ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 4 (2000) с. 391–402

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 4 (2000) p. 391–402

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

М. Ф. Головко[1,2], Є. М. Сов'як[1]
[1] *Інститут фізики конденсованих систем НАН України*
вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна
[2] *Львівський 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 потенціялів 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 матеріялах (полімерних мебранах, стеклах, різноманітних композиційних матеріялах, 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 Ґівен 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 пористости 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 пористости 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 конфіґурацією частинок пористого середовища. Задача статистичного розрахунку суттєво ускладнюється, оскільки пори являють собою невпорядковане середовище взаємодіючих частинок. У зв'язку з цим використаймо метод реплік, який тут полягатиме в статистичному усередненні ансамблю взаємодіючих частинок рідинного середовища за ансамблем копій пористих матриць.

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

$$-\frac{1}{T}A = \langle \ln Z_f \rangle_m, \tag{1}$$

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

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

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

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

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} — гамільтоніяни взаємодії між частинками рідини, рідини та пор, а також пористого середовища відповідно. Використовуючи рівність $\ln Z = (d/ds\, Z^s)_{s=0}$, для вільної енерґії отримаємо

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

Інтеґрування 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 заморожености частинок пор на екранування електростатичних взаємодій за наявности 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 пористости й геометричною структурою пористих матриць, однак її простота дозволяє дослідити вплив часткової заморожености пористого середовища на ефекти екранування електростатичних взаємодій.

III. ПРОСТОРОВО-НЕОДНОРІДНА СИСТЕМА РЕПЛІЧНИХ РІВНЯНЬ ОРНШТАЙНА–ЦЕРНІКЕ

Гамільтоніянові $(s+1)$ компонент, за яким у (5) проведено усереднення для парних кореляційних функцій системи взаємодіючих частинок, у пористому середовищі відповідає система реплічних рівнянь ОЦ, що отримали Ґівен і Стел [2] зі звичайної системи рівнянь $(s+1)$ компоненти в границі $s\to 0$. Подібно, як звичайне рівняння ОЦ, реплічні ОЦ можна узагальнити для просторової неоднорідности. Урахувавши, що густини частинок є функціями координат, а пряма та парна кореляційні функції залежать від розташування в просторі кожної з двох частинок, запишімо реплічні рівняння ОЦ для просторової неоднорідности [2,7]

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

У (6) функції c і h — відповідно прямі та парні кореляційні функції, а ρ — густина частинок. Символ $\otimes$ означає таку операцію: $\otimes = \sum_c \int d\mathbf{R}_c d\Omega_c \ldots$, де $\mathbf{R}_c$ — радіус-вектор координат частинки сорту c, Ω_c — орієнтаційні координати частинки. $\sum\limits_c$ 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

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

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

Далі розглядатимемо двофазну систему розчину електроліту в пористому середовищі з різкою плоскою межею поділу фаз. Для зручности 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

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

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 потенціялам електростатичної взаємодії

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

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

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

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

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

в(9) та (10) e — елементраний заряд йона, Z_a^{α} — валентність, а $\mathbf{m}_a^{\alpha}$ — дипольний момент частинки сорту a, $\boldsymbol{\nabla}_a$ — оператор ґрадієнта за координатами частинки сорту a.

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

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

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

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

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

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 площину XOY.

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

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

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

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

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

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

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

де коефіцієнти при невідомих функціях є такими:

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

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

У коефіцієнтах $P_{\pm}^{\gamma}(q_1)$, фур'є-образах односторонніх екранованих потенціялів, 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:

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

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

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

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

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

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

$\delta(q_1+q_2)$ — дельта-функція Дірака, $G^{mm}(q_2),\ldots,$ $G^{ff'}(q_2)$ відповідають фур'є-образам від значення екранованих потенціялів, 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 потенціялу $G_\pm^{ff'}(q_1,q_2)$.

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

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

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

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:

$$X_+^\alpha(q_1)=\frac{\sqrt{\varepsilon_-^\alpha}(q_1+i\alpha_-^\alpha)}{\sqrt{\varepsilon_+^\alpha}(q_1+i\alpha_+^\alpha)},$$

$$X_-^\alpha(q_1)=\frac{\sqrt{\varepsilon_+^\alpha}(q_1-i\alpha_+^\alpha)}{\sqrt{\varepsilon_-^\alpha}(q_1-i\alpha_-^\alpha)}. \tag{18}$$

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

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

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) запишімо у вигляді різниці двох функцій, також аналітичних за змінною q_1 у верхній та нижній напівплощинах комплексної площини, а саме:

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

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 напівплощинах, дорівнює нулеві, то розв'язок рівняння (19) при визначених функціях $\Psi_\pm^\alpha(q_1,q_2)$ матиме вигляд:

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

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

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

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

Граничні значення екранованих потенціялів знаходимо з рівности:

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

яка є умовою існування прямого й оберненого фур'є-перетворення для односторонніх екранованих потенціялів [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 потенціялів. Так, для частинок пористого середовища маємо [7]:

$$\tilde{G}^{mm}_{\pm}(q_1,q_2) = -\frac{4\pi}{\varepsilon^m_{\pm}T}\frac{1}{q_1 \pm i\alpha^m_{\pm}}\frac{1}{(q_2+i\alpha^m_{+})(q_2-i\alpha^m_{-})}\left\{(q_1 \pm i\alpha^m_{\mp})\delta_{\pm}(q_1+q_2) \pm \frac{i}{2}\frac{\alpha^m_{\mp}(\varepsilon^m_{+}-\varepsilon^m_{-})}{\varepsilon^m_{+}\alpha^m_{+}+\varepsilon^m_{-}\alpha^m_{-}}\right\}. \tag{24}$$

Вираз для зв'язної частини екранованого потенціялу 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:

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

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

де

$$G^{ff(c)}(q_2) = -\frac{2\pi}{T}\frac{\alpha^f_{+}+\alpha^f_{-}}{\varepsilon^f_{+}\alpha^f_{+}+\varepsilon^f_{-}\alpha^f_{-}}\frac{1}{(q_2+i\alpha^f_{+})(q_2-i\alpha^f_{-})}. \tag{27}$$

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

V. ОРИҐІНАЛИ ЕКРАНОВАНИХ ПОТЕНЦІЯЛІВ

Для відшукування ориґіналів екранованих потенціялів 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 інтеґрала 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:

$$\begin{aligned}G^{mm}_{\beta\gamma}(s_{12},z_1,z_2) &= \delta_{\beta\gamma}G^{mm(\text{bulk})}_{\gamma\gamma}(s_{12},|z_1-z_2|)\\
&-\frac{1}{T}\int_0^{\infty} p\,dp\; J_0(ps_{12})\exp\{-\alpha^m_{\beta}(p)|z_1| - \alpha^m_{\gamma}(p)|z_2|\}\\
&\times\left[\frac{2}{\varepsilon^m_{+}\alpha^m_{+}(p)+\varepsilon^m_{-}\alpha^m_{-}(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^m_{\gamma}\alpha^m_{\gamma}(p)}\right],\end{aligned} \tag{28}$$

$\delta_{\beta\gamma}$ — 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. $G^{mm(\text{bulk})}_{\gamma\gamma}(s_{12},|z_1-z_2|)$ — об'ємні значення потенціялу екранованої взаємодії частинок пористого середовища відповідно у верхньому та нижньому напівпросторах.

$$G^{mm(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(s_{12},|z_1-z_2|) = -\frac{1}{T\varepsilon^m_\gamma R_{12}}\exp\{-\frac{\kappa^m_\gamma}{\sqrt{\varepsilon^m_\gamma}}R_{12}\}. \qquad (29)$$

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

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

$$G^{mm}(s_{12},z_1,z_2)=\begin{cases} G^{mm}_{++}(s_{12},z_1,z_2), & z_1,z_2\ge 0,\\ G^{mm}_{+-}(s_{12},z_1,z_2), & z_1\ge 0, z_2\le 0,\\ G^{mm}_{-+}(s_{12},z_1,z_2), & z_1\le 0, z_2\ge 0,\\ G^{mm}_{--}(s_{12},z_1,z_2), & z_1,z_2\le 0.\end{cases} \qquad (30)$$

Співвідношення (30) справедливе для всіх екранованих потенціялів системи, тому далі визначатимемо лише вигляд екранованих потенціялів для конкретних положень частинок. Аналогічні вирази з точністю до заміни індексу m на f отримуємо для зв'язної частини потенціялу екранованої взаємодії між частинками рідинних середовищ. Відзначимо, що результати, одержані для екранованих потенціялів пористого середовища та для зв'язної частини екранованої взаємодії між частинками рідини, повністю збігаються з отриманими раніше в працях [8,12–14] екранованими потенціялами двофазної йон-дипольної системи точкових частинок.

Підінтеґральні множники в екранованих потенціялах 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 потенціялах $G^{mm}_{\gamma\gamma}$ та $G^{ff(c)}_{\gamma\gamma}$, 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 потенціялу екранованої взаємодії між частинками рідинних середовищ.

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

$$\begin{aligned} G^A_{\beta\gamma}(s_{12},z_1,z_2) &= \delta_{\beta\gamma}G^{A(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(s_{12},|z_1-z_2|)+\frac{1}{T}\int_0^\infty p\,dp\,J_0(ps_{12})\\ &\times\Big\{K^A_{\beta\gamma}(\alpha^m_\beta,\alpha^m_\gamma)\exp\{-\alpha^m_\beta(p)|z_1|-\alpha^m_\gamma(p)|z_2|\}+K^A_{\beta\gamma}(\alpha^m_\beta,\alpha^f_\gamma)\exp\{-\alpha^m_\beta(p)|z_1|-\alpha^f_\gamma(p)|z_2|\}\\ &+K^A_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^m_\gamma)\exp\{-\alpha^f_\beta(p)|z_1|-\alpha^m_\gamma(p)|z_2|\}+K^A_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^f_\gamma)\exp\{-\alpha^f_\beta(p)|z_1|-\alpha^f_\gamma(p)|z_2|\}\Big\}, \end{aligned} \qquad (31)$$

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

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

Для просторово-неоднорідної системи, окрім двочастинкових екранованих потенціялів, характерними є також одночастинкові потенціяли. Вони разом із двочастинковими дозволяють визначити структурні та термодинамічні властивості системи, описати взаємодію частинок кожної з фаз із поверхнею поділу. Знання цих потенціялів 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 потенціялу складається з недіягональних елементів матриці, утвореної з фур'є-образу двочастинкового екранованого потенціялу [15]

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

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

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

$$G^{mm}_{\gamma\gamma}(z_1) = -\frac{1}{T}\int_0^\infty p\,dp\;\exp\{-2\alpha^m_\gamma(p)|z_1|\} \times \left[\frac{2}{\varepsilon^m_+\alpha^m_+(p) + \varepsilon^m_-\alpha^m_-(p)} - \frac{1}{\varepsilon^m_\gamma\alpha^m_\gamma(p)}\right]. \tag{34}$$

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

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

$$G^{ff}_{\gamma\gamma}(z_1) = G^{ff(c)}_{\gamma\gamma}(z_1) + G^{ff(b)}_{\gamma\gamma}(z_1) = \frac{1}{T}\int_0^\infty p\,dp\;\Big\{K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_\gamma, \alpha^m_\gamma)\exp\{-2\alpha^m_\gamma(p)|z_1|\}$$
$$+ \left[K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_\gamma, \alpha^f_\gamma) + K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_\gamma, \alpha^m_\gamma)\right]\exp\{-[\alpha^m_\gamma(p) + \alpha^f_\gamma(p)]|z_1|\}$$
$$+ \left[K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_\gamma, \alpha^f_\gamma) + \frac{1}{\varepsilon^f_\gamma\alpha^f_\gamma(p)} - \frac{2}{\varepsilon^f_+\alpha^f_+(p) + \varepsilon^f_-\alpha^f_-(p)}\right]\exp\{-2\alpha^f_\gamma(p)|z_1|\}\Big\}. \tag{35}$$

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

VI. АСИМПТОТИКИ ТА ЧАСТКОВІ ВИПАДКИ ЕКРАНУВАННЯ

Отримані вище загальні вирази для екранованих потенціялів дозволять дослідити ряд часткових випадків. При граничному розведенні концентрація йонів у рідинному та пористому середовищах нескінченно мала. За відсутности йонів взаємодія між двома частинками екранується лише дипольними підсистемами. Вирази для екранованих потенціялів 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

$$G^{mm}_{\beta\gamma}(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^m_\gamma}\frac{1}{R_{12}} - \left(\frac{1}{\varepsilon^m} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^m_\gamma}\right)\frac{1}{R^{(\mathrm{im})}_{12}},$$
$$\frac{1}{\varepsilon^{m(f)}} = \frac{2}{\varepsilon^{m(f)}_+ + \varepsilon^{m(f)}_-}. \tag{36}$$

Для зв'язної частини взаємодії між частинками рідинного середовища одержимо подібний вираз, який відрізняється від (36) заміною індексу m на f. У (36) $R^{(\mathrm{im})}_{12} = \sqrt{s^2_{12} + (|z_1| + |z_2|)^2}$ 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 потенціяли мають вигляд:

$$G^{mf}_{\beta\gamma}(s_{12}, z_1, z_2) = -\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^m_\gamma\varepsilon^f_\gamma}\frac{1}{R_{12}} - \left(\frac{1}{\varepsilon^m\varepsilon^f} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^m_\gamma\varepsilon^f_\gamma}\right)\frac{1}{R^{(\mathrm{im})}_{12}}. \tag{37}$$

Для повної екранованої взаємодії між частинками рідинного середовища при безмежному розведенні отримаємо:

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

де ефективні діелектричні сталі рівні [4,7]

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

Значення $\varepsilon_\gamma^{\text{eff}}$ збігаються з виразом для ефективної діелектричної сталої, одержаним у [4] для просторово-однорідної системи. Поява таких ефективних діелектричних сталих пов'язана із частковою замороженістю пористих підсистем. У просторово-неоднорідній системі, крім цих двох ефективних діелектричних сталих, які відповідають об'ємним значенням ефективних діелектричних сталих 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 сталих $\varepsilon_+^{\text{eff}} = \varepsilon_-^{\text{eff}}$ 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 відсутности пористого середовища [8,9]. При збігові ефективних діелектричних сталих верхнього та нижнього напівпросторів із просторово-неоднорідною ефективною діелектричною сталою взаємодіючі частинки рідинного середовища нескінченно розведеної системи перестають відчувати вплив просторової неоднорідности і взаємодіють між собою за допомогою кулонівських потенціялів. 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 неоднорідности можливий лише для просторово-однорідної системи, коли $\varepsilon_+^f = \varepsilon_-^f$ та $\varepsilon_+^m = \varepsilon_-^m$.

Як було відзначено вище, отримані вирази для екранованих потенціялів відповідають наближенню хаотичних фаз при розрахунку парних функцій розподілу запропонованої просторово-неоднорідної моделі розчину електроліту в пористому середовищі. У рамках цього наближення при розрахунку діелектричних сталих 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 p в околі точки $p_0 = 0$ підінтеґральних 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 віддалях паралельно межі поділу кореляції загасають так:

$$G_{\beta\gamma}^{mm}(s_{12},z_1,z_2) \xrightarrow[s_{12}\to\infty]{} -\frac{1}{\varepsilon^m}\frac{1}{s_{12}},$$
$$G_{\beta\gamma}^{mf}(s_{12},z_1,z_2) \xrightarrow[s_{12}\to\infty]{} A_{\beta\gamma}^{mf}\frac{1}{s_{12}^3},$$
$$G_{\beta\gamma}^{ff}(s_{12},z_1,z_2) \xrightarrow[s_{12}\to\infty]{} A_{\beta\gamma}^{ff}\frac{1}{s_{12}^3}. \tag{40}$$

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 віддалях 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 потенціялів стають обернено пропорційні віддалі до поверхні.

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

$$G^{mm}_{\gamma\gamma}(z_1) \xrightarrow[|z_1|\to\infty]{} -\frac{1}{\varepsilon^m_\gamma}\frac{\varepsilon^m_+ - \varepsilon^m_-}{\varepsilon^m_+ + \varepsilon^m_-}\frac{1}{2|z_1|}, \qquad (41)$$

а повного одночастинкового екранованого потенціялу рідинного середовища —

$$G^{ff}_{\gamma\gamma}(z_1) \xrightarrow[|z_1|\to\infty]{} -\left[1+\frac{1}{\varepsilon^f_+}\frac{\varepsilon^m_+ - 1}{\varepsilon^m_+}\left(\delta_{\gamma+}\frac{\kappa^f_+}{\sqrt{\varepsilon^f_+}}|z_1|-1\right)\right]\frac{\exp\left\{-2\delta_{\gamma+}\frac{\kappa^f_+}{\sqrt{\varepsilon^f_+}}|z_1|\right\}}{2\varepsilon^f_+|z_1|}. \qquad (42)$$

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 відчувають 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 потенціяли функційно нагадують екрановані потенціяли 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 частини: зв'язну, яка описує пряму екрановану взаємодію між частинками рідини, та заморожену, безпосередньо зв'язану з впливом термодинамічної незрівноважености 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 електролітів може виникнути (при певному доборі діелектричних властивостей середовищ) ситуація, коли йони з нижнього й верхнього напівпросторів будуть притягуватися до межі поділу фаз.

Екрановані потенціяли просторово-неоднорідної системи є неперервними функціями координат, а тому на межі поділу задовольнять граничні умови неперервности:

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

які справедливі для всіх парних екранованих взаємодій досліджуваної системи.

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

ДОДАТОК

Для скорочення запису введемо позначення

$$C_\gamma^{m(f)} = \frac{(\alpha_\gamma^{m(f)}(p))^2 - p^2}{(\alpha_\gamma^f(p))^2 - (\alpha_\gamma^m(p))^2},$$

$$\beta_\gamma(p) = \frac{\alpha_\gamma^m(p)\alpha_\gamma^f(p) + p^2}{\alpha_\gamma^m(p) + \alpha_\gamma^f(p)},$$

$$\alpha_{m(f)}(p) = \frac{1}{2}[\varepsilon_+^{m(f)}\alpha_+^{m(f)}(p) + \varepsilon_-^{m(f)}\alpha_-^{m(f)}(p)]. \tag{43}$$

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 потенціялів G^{mf} матимуть вигляд:

$$G_{\gamma\gamma}^{mf(\mathrm{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2| = \frac{1}{\varepsilon_\gamma^m \varepsilon_\gamma^f R_{12}} \left(C_\gamma^m \exp\{-\kappa_\gamma^m/\sqrt{\varepsilon_\gamma^m} R_{12}\} - C_\gamma^f \exp\{-\kappa_\gamma^f/\sqrt{\varepsilon_\gamma^f} R_{12}\} \right),$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) = C_\gamma^m \frac{1}{\varepsilon_\gamma^f} \left(\frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^m \alpha_\beta^m(p)} \right),$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^f) = \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{1}{2} \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p)\alpha_f(p)}, \tag{44}$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) = 0,$$

$$K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) = -\frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right).$$

Для екранованих потенціялів 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 потенціяли та коефіцієнти при експонентах рівні:

$$G_{\gamma\gamma}^{ff'(\mathrm{bulk})}(s_{12}, |z_1 - z_2|) = \frac{1}{(\varepsilon_{\gamma\gamma}^f)^2 R_{12}} \left\{ \left(1 - \frac{C_{\gamma\gamma}^f}{\varepsilon_{\gamma\gamma}^m}\right) \left(1 - \frac{1}{2}\frac{\kappa_{\gamma\gamma}^f}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f}} R_{12}\right) \exp\left\{ - \frac{\kappa_{\gamma\gamma}^f}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f}} R_{12} \right\} \right. \tag{45}$$

$$\left. + \frac{C_{\gamma\gamma}^m}{\varepsilon_{\gamma\gamma}^m} \left[C_{\gamma\gamma}^f \exp\left\{ - \frac{\kappa_{\gamma\gamma}^f}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^f}} R_{12} \right\} - C_{\gamma\gamma}^m \exp\left\{ - \frac{\kappa_{\gamma\gamma}^m}{\sqrt{\varepsilon_{\gamma\gamma}^m}} R_{12} \right\} \right] \right\},$$

$$K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) = -\frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m),$$

$$K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) = K_{\beta\gamma}^{ff'}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f) = -\frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f),$$

$$K^{ff'}_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^f_\gamma) = -\frac{1}{4}(C^f_+)^2\frac{(\alpha^f_+(p)-\alpha^m_+(p))^2}{\varepsilon^m_+\alpha^f_+(p)\alpha^2_f(p)} - \frac{1}{4}(C^f_-)^2\frac{(\alpha^f_-(p)-\alpha^m_+(p))^2}{\varepsilon^m_-\alpha^f_-(p)\alpha^2_f(p)}$$

$$+\frac{1}{4}\frac{(\alpha^f_+(p)+\alpha^f_-(p))(\alpha^f_+(p)\alpha^f_-(p)+p^2)}{\alpha^f_+(p)\alpha^f_-(p)\alpha^2_f(p)} - \frac{1}{4}\frac{(\beta_+(p)+\beta_-(p))^2}{\alpha_m(p)\alpha^2_f(p)}$$

$$+\left(\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}+\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)\left(\frac{1}{\alpha_f(p)}-\frac{1}{2}\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^f_\beta\alpha^f_\beta(p)}\right)-\frac{C^m_\beta}{\varepsilon^f_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\frac{1}{\alpha_m(p)} \tag{46}$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{C^m_\beta}{\varepsilon^f_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)\frac{\beta_+(p)+\beta_-(p)}{\alpha_m(p)\alpha_f(p)}-\frac{1}{2}\delta_{\beta\gamma}\left(1-\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\right)\frac{(\alpha^f_\beta(p))^2+p^2}{(\alpha^f_\beta(p))^3(\varepsilon^f_\beta)^2}$$

$$-\frac{1}{2}\left[\left(1-\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\right)\left(\frac{\kappa^f_\beta}{\varepsilon^f_\beta}\right)^2\cdot\frac{|z_1|}{\alpha^f_\beta}+\left(1-\frac{C^f_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\right)\left(\frac{\kappa^f_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)^2\cdot\frac{|z_2|}{\alpha^f_\gamma}\right]\left(\frac{1}{\alpha_f(p)}-\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^f_\beta\alpha^f_\beta(p)}\right).$$

Об'ємні частини екранованих потенціялів $G^{mf(\mathrm{bulk})}_\pm$ та $G^{mf(\mathrm{bulk})}_\pm$, як і просторово-неоднорідні, можна записати так:

$$G^{(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(s_{12},|z_1-z_2|)=\frac{1}{T}\int_0^\infty p\,dp\;J_0(ps_{12})\Big\{K^{(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_\gamma,\alpha^m_\gamma)\exp\{-\alpha^m_\gamma(p)|z_1-z_2|\}$$

$$+\;K^{(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_\gamma,\alpha^f_\gamma)\exp\{-\alpha^f_\gamma(p)|z_1-z_2|\}\Big\}. \tag{47}$$

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

$$K^{mf(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_\gamma,\alpha^m_\gamma)=\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\frac{1}{\varepsilon^m_\gamma\alpha^m_\gamma(p)},$$

$$K^{mf(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_\gamma,\alpha^f_\gamma)=\frac{C^f_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\frac{1}{\varepsilon^f_\gamma\alpha^f_\gamma(p)}. \tag{48}$$

Аналогічно для об'ємних екранованих потенціялів $G^{ff'(\mathrm{bulk})}_\pm(s_{12},|z_1-z_2|)$ маємо

$$K^{ff'(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_\gamma,\alpha^m_\gamma)=-\left(\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)^2\frac{1}{\varepsilon^m_\gamma\alpha^m_\gamma(p)},$$

$$K^{ff'(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_\gamma,\alpha^f_\gamma)=\frac{1}{2}\left(1-\frac{C^f_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\right)\frac{1}{(\varepsilon^f_\gamma\alpha^f_\gamma(p))^2}\left[\frac{(\alpha^f_\gamma(p))^2+p^2}{\alpha^f_\gamma(p)}-\frac{(\kappa^f_\gamma)^2}{\varepsilon^f_\gamma}|z_1-z_2|\right]+\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\frac{C^f_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\frac{1}{\varepsilon^f_\gamma\alpha^f_\gamma(p)}. \tag{49}$$

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:

$$A^{mf}_{\beta\gamma}=\frac{2}{\varepsilon^m_+(\kappa^f_+)^2}\left\{\delta_{\beta+}\frac{\varepsilon^m_+-\varepsilon^m_-}{\varepsilon^m_++\varepsilon^m_-}\left[\frac{\varepsilon^f_-}{\varepsilon^f_+}+\frac{\kappa^f_+}{\sqrt{\varepsilon^f_+}}(|z_1|+\delta_{\gamma-}|z_2|)\right]+\delta_{\beta-}\delta_{\gamma-}(\kappa^f_+)^2\frac{|z_1||z_2|}{\varepsilon^m_-\varepsilon^f_-}\right.$$

$$\left.+\left[\frac{\varepsilon^f_-}{\varepsilon^f_+}+\frac{\kappa^f_+}{\sqrt{\varepsilon^f_+}}(\delta_{\beta-}|z_1|+\delta_{\gamma-}|z_2|)\right]\exp\left\{-\frac{\kappa^f_+}{\sqrt{\varepsilon^f_+}}\delta_{\beta+}|z_1|\right\}\right\}\exp\left\{-\frac{\kappa^f_+}{\sqrt{\varepsilon^f_+}}\delta_{\gamma+}|z_2|\right\}. \tag{50}$$

При взаємодії двох йонів рідинних середовищ коефіцієнти асимптотик мають вигляд

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

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. Головко, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1980).
[7] М. Ф. Головко, Є. М. Сов'як, препринт ICMP–99–11U (1999).
[8] И. Р. Юхновський, М. Ф. Головко, 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. Sovyak[1]
[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.