Доклады Академии наук СССР
1974. Том 218, № 5

УДК 536.758

ФИЗИКА

Г. А. МАРТЫНОВ

СИСТЕМА ТОЧНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ УНАРНОЙ И БИНАРНОЙ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АНСАМБЛЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 28 XI 1973)

1. Как и в [1] будем исходить из уравнений Боголюбова для равновесных функций распределения $G_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}=G_{\alpha,\ldots,\gamma}(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_p)$ [2]

$$\nabla_1\{\theta\ln G_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}+U_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}\}+\int\limits_V\sum_{1\leqslant\delta\leqslant M}n_\delta\frac{G_{\alpha_1,\ldots,\delta_{p+1}}}{G_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}}\nabla_1\Phi_{\alpha_1\delta_{p+1}}d(p+1)=0, \tag{1}$$

где $\theta=kT$ — температура и $n_\alpha=N_\alpha/V$ — плотность ионов сорта α, $\alpha=1,\ldots,M$. В (1) энергия $U_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}$ комплекса p частиц сорта $\alpha,\ldots,\gamma$ равна

$$U_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}=U_{\alpha,\ldots,\gamma}(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_p)=U^{(S)}_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}+U^{(el)}_{\alpha_1,\ldots,\gamma_p}=\sum_{\substack{1\leqslant i\leqslant p\\ \varkappa=\alpha,\ldots,\gamma}}\Phi_{\varkappa_i}+\sum_{\substack{1\leqslant i<j\leqslant p\\ \varkappa,\beta=\alpha,\ldots,\gamma}}\Phi_{\varkappa_i\beta_j}, \tag{2}$$

где индекс S указывает на короткодействующий характер потенциала, а el — на его электростатическое происхождение.

Предположим, что электрод произвольной формы объема $V_0<\infty$ с диэлектрической проницаемостью ε_0 погружен в электролит (или плазму) объема $V=\infty$ с диэлектрической проницаемостью ε. Тогда энергия Φ_{α_i} иона сорта α, расположенного в точке $\mathbf{r}_i$, во внешнем поле электрода

$$\Phi_{\alpha_i}=\Phi^{(S)}_{\alpha_i}+\Phi^{(el)}_{\alpha_i}\qquad\Phi^{(el)}_{\alpha_i}=e_\alpha\Phi_i^{(\varepsilon)}+e_\alpha^2\Phi_i^{(\eta)}\ ; \tag{3}$$

здесь учтено, что электростатическая компонента внешнего поля $\Phi^{el}_{\alpha_i}$ распадается на энергию $e_\alpha\Phi_i^{(\eta)}$ взаимодействия иона α, несущего заряд e_α, с внешним зарядом, распределенным по поверхности электрода с плотностью $\eta(\mathbf{s})$ ($\mathbf{s}$ — значение $\mathbf{r}$ на поверхности s электрода), и на энергию сил изображения $e_\alpha^2\Phi_i^{(\varepsilon)}$, обусловленную различием диэлектрических проницаемостей ε и ε_0. Значения $\Phi_i^{(\eta)}$ определяются системой уравнений электростатики

$$\begin{gathered}\Delta_i\Phi_i^{(\eta)}=0\ \text{при}\ \mathbf{r}_i\in V,\qquad\Delta_i\tilde{\Phi}_i^{(\eta)}=0\ \text{при}\ \mathbf{r}_i\in V_0,\\ \tilde{\Phi}_i^{(\eta)}=\Phi_i^{(\eta)},\quad\varepsilon\frac{\partial\Phi_i^{(\eta)}}{\partial\mathbf{n}_i}-\varepsilon_0\frac{\partial\tilde{\Phi}_i^{(\eta)}}{\partial\mathbf{n}_i}=4\pi\eta_i\ \text{при}\ \mathbf{r}_i=\mathbf{s}_i,\\ \Phi_i^{(\eta)}=0\ \text{при}\ \mathbf{r}_i=\infty,\end{gathered} \tag{4}$$

где $\mathbf{n}_i$ — нормаль к s в точке $\mathbf{s}_i$.

Энергия парного взаимодействия $\Phi_{\alpha_i\beta_i}$ также распадается на две составляющие:

$$\Phi_{\alpha_i\beta_j}=\Phi^{(S)}_{\alpha_i\beta_j}+\Phi^{(el)}_{\alpha_i\beta_j}, \quad \Phi^{(el)}_{\alpha_i\beta_j}=e_\alpha e_\beta \Phi^{(e)}_{ij}, \tag{5}$$

где

$$\Delta_j\Phi^{(e)}_{ij}=-\frac{4\pi}{\varepsilon}\delta(r_{ij}) \text{ при } \mathbf{r}_i,\ \mathbf{r}_j\in V; \quad \Delta_j\tilde{\Phi}^{(e)}_{ij}=0 \text{ при } \mathbf{r}_i\in V, \quad \mathbf{r}_j\in V_0,$$

$$\Phi^{(e)}_{ij}=\tilde{\Phi}^{(e)}_{ij}, \ \varepsilon\frac{\partial\Phi^{(e)}_{ij}}{\partial n_j}=\varepsilon_0\frac{\partial\tilde{\Phi}^{(e)}_{ij}}{\partial n_j} \text{ при } \mathbf{r}_j=\mathbf{s}_j, \tag{6}$$

$$\Phi^{(e)}_{ij}=0 \text{ при } \mathbf{r}_j=\infty.$$

Зная $\Phi^{(e)}_{ij}$, можно по формуле

$$\Phi^{(\varepsilon)}_i=\frac{1}{2}\lim_{\mathbf{r}_j\to\mathbf{r}_i}\left\{\Phi^{(e)}_{ij}-\frac{1}{\varepsilon r_{ij}}\right\} \tag{7}$$

найти потенциал сил изображения $\Phi^{(\varepsilon)}_i$.

2. Перейдем в (1) от функций распределения $G_{\alpha,\ldots,\gamma}$ к коррелятивным функциям $\omega_{\alpha,\ldots,\gamma,\delta}$ с помощью соотношений

$$G_{\alpha,\ldots,\gamma,\delta}=\exp[-U^{(S)}_{\alpha,\ldots,\gamma,\delta}/\theta]\exp[W_{\alpha,\ldots,\gamma,\delta}],$$
$$W_{\alpha,\ldots,\gamma,\delta}=(\omega_\alpha+\omega_\beta+\ldots+\omega_\delta)+(\omega_{\alpha\beta}+\ldots+\omega_{\gamma\delta})+\ldots+\omega_{\alpha,\ldots,\gamma,\delta}. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (1), сокращая $\nabla_1 U^{(S)}_{\alpha,\ldots,\gamma}$ и устраняя путем вычитаний «лишние» $\nabla_1\omega_{\alpha,\ldots,\gamma}$, получим систему интегродифференциальных уравнений для $\omega_{\alpha,\ldots,\gamma}$, зависящую от

$$\varphi^{(\eta)}_{\alpha_i}=e_\alpha\Phi^{(\eta)}_i/\theta, \quad \varphi^{(\varepsilon)}_{\alpha_i}=e_\alpha^2\Phi^{(\varepsilon)}_i/\theta,$$
$$\gamma_{\alpha\beta}=1+f_{\alpha\beta}=\exp[-\Phi^{(S)}_{\alpha\beta}/\theta], \quad \varphi^{(e)}_{\alpha_i\beta_j}=e_\alpha e_\beta\Phi^{(e)}_{ij}/\theta. \tag{9}$$

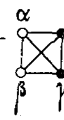
Следуя ([1]), введем в эту систему формальный малый параметр $\lambda=1$ с помощью замены n_α на n_α/λ и $f_{\alpha\beta}$ — на $\lambda f_{\alpha\beta}$. Кроме того, будем считать $\varphi^{(e)}_{\alpha\beta}$ (а значит, и $\varphi^{(\varepsilon)}_\alpha$) членами первого порядка по λ, а $\varphi^{(\eta)}_\alpha$ — нулевого порядка. Полагая затем $\omega_{\alpha,\ldots,\gamma}=\sum_k\lambda^k\omega^{(k)}_{\alpha,\ldots,\gamma}$ и приравнивая члены при одинаковых степенях λ, получим линейные интегродифференциальные уравнения для $\omega^{(k)}_{\alpha,\ldots,\gamma}$, которые затем в общем виде можно проинтегрировать по $\mathbf{r}_1$. Найденные таким образом интегральные уравнения в общем виде разрешаются относительно старших коррелятивных функций, что позволяет исключить их из уравнений для $\omega_\alpha^{(k)}$ и $\omega_{\alpha\beta}^{(k)}$. «Сворачивая» последние, придем к точной замкнутой системе уравнений для ω_α и $\omega_{\alpha\beta}$

$$\omega_\alpha + \left[\varphi_\alpha^{(\eta)} + \int\limits_V \sum_\beta n_\beta G_\beta \varphi_{\alpha\beta}^{(e)} d(2) \right] +$$

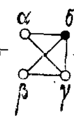
$$+\left[\varphi_\alpha^{(\varepsilon)} + \frac{1}{2}\int\limits_V \sum_\beta n_\beta G_\beta (\gamma_{\alpha\beta} e^{\omega\alpha\beta} - 1) \varphi_{\alpha\beta}^{(e)} d(2) \right] - \int\limits_V \sum_\beta n_\beta \varphi_\beta K_{\alpha\beta} d(2) = \text{const}. \tag{10$_1$}$$

$$\omega_{\alpha\beta} + \left[\varphi_\alpha^{(e)} + \int\limits_V \sum_\gamma n_\gamma G_\gamma (\gamma_{\beta\gamma} e^{\omega_{\beta\gamma}} - 1) \varphi_{\alpha\gamma}^{(e)} d(3) \right] -$$

$$- \int\limits_V \sum_\gamma n_\gamma G_\gamma (\gamma_{\beta\gamma} e^{\omega_{\beta\gamma}} - 1) K_{\alpha(\beta)} d(3) = 0, \tag{10$_2$}$$

$$K_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} - \left[\frac{1}{2}\omega_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{2}\omega_{\alpha\beta} e^{\omega_{\alpha\beta}} + 1 - e^{\omega_{\alpha\beta}}\right)\right] - \frac{1}{2\cdot 3!}$$ 

$$- \ldots, \tag{11$_1$}$$

$$K_{\alpha(\beta)\gamma} = f_{\alpha\gamma} + \left[\gamma_{\alpha\gamma}\left(e^{\omega_{\alpha\gamma}} - 1\right) - \omega_{\alpha\gamma}\right] + \frac{1}{2!}$$ 

$$+ \ldots \tag{11$_2$}$$

где ядра K имеют точно такой же вид, как и в случае систем незаряженных частиц (1). В (11) каждая линия диаграммы означает умножение на $g_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta} \exp(\omega_{\alpha\beta}) - 1$, черная точка — умножение на nG_{α_i} и интегрирование по $\mathbf{r}_i$. Кроме того, в (11$_1$) по индексам $\gamma, \delta, \ldots$, а в (11$_2$) — по $\delta, \ldots$ проводится суммирование.

3. Чтобы исключить из (10) слишком медленно убывающие на бесконечности функции $\varphi_\alpha^{(\eta)}$, $\varphi_\alpha^{(\varepsilon)}$ и $\varphi_{\alpha\beta}^{(e)}$, положим

$$\Psi_{\alpha_1}^{(\eta)} = e_\alpha \psi(\mathbf{r}_1)/\theta, \quad \Psi_{\alpha_1\beta_2}^{(e)} = e_\alpha \psi_\beta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/\theta,$$

где

$$\Delta_1 \psi(\mathbf{r}_1) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_\beta e_\beta n_\beta G_\beta(\mathbf{r}_1) \quad \text{при } \mathbf{r}_1 \in V,$$

$$\Delta_1 \Psi(\mathbf{r}_1) = 0 \text{ при } \mathbf{r}_1 \in V_0, \tag{12$_1$}$$

$$\psi_1 = \Psi_1, \quad \varepsilon\, \partial\psi_1/\partial\mathbf{n}_1 - \varepsilon_0\, \partial\Psi_1/\partial\mathbf{n}_1 = 4\pi\eta_1 \text{ при } \mathbf{r}_1 = \mathbf{s}_1;$$

$$\psi_1 = 0; \text{ при } \mathbf{r}_1 = \infty;$$

$$\Delta_2 \psi_\beta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\Big\{ e_\beta \delta(r_{12}) +$$

$$+ \sum_\gamma e_\gamma n_\gamma G_\gamma(\mathbf{r}_2) \gamma_{\beta\gamma}(\mathbf{r}_{12}) \exp[\omega_{\beta\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \Big\} \quad \text{при } \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \in V,$$

$$\Delta_2 \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad \text{при } \mathbf{r}_1 \in V,\ \mathbf{r}_2 \in V_0, \tag{12$_2$}$$

$$\psi_\beta = \Psi_\beta, \quad \varepsilon\, \partial\psi_\beta/\partial\mathbf{n}_2 = \varepsilon_0\, \partial\Psi_\beta/\partial\mathbf{n}_2 \quad \text{при } \mathbf{r}_2 = \mathbf{s}_2,\ \psi_\beta = 0, \text{ при } \mathbf{r}_2 = \infty.$$

Интегрируя уравнения для ψ и ψ_β по объему V, получим условия общей и локальной нейтральности системы

$$\oint_s \eta(\mathbf{s})\,ds + \int_V \sum_\beta e_\beta n_\beta G_\beta(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 0, \qquad (13_1)$$

$$e_\alpha + \int_V \sum_\beta e_\beta n_\beta G_\beta(\mathbf{r}_2)\{\gamma_{\alpha\beta}(r_{12})\exp[\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)]-1\}d\mathbf{r}_2 = 0. \qquad (13_2)$$

В пространственно однородном случае, когда $\eta=0$ и $G_\alpha=1$, (13_1) сводится к $\sum_\beta e_\beta n_\beta=0$, а (13_2) — к условию $e_\alpha+\int_V\sum_\beta e_\beta n_\beta G_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}=0$ равенства зарядов центрального иона e_α и его дебаевской атмосферы.

С помощью (4), (6), (12) и формул Грина легко показать, что

$$\Psi_\alpha^{(\eta)} = \varphi_\alpha^{(\eta)} + \int \sum n_\beta G_\beta \varphi_{\alpha\beta}^{(e)}\, d(2), \qquad (14_1)$$

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(e)} = \varphi_{\alpha\beta}^{(e)} + \int_V \sum_\gamma n_\gamma G_\gamma (\gamma_{\beta\gamma} e^{\omega_{\beta\gamma}} - 1)\varphi_{\alpha\gamma}^{(e)}\, d(3). \qquad (14_2)$$

Из (7) и (14_2) следует, что

$$\Psi_\alpha^{(\varepsilon)} = \varphi_\alpha^{(\varepsilon)} + \frac{1}{2}\int_V \sum_\beta n_\beta G_\beta (\gamma_{\alpha\beta} e^{\omega_{\alpha\beta}} - 1)\varphi_{\alpha\beta}^{(e)}\, d(2), \qquad (15)$$

где

$$\Psi_{\alpha_1}^{(\varepsilon)} = \frac{1}{2}\lim_{\mathbf{r}_2\to\mathbf{r}_1}\left\{\Psi_{\alpha\alpha}^{(e)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) - \frac{e_\alpha^2}{\varepsilon\theta r_{12}}\right\} \qquad (16)$$

Подставляя (14), (15) в (10), получим окончательно уравнения

$$\omega_\alpha + \Psi_\alpha^{(\eta)} + \Psi_\alpha^{(\varepsilon)} - \int_V \sum_\beta n_\beta G_\beta K_{\alpha\beta}\, d(2) = \mathrm{const}, \qquad (17_1)$$

$$\omega_{\alpha\beta} + \Psi_{\alpha\beta}^{(e)} - \int_V \sum_\gamma n_\gamma G_\gamma (\gamma_{\beta\gamma} e^{\omega_{\beta\gamma}} - 1) K_{\alpha(\beta)\gamma}\, d(3) = 0, \qquad (17_2)$$

вообще не содержащие расходящихся членов.

Автор чрезвычайно благодарен акад. И. М. Лифшицу за ценные дискуссии.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *Г. А. Мартынов*, ДАН, т. 218, № 4 (1974). [2] *Н. Н. Боголюбов*, Проблемы динамической теории в статистической физике, М.– Л., 1946.