціалу [15]

$$\tilde{G}^s(q_1, q_2) = [1 - \delta(q_1 + q_2)]\tilde{G}(q_1, q_2), \quad (33)$$

де $\tilde{G}^s(q_1, q_2)$ — фур'є-образ одночастинкового, а $\tilde{G}(q_1, q_2)$ — двочастинкового екранованих потенціалів.

Як показано в праці [9], одночастинкові потенціали отримують із парних шляхом формального розгляду екранованої взаємодії частинки із собою, коли з цієї взаємодії виключити власне енергетичні члени, які містяться в однорідних частинах екранованих потенціалів. Для нашої системи є два типи одночастинкових потенціалів: одночастинкові потенціали для частинок пористої матриці та частинок рідинного середовища. Ураховуючи (33) та (24), для одночастинкового екранованого потенціалу частинок пористого середовища маємо [9]:

$$G_{\gamma\gamma}^{mm}(z_1) = -\frac{1}{T} \int_0^\infty p dp \exp\{-2\alpha_\gamma^m(p)|z_1|\} \times \left[\frac{2}{\varepsilon_+^m \alpha_+^m(p) + \varepsilon_-^m \alpha_-^m(p)} - \frac{1}{\varepsilon_\gamma^m \alpha_\gamma^m(p)} \right]. \quad (34)$$

Для частинок рідинного середовища, як і для двочастинкового екранованого потенціалу, можна розглядати зв'язну та заморожену частини. Зв'язну частину отримують з (34) шляхом заміни індексу "m" на "f". Заморожену складову одночастинкового потенціалу одержують із двочастинкового, покладаючи в ньому $s_{12} = 0$, $z_1 = z_2$ та нехтуючи об'ємною частиною потенціалу.

Повний одночастинковий потенціал рідинного середовища дорівнює сумі зв'язної й замороженої частин [7]

$$G_{\gamma\gamma}^{ff}(z_1) = G_{\gamma\gamma}^{ff(c)}(z_1) + G_{\gamma\gamma}^{ff(b)}(z_1) = \frac{1}{T} \int_0^\infty p dp \left\{ K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\gamma^m) \exp\{-2\alpha_\gamma^m(p)|z_1|\} + \left[K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\gamma^f) + K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_\gamma^f, \alpha_\gamma^m) \right] \exp\{-[\alpha_\gamma^m(p) + \alpha_\gamma^f(p)]|z_1|\} + \left[K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_\gamma^f, \alpha_\gamma^f) + \frac{1}{\varepsilon_\gamma^f \alpha_\gamma^f(p)} - \frac{2}{\varepsilon_+^f \alpha_+^f(p) + \varepsilon_-^f \alpha_-^f(p)} \right] \exp\{-2\alpha_\gamma^f(p)|z_1|\} \right\}. \quad (35)$$

Характерним для рідинного одночастинкового потенціалу є те, що так само, як і для двочастинкового, внесок у нього роблять пориста й рідинна підсистема. Відзначимо, що для $G^{mf}(s_{12}, z_1, z_2)$ не існує відповідного одночастинкового екранованого потенціалу, оскільки цей парний потенціал описує взаємодію між двома частинками, які належать до двох різних підсистем.

VI. АСИМПТОТИКИ ТА ЧАСТКОВІ ВИПАДКИ ЕКРАНУВАННЯ

Отримані вище загальні вирази для екранованих потенціалів дозволять дослідити ряд часткових випадків. При граничному розведенні концентрація йонів у рідинному та пористому середовищах нескінченно мала. За відсутності йонів взаємодія між двома частинками екранується лише дипольними підсистемами. Вирази для екранованих потенціалів значно спрощуються. Екранована взаємодія між частинками пористого середовища має аналогічний вигляд, як і у класичному випадку взаємодії заряджених частинок у системі контактуючих двох діелектричних середовищ

$$G_{\beta\gamma}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\gamma^m} \frac{1}{R_{12}} - \left(\frac{1}{\varepsilon^m} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\gamma^m} \right) \frac{1}{R_{12}^{(im)}}, \quad \frac{1}{\varepsilon^{m(f)}} = \frac{2}{\varepsilon_+^{m(f)} + \varepsilon_-^{m(f)}}. \quad (36)$$

Для зв'язної частини взаємодії між частинками рідинного середовища одержимо подібний вираз, який відрізняється від (36) заміною індексу m на f . У (36) $R_{12}^{(im)} = \sqrt{s_{12}^2 + (|z_1| + |z_2|)^2}$ для частинок в однаковому напівпросторі позначає відстань між першою частинкою та відображенням другої щодо площини поділу діелектричних середовищ.

Ефекти відображень присутні й у взаємодії між частинками пористого та рідинного середовищ. У цьому випадку екрановані потенціали мають вигляд:

$$G_{\beta\gamma}^{mf}(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\gamma^m \varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{R_{12}} - \left(\frac{1}{\varepsilon^m \varepsilon^f} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\gamma^m \varepsilon_\gamma^f} \right) \frac{1}{R_{12}^{(im)}}. \quad (37)$$

Для повної екранованої взаємодії між частинками рідинного середовища при безмежному розведенні от-

римаємо:

$$G_{\beta\gamma}^{ff}(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_{\gamma}^{\text{eff}}} \frac{1}{R_{12}} - \left(\frac{1}{\varepsilon^{\text{eff}}} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_{\gamma}^{\text{eff}}} \right) \frac{1}{R_{12}^{(\text{im})}}, \quad (38)$$

де ефективні діелектричні сталі рівні [4,7]

$$\frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^{\text{eff}}} = \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^f} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^m} \right) \frac{1}{(\varepsilon_{\gamma}^f)^2},$$

$$\frac{1}{\varepsilon^{\text{eff}}} = \frac{1}{\varepsilon^f} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^m} \right) \frac{1}{(\varepsilon^f)^2}. \quad (39)$$

Значення $\varepsilon_{\gamma}^{\text{eff}}$ збігаються з виразом для ефективної діелектричної сталої, одержаним у [4] для просторово-однорідної системи. Поява таких ефективних діелектричних сталей пов'язана із частково замороженістю пористих підсистем. У просторово-неоднорідній системі, крім цих двох ефективних діелектричних сталей, які відповідають об'ємним значенням ефективних діелектричних сталей верхнього та нижнього середовищ, додатково виникає просторово-неоднорідна ефективна діелектрична стала ε^{eff} . Вона формально збігається з виразом для об'ємного значення ефективної діелектричної сталої, якщо в нього підставити середні значення пористого та рідинного середовищ (відповідно ε^m та ε^f). Відзначимо, що при $1/\varepsilon_{+}^{\text{eff}} > 0$ маємо позитивну, а в протилежному випадку — негативну адсорбцію. Аналогічне твердження справедливе для взаємодіючих частинок нижнього середовища. При однакових ефективних діелектричних сталей $\varepsilon_{+}^{\text{eff}} = \varepsilon_{-}^{\text{eff}}$ взаємодіюча пара частинок верхнього чи нижнього середовищ відчуває з боку поверхні однакового характеру дію (або притягальну, або відштовхувальну). Така ситуація неможлива для йон-дипольних систем за відсутності пористого середовища [8,9]. При збігові ефективних діелектричних сталей верхнього та нижнього напівпросторів із просторово-неоднорідною ефективною діелектричною сталою взаємодіючі частинки рідинного середовища нескінченно розведеної системи перестають відчувати вплив просторової неоднорідності і взаємодіють між собою за допомогою кулонівських потенціалів. Для взаємодії частинок пористого й рідинного середовища розведеної системи ефект однакової адсорбції спостерігається при умові $\varepsilon_{+}^{\text{eff}} = \varepsilon_{-}^{\text{eff}} = \varepsilon^{\text{eff}}$, а ефект зникнення впливу просторової неоднорідності можливий лише для просторово-однорідної системи, коли $\varepsilon_{+}^f = \varepsilon_{-}^f$ та $\varepsilon_{+}^m = \varepsilon_{-}^m$.

Як було відзначено вище, отримані вирази для екранованих потенціалів відповідають наближенню хаотичних фаз при розрахунку парних функцій розподілу запропонованої просторово-неоднорідної моделі розчину електроліту в пористому середовищі. У рамках цього наближення при розрахунку діелектрич-

них сталей нелокальні ефекти [17], пов'язані з розмірами частинок, їхньою електростатичною структурою та структурою пористого середовища, не виникають. Вони з'являтимуться, як і у йон-дипольній суміші [6], при розрахунку двочастинкових функцій розподілу у вищих наближеннях, оскільки вимагатимуть урахування як короткосяжних взаємодій, так і електростатичної структури взаємодіючих частинок та структури пористого середовища. Однак такі дослідження виходять поза рамки цієї праці і будуть розглянуті окремо.

Важливим є вивчення асимптотичної поведінки парних міжчастинкових кореляцій поблизу поверхні поділу фаз. У [9,16,18] було показано, що для двофазної йон-дипольної системи з плоскою поверхнею поділу фаз поздовжні парні кореляції спадають зі зростанням віддалі між частинками за степеневим законом. Так, міжйонні кореляції загасають як $(1/R_{12})^3$. Така поведінка міжчастинкових кореляцій можлива лише тоді, коли в одному з напівпросторів відсутня йонна підсистема. Повільне спадання кореляцій відповідає правилам сум для просторово-неоднорідної системи і є тестом на коректність отриманих результатів [18]. З математичної точки зору поява таких кореляцій пов'язана з виникненням парних степенів у розкладах у ряд Тейлора за змінною r в околі точки $r_0 = 0$ підінтегральних виразів типу (28) без функцій Бесселя [17]. Такі степені з'являються, коли концентрація йонів в одному з напівпросторів дорівнює нулеві. Отже, якщо в нашій системі в одному з напівпросторів, наприклад нижньому, у пористому (або рідинному) середовищі концентрація йонів дорівнює нулеві, то парні міжйонні кореляції в площинах, паралельних межі поділу, будуть спадати з віддаллю як $(1/R_{12})^3$. Степеневе загасання відбувається тоді, коли концентрація йонів у рідинному середовищі відмінна від нуля як у нижній, так і верхній фазах, але для пористого середовища концентрація йонів лише в одному з напівпросторів дорівнює нулеві.

Для прикладу в нашій роботі досліджено асимптотичну поведінку системи, у якій концентрація йонів відмінна від нуля тільки для верхньої фази рідинного середовища. На великих віддальях паралельно межі поділу кореляції загасають так:

$$G_{\beta\gamma}^{mm}(s_{12}, z_1, z_2) \xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} -\frac{1}{\varepsilon^m} \frac{1}{s_{12}},$$

$$G_{\beta\gamma}^{mf}(s_{12}, z_1, z_2) \xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} A_{\beta\gamma}^{mf} \frac{1}{s_{12}^3},$$

$$G_{\beta\gamma}^{ff}(s_{12}, z_1, z_2) \xrightarrow{s_{12} \rightarrow \infty} A_{\beta\gamma}^{ff} \frac{1}{s_{12}^3}. \quad (40)$$

Вигляд коефіцієнтів в асимптотиках (40) наведено в Додатку.

Оскільки концентрація йонів у пористому середовищі дорівнює нулеві у всьому просторі, то асимптотична поведінка міжйонних кореляцій на великих віддальях визначається з (36) і обернено пропорційна

віддалі між частинками. Два останні вирази в (40) характерні і для інших систем із степеневим загасанням міжчастинкових кореляцій. У йон-дипольних чи диполь-дипольних кореляціях асимптотики спадатимуть із віддаллю як $1/R_{12}^4$ та $1/R_{12}^5$ відповідно.

Одночастинкові кореляції так само, як і для двофазної йон-дипольної системи, експонентно спадають із віддаллю до поверхні поділу, якщо в цій частині простору концентрація йонів для такого середовища (пористого чи рідинного) відмінна від нуля. Коли йонна концентрація дорівнює нулеві, асимптотики одночастинкових екранованих потенціалів стають обернено пропорційні віддалі до поверхні.

Так, для системи з відмінною від нуля йонною концентрацією рідинного середовища у верхньому напівпросторі асимптотика йонного одночастинкового екранованого потенціалу пористого середовища відповідно до (36) має вигляд:

$$G_{\gamma\gamma}^{mm}(z_1) \xrightarrow{|z_1| \rightarrow \infty} -\frac{1}{\varepsilon_\gamma^m} \frac{\varepsilon_+^m - \varepsilon_-^m}{\varepsilon_+^m + \varepsilon_-^m} \frac{1}{2|z_1|}, \quad (41)$$

а повного одночастинкового екранованого потенціалу рідинного середовища —

$$G_{\gamma\gamma}^{ff}(z_1) \xrightarrow{|z_1| \rightarrow \infty} -\left[1 + \frac{1}{\varepsilon_+^f} \frac{\varepsilon_+^m - 1}{\varepsilon_+^m} \left(\delta_{\gamma+} + \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} |z_1| - 1\right)\right] \frac{\exp\left\{-2\delta_{\gamma+} \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} |z_1|\right\}}{2\varepsilon_+^f |z_1|}. \quad (42)$$

Характер асимптотик (42) залишається таким, як і у йон-дипольній системі при відсутності пористого середовища [9,17], тобто незалежно від діелектричних властивостей контактних середовищ далеко від поверхні поділу частинки відчують притягувальну дію.

VII. ВИСНОВКИ

Дослідження ефектів екранування електростатичних взаємодій у просторово-неоднорідній системі йон-дипольної суміші й пористого середовища показало, що врахування того, що рідина й пористе середовище термодинамічно незрівноважені, приводить до якісних змін в екрануванні. По-перше, тут зберігаються ті відмінності від класичного екранування, які наявні при застосуванні методу реплік до просторово-однорідної системи розчину електроліту в пористому середовищі [3,4]. У просторово-неоднорідному випадку екранування електростатичних взаємодій значно ускладнюється порівняно з двофазною йон-дипольною системою [8,9]. Екрановані потенціали функційно нагадують екрановані потенціали просторово-неоднорідної йон-молекулярної системи з урахуванням квадрупольних взаємодій [9], однак їхні фур'є-образи мають складніший характер. Характерним є розбиття екранування міжчастинкової взаємодії рідинного середовища на дві час-

тини: зв'язну, яка описує пряму екрановану взаємодію між частинками рідини, та заморожену, безпосередньо зв'язану з впливом термодинамічної незрівноваженості рідинного та пористого середовищ. Як показано вище, вплив замороженого пористого середовища на взаємодію йонів електроліту може суттєво змінювати адсорбційні властивості поверхні поділу. Для гранично розведених елетролітів може виникнути (при певному доборі діелектричних властивостей середовищ) ситуація, коли йони з нижнього й верхнього напівпросторів будуть притягуватися до межі поділу фаз.

Екрановані потенціали просторово-неоднорідної системи є неперервними функціями координат, а тому на межі поділу задовольняють граничні умови неперервності:

$$\begin{aligned} G_{++}(p, z_1, 0) &= G_{+-}(p, z_1, 0), \\ G_{++}(p, z_2, 0) &= G_{-+}(p, 0, z_2), \\ G_{--}(p, z_1, 0) &= G_{-+}(p, z_1, 0), \\ G_{--}(p, 0, z_2) &= G_{+-}(p, 0, z_2), \end{aligned}$$

які справедливі для всіх парних екранованих взаємодій досліджуваної системи.

Для отримання екранованих потенціалів необхідно, згідно з (11), подіяти на функції G^{mm} , G^{mf} та G^{ff} операторами узагальненого заряду (10).

ДОДАТОК

Для скорочення запису введемо позначення

$$\begin{aligned} C_\gamma^{m(f)} &= \frac{(\alpha_\gamma^{m(f)}(p))^2 - p^2}{(\alpha_\gamma^f(p))^2 - (\alpha_\gamma^m(p))^2}, \\ \beta_\gamma(p) &= \frac{\alpha_\gamma^m(p)\alpha_\gamma^f(p) + p^2}{\alpha_\gamma^m(p) + \alpha_\gamma^f(p)}, \\ \alpha_{m(f)}(p) &= \frac{1}{2}[\varepsilon_+^{m(f)}\alpha_+^{m(f)}(p) + \varepsilon_-^{m(f)}\alpha_-^{m(f)}(p)]. \end{aligned} \quad (43)$$

Надалі індекси β та γ набувають значення “+”, коли частинка знаходиться у верхньому напівпросторі, “-” — у нижньому, тобто: $\beta = “+”$, відповідає $z_i \geq 0$; $\beta = “-”$ — $z_i \leq 0$; $\gamma = “+”$ — $z_i \geq 0$; $\gamma = “-”$ — $z_i \leq 0$; $i = 1, 2$.

Тоді коефіцієнти при експонентах та об’ємні значення екранованих потенціалів G^{mf} матимуть вигляд:

$$\begin{aligned} G_{\gamma\gamma}^{mf(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) &= \frac{1}{\varepsilon_\gamma^m \varepsilon_\gamma^f R_{12}} \left(C_\gamma^m \exp\{-\kappa_\gamma^m / \sqrt{\varepsilon_\gamma^m} R_{12}\} - C_\gamma^f \exp\{-\kappa_\gamma^f / \sqrt{\varepsilon_\gamma^f} R_{12}\} \right), \\ K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) &= C_\gamma^m \frac{1}{\varepsilon_\gamma^f} \left(\frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^m \alpha_\beta^m(p)} \right), \\ K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^f) &= \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{1}{2} \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p)\alpha_f(p)}, \\ K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) &= 0, \\ K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) &= -\frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right). \end{aligned} \quad (44)$$

Для екранованих потенціалів G^{fm} необхідні для їх розрахунку величини отримують із (45) шляхом заміни індексів m на f і навпаки. При такій заміні знаки коефіцієнтів C_\pm^m та C_\pm^f , згідно з (43), змінюються на протилежні.

У випадку взаємодії між частинками різних реплік рідинного середовища об’ємні екрановані потенціали та коефіцієнти при експонентах рівні:

$$\begin{aligned} G_{\gamma\gamma}^{ff'(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) &= \frac{1}{(\varepsilon_{\gamma\gamma}^f)^2 R_{12}} \left\{ \left(1 - \frac{C_{\gamma\gamma}^f}{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\kappa_{\gamma\gamma}^f}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f} R_{12}} \right) \exp\left\{ -\frac{\kappa_{\gamma\gamma}^f}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f} R_{12}} \right\} \right. \\ &+ \left. \frac{C_{\gamma\gamma}^m}{\varepsilon_{\gamma\gamma}^m} \left[C_{\gamma\gamma}^f \exp\left\{ -\frac{\kappa_{\gamma\gamma}^f}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f} R_{12}} \right\} - C_{\gamma\gamma}^m \exp\left\{ -\frac{\kappa_{\gamma\gamma}^m}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^m} R_{12}} \right\} \right] \right\}, \\ K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) &= -\frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m), \\ K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) &= K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f) = -\frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f), \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
 K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) &= -\frac{1}{4}(C_+^f)^2 \frac{(\alpha_+^f(p) - \alpha_+^m(p))^2}{\varepsilon_+^m \alpha_+^f(p) \alpha_\gamma^f(p)} - \frac{1}{4}(C_-^f)^2 \frac{(\alpha_-^f(p) - \alpha_+^m(p))^2}{\varepsilon_-^m \alpha_-^f(p) \alpha_\gamma^f(p)} \\
 &+ \frac{1}{4} \frac{(\alpha_+^f(p) + \alpha_-^f(p))(\alpha_+^f(p) \alpha_-^f(p) + p^2)}{\alpha_+^f(p) \alpha_-^f(p) \alpha_\gamma^f(p)} - \frac{1}{4} \frac{(\beta_+(p) + \beta_-(p))^2}{\alpha_m(p) \alpha_\gamma^f(p)} \\
 &+ \left(\frac{C_\beta^f C_\gamma^m}{\varepsilon_\beta^m \varepsilon_\gamma^f} + \frac{C_\beta^f C_\gamma^m}{\varepsilon_\beta^m \varepsilon_\gamma^f} \right) \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{1}{2} \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right) - \frac{C_\beta^m C_\gamma^m}{\varepsilon_\beta^f \varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} \\
 &- \frac{1}{2} \left(\frac{C_\beta^m C_\gamma^m}{\varepsilon_\beta^f \varepsilon_\gamma^f} \right) \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p) \alpha_f(p)} - \frac{1}{2} \delta_{\beta\gamma} \left(1 - \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \right) \frac{(\alpha_\beta^f(p))^2 + p^2}{(\alpha_\beta^f(p))^3 (\varepsilon_\beta^f)^2} \\
 &- \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \right) \left(\frac{\kappa_\beta^f}{\varepsilon_\beta^f} \right)^2 \cdot \frac{|z_1|}{\alpha_\beta^f} + \left(1 - \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m} \right) \left(\frac{\kappa_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^f} \right)^2 \cdot \frac{|z_2|}{\alpha_\gamma^f} \right] \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right).
 \end{aligned} \tag{46}$$

Об'ємні частини екранованих потенціалів $G_{\pm}^{mf(\text{bulk})}$ та $G_{\pm}^{mf(\text{bulk})}$, як і просторово-неоднорідні, можна записати так:

$$\begin{aligned}
 G_{\gamma\gamma}^{(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) &= \frac{1}{T} \int_0^\infty p dp J_0(ps_{12}) \left\{ K_{\gamma\gamma}^{(\text{bulk})}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\gamma^m) \exp\{-\alpha_\gamma^m(p)|z_1 - z_2|\} \right. \\
 &\quad \left. + K_{\gamma\gamma}^{(\text{bulk})}(\alpha_\gamma^f, \alpha_\gamma^f) \exp\{-\alpha_\gamma^f(p)|z_1 - z_2|\} \right\}.
 \end{aligned} \tag{47}$$

Коефіцієнти при експонентах в (47) для взаємодії частинок матриці та рідини є такими:

$$\begin{aligned}
 K_{\gamma\gamma}^{mf(\text{bulk})}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\gamma^m) &= \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\varepsilon_\gamma^m \alpha_\gamma^m(p)}, \\
 K_{\gamma\gamma}^{mf(\text{bulk})}(\alpha_\gamma^f, \alpha_\gamma^f) &= \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m} \frac{1}{\varepsilon_\gamma^f \alpha_\gamma^f(p)}.
 \end{aligned} \tag{48}$$

Аналогічно для об'ємних екранованих потенціалів $G_{\pm}^{ff'(\text{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|)$ маємо

$$\begin{aligned}
 K_{\gamma\gamma}^{ff'(\text{bulk})}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\gamma^m) &= - \left(\frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \right)^2 \frac{1}{\varepsilon_\gamma^m \alpha_\gamma^m(p)}, \\
 K_{\gamma\gamma}^{ff'(\text{bulk})}(\alpha_\gamma^f, \alpha_\gamma^f) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m} \right) \frac{1}{(\varepsilon_\gamma^f \alpha_\gamma^f(p))^2} \left[\frac{(\alpha_\gamma^f(p))^2 + p^2}{\alpha_\gamma^f(p)} - \frac{(\kappa_\gamma^f)^2}{\varepsilon_\gamma^f} |z_1 - z_2| \right] + \frac{C_\gamma^m C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^f \varepsilon_\gamma^m \varepsilon_\gamma^f \alpha_\gamma^f(p)}.
 \end{aligned} \tag{49}$$

Асимптотична поведінка міжчастинкових кореляцій наведена для системи, у якій концентрація йонів у пористій підсистемі та нижній частині рідинної підсистеми дорівнює нулеві.

Коефіцієнти поздовжніх асимптотик парних кореляцій між йонами пористого та рідинного середовищ рівні:

$$\begin{aligned}
 A_{\beta\gamma}^{mf} &= \frac{2}{\varepsilon_+^m (\kappa_+^f)^2} \left\{ \delta_{\beta+} \frac{\varepsilon_+^m - \varepsilon_-^m}{\varepsilon_+^m + \varepsilon_-^m} \left[\frac{\varepsilon_-^f}{\varepsilon_+^f} + \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} (|z_1| + \delta_{\gamma-} |z_2|) \right] + \delta_{\beta-} \delta_{\gamma-} (\kappa_+^f)^2 \frac{|z_1| |z_2|}{\varepsilon_-^m \varepsilon_-^f} \right. \\
 &\quad \left. + \left[\frac{\varepsilon_-^f}{\varepsilon_+^f} + \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} (\delta_{\beta-} |z_1| + \delta_{\gamma-} |z_2|) \right] \exp \left\{ - \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} \delta_{\beta+} |z_1| \right\} \right\} \exp \left\{ - \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} \delta_{\gamma+} |z_2| \right\}.
 \end{aligned} \tag{50}$$

При взаємодії двох йонів рідинних середовищ коефіцієнти асимптотик мають вигляд

$$A_{\beta\gamma}^{ff} = \frac{2}{\varepsilon_+^f (\kappa_+^f)^2} \left\{ A_{ff} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_+^m - 1}{\varepsilon_+^m} \frac{\varepsilon_-^f}{\varepsilon_+^m} \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} \left[\frac{z_1}{\varepsilon_\beta^f} + \frac{z_2}{\varepsilon_\gamma^f} \right] - \varepsilon_+^f \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} (\delta_{\beta-} |z_1| + \delta_{\gamma-} |z_2|) \right. \\ \left. - (1 - \delta_{\beta+} \delta_{\gamma+}) \varepsilon_+^m (\kappa_+^f)^2 \frac{\varepsilon_+^m - 1}{\varepsilon_+^m} \frac{(\varepsilon_-^f)^2}{\varepsilon_\beta^f \varepsilon_\gamma^f} \frac{|z_1| |z_2|}{\varepsilon_\beta^f \varepsilon_\gamma^f} \right\} \exp \left\{ - \frac{\kappa_+^f}{\sqrt{\varepsilon_+^f}} (\delta_{\beta+} |z_1| + \delta_{\gamma+} |z_2|) \right\}, \quad (51)$$

де:

$$A_{ff} = \frac{\varepsilon_+^f + \varepsilon_-^f}{\varepsilon_+^m \varepsilon_+^f} + \frac{\varepsilon_+^f \varepsilon_-^f + \varepsilon_+^f - \varepsilon_-^f}{\varepsilon_+^f} - \frac{4}{\varepsilon_+^m + \varepsilon_-^m}.$$

-
- [1] M. Mezard, G. Parisi, M. A. Virasoro, *Spin Class Theory and Beyond* (World Scientific, Singapore, 1987).
 [2] I. A. Given, G. Stell, *Physica A* **209**, 495 (1994).
 [3] B. Hribar, O. Pizio, A. Trokhymchuk, V. Vlachy, *J. Chem. Phys.* **109**, 2480 (1998).
 [4] M. F. Holovko, Z. V. Polishchuk, *Cond. Matt. Phys.* **2**, No. 2(18), 262 (1999).
 [5] O. Pizio, S. Sokolowski, *J. Phys. Stud.* **2**, 283 (1998).
 [6] И. Р. Юхновський, М. Ф. Головка, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1980).
 [7] М. Ф. Головка, Є. М. Сов'як, препринт ICMP-99-11U (1999).
 [8] И. Р. Юхновський, М. Ф. Головка, Е. Н. Совьяк, препринт ИТФ-82-159Р (1982).
 [9] E. M. Sovyak, *Cond. Matt. Phys.* **2**, No. 2, 84 (1993).
 [10] Ф. Д. Гахов, Ю. И. Черский, *Уравнения типа свертки* (Наука, Москва, 1978).
 [11] А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев *Интегралы и ряды* (Наука, Москва, 1981).
 [12] A. L. Nichols, L. R. Pratt, *J. Chem. Phys.* **76**, 3782 (1982).
 [13] А. Л. Ребенко, препринт ИТФ-81-118Р (1981).
 [14] А. Г. Загородний, А. С. Усенко, И. П. Якименко, препринт ИТФ-82-75Р (1982).
 [15] Є. М. Сов'як, *Укр. фіз. журн.* **35**, 300 (1990).
 [16] B. Jancovici, *J. Stat. Phys.* **28**, 43 (1982).
 [17] M. A. Vorotyntsev, *J. Phys. C* **11**, 3323 (1978).
 [18] A. L. Nicholls, L. P. Pratt, *J. Chem. Phys.* **77**, 1070 (1982).

SCREEN POTENTIALS OF NONUNIFORM SYSTEM: ION-MOLECULAR MIXTURE — POROUS MEDIA

M. F. Holovko^{1,2}, E. M. Sovyak¹

¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Acad. Sci. of Ukraine
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Theoretical Physics,
12 Drahomanov Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

A two-phase spatially inhomogeneous system of point-like particles of the ion-dipole mixture in porous media with a sharp interfacial plain is considered. A replica nonuniform Ornstein-Zernike equation is used for the discription of screening effects of electrostatic interactions. The expressions for two- and one-particle screened potentials are been obtained and their asymptotics is studied as well.