

А. Е. ГЛАУБЕРМАН

К ТЕОРИИ СИСТЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 2 IV 1951)

При рассмотрении равновесных систем электрически заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, по методу Н. Н. Боголюбова ⁽¹⁾ удастся, путем разложения по степеням малого параметра $v = V/N$, где V — объем системы, а N — число частиц, или, вернее, по степеням безразмерного параметра $v^* = v/r_d^3$, где r_d — дебаевский радиус, получить бинарную функцию распределения в первом приближении; получение высших приближений при этом лишено смысла, так как свойство расходимости при малых расстояниях между частицами усиливается.

Из физических соображений вытекает, однако, что указанное обстоятельство не должно рассматриваться как недостаток предложенного Боголюбовым разложения по степеням параметра v . Причиной невозможности получения высшего приближения является не неудачный выбор параметра разложения, а физически незаконная экстраполяция закона взаимодействия частиц, справедливого для достаточно больших расстояний между ними, в область расстояний, близких к нулю.

Таким образом, представляет интерес вычисление следующего приближения для бинарной функции распределения при замене кулоновского взаимного потенциала «сглаженным» потенциалом, «обрезающим» $1/r$ на малых r . Такая замена физически может рассматриваться как введение некоторых сил отталкивания, что целесообразно в связи с дальнейшим применением результатов вычисления к растворам электролитов.

§ 1. Пусть рассматриваемая система состоит из частиц, отличающихся только зарядами, причем по этому признаку их можно отнести к $M \geq 2$ классам. Заряд иона a -го класса будет обозначен e_a . Систему в целом будем предполагать электрически нейтральной. Учитывая только электростатическое взаимодействие ионов друг с другом и вводя в закон взаимодействия макроскопическую диэлектрическую постоянную, характеризующую среду, в которой рассматриваются ионы, мы будем исходить из условий, характерных для дебаевской теории растворов электролитов.

Рассмотрим взаимный потенциал вида

$$\Phi_{ab}(r) = \frac{e_a e_b}{\epsilon r} (1 - e^{-\alpha r}), \quad (1,1)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная и параметр $\alpha r_d \gg 1$.

Следуя Боголюбову, вместо функций распределения $F^{(1)}$ введем новые функции по формулам:

$$\begin{aligned} F_a(q) &= g_a(q), \quad F_{ab}(q, q') = g_a(q) g_b(q') + v g_{ab}(q, q'), \\ F_{abc}(qq'q'') &= g_a(q) g_b(q') g_c(q'') + \\ &+ v \{g_{ab}(qq') g_c(q'') + g_{ac}(qq'') g_b(q') + g_{bc}(q'q'') g_a(q)\} + \\ &+ v^2 g_{abc}(qq'q''), \end{aligned} \quad (1,2)$$

где через q обозначена совокупность координат, определяющих положение частицы в пространстве.

Вычисления, аналогичные проведенным Боголюбовым, приводят к выражению для g_{ab} в нулевом приближении ($g_{a_1 \dots a_s}(q_1 \dots q_s) = g_{a_1 \dots a_s}^0(q_1 \dots q_s) + v g_{a_1 \dots a_s}^{(1)}(q_1 \dots q_s) + \dots$) следующего вида:

$$g_{ab}^0(q, q') = - \frac{\lambda_a \lambda_b}{r_d^2 (p^2 - q^2)} (p^2 + q^2) \frac{e^{-rq} - e^{-rp}}{r}, \quad (1,3)$$

где $\lambda_a = e_a / \sqrt{\sum_s 4\pi e_s^2 n_s}$, $n_s = N_s / N$ — концентрация частиц s -го класса, а $p^2 + q^2 = \alpha^2$ и $p^2 q^2 = \alpha^2 / r_d^2$.

Учитывая, что $1 / \alpha r_d \ll 1$, получим для бинарной функции в первом приближении выражение

$$F_{ab}(q, q') = 1 - v^* \lambda_a \lambda_b \frac{\exp(-r/r_d)}{r/r_d} (1 - e^{-\alpha r}), \quad (1,4)$$

совпадающее с выражением, полученным Боголюбовым, и эквивалентное известным формулам Дебая при достаточно больших r .

§ 2. Уравнение, определяющее следующее приближение для функции $g_{ab}(q, q')$, т. е. $g_{ab}^{(1)}(q, q')$, записывается в форме:

$$\frac{\partial g_{ab}^{(1)}}{\partial q_1^\alpha} + \int \sum_c \frac{\partial \psi_{ac}}{\partial q_1^\alpha} g_{bc}^{(1)} n_c dq'' = - \frac{\partial \psi_{ab}}{\partial q_1^\alpha} g_{ab}^0 - \int \sum_c \frac{\partial \psi_{ac}}{\partial q_1^\alpha} g_{abc}^0 n_c dq'', \quad (2,1)$$

где $\psi(r) = \frac{1}{v k T} \Phi(r)$, а индекс $\alpha = 1, 2, 3$ нумерует декартовы координаты. Для получения приближенного решения нашей задачи положим

$$F_{abc} = F_{ab} F_{ac} F_{bc},$$

тогда

$$g_{abc}^0 = g_{ab}^0 g_{ac}^0 + g_{ab}^0 g_{bc}^0 + g_{ac}^0 g_{bc}^0 + g_{ab}^{(1)} + g_{ac}^{(1)} + g_{bc}^{(1)}.$$

Принимая во внимание условие электрической нейтральности системы и симметрию функции g_{ab} , получим уравнение

$$g_{ab}^{(1)} + 2 \int \sum_c \psi_{ac} g_{bc}^{(1)} n_c dq'' = f_{ab}, \quad (2,2)$$

где

$$f_{ab} = \frac{1}{2} g_{ab}^{02} - \sum_c \int g_{bc}^0 \left[\int_{-\infty}^{|q-q''|} \frac{d}{dr} \Phi_{ac}(r) \cdot g_{ac}^0(r) dr \right] n_c dq'' \quad (2,3)$$

известная функция.

Производя преобразование Фурье

$$g_{ab}^{(1)}(q, q') = \int e^{ivq} c_{ab}^{(1)}(v, q') dv,$$

$$\psi_{ab}(|q - q'|) = \frac{1}{4\pi} \int e^{ivq} J_{ab}(v) dv$$

и полагая

$$C_{ab}^{(1)}(v, q') = K_{ab}(v) e^{-ivq'},$$

мы приходим к системе алгебраических уравнений

$$K_{ab}(v) + 4\pi^2 \sum_c J_{ac} K_{bc} n_s = \tilde{f}_{ab}, \quad (2,4)$$

где $\tilde{f}_{ab}$ означает компоненту Фурье функции $f_{ab}(q, q')$. Решение этой системы может быть получено без особого труда.

Для случая симметрического электролита ($|e_i| = |e_k|$ для всех i и k) решение системы (2,4) выглядит особенно просто и для $g_{ab}(r)$ в новом приближении получается выражение:

$$g_{ab}(r) = g_{ab}^0(r) + \frac{v^2}{2} (g_{ab}^0(r))^2. \quad (2,5)$$

Для бинарной функции распределения F_{ab} в рассматриваемом приближении получаем окончательно

$$F_{ab} = 1 + v g_{ab}^0 + \frac{v^2}{2} g_{ab}^{02}, \quad (2,6)$$

где g_{ab}^0 определяется выражением (1,3).

Аналогичным образом, вообще говоря, могут быть получены и следующие приближения. В общем случае формула, аналогичная (2,6), может быть положена в основу теории, рассматривающей концентрированные растворы сильных электролитов. Для симметричного электролита нужно учесть следующее приближение. На основе изложенных соображений может быть вычислена свободная энергия раствора и определены активности.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
27 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.